INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Ecole Doctorale : Informatique –Automatique – Electrotechnique – Electronique – Mathématiques
Département de Formation Doctorale : Electrotechnique– Electronique

THESE

Présentée à

L'Institut National Polytechnique de Lorraine
En vue d'obtention du titre de

DOCTORAT de l'INPL

Spécialité : Génie Electrique

par
Idris SADLI

Ingénieur de l'université de Béjaia, Algérie

MODELISATION PAR IMPEDANCE D'UNE PILE A COMBUSTIBLE PEM POUR UTILISATION EN ELECTRONIQUE DE PUISSANCE

Directeurs de thèse

B. DAVAT
S. RAËL

Soutenue le 07 décembre 2006 devant la commission d'examen

Membres du Jury :

Président :	J-M. KAUFFMANN
Rapporteurs :	S. BACHA
	S. ASTIER
Examinateurs :	B. DAVAT
	S. RAËL

Ce travail a été effectué au sein du Groupe de Recherche en Electronique et Electrotechnique de Nancy, sous la direction de Monsieur le Professeur Bernard Davat que je tiens à remercier de m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche, c'est un grand honneur pour moi d'avoir travaillé à ses côtés. Je tiens à le remercier pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de cette thèse.

Je remercie chaleureusement M. Stéphane Raël, maître de conférence, HDR, à l'ENSEM, d'avoir co-encadré cette thèse, pour son enthousiasme et tous les précieux conseils qu'il m'a apportés.

J'exprime mes sincères remerciements à M. Jean-Marie Kauffmann, professeur à l'université de Franche-Comté, pour avoir accepté de juger ce travail et pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Je remercie M. Stéphan Astier, professeur à l'INPT, ainsi que M. Seddik Bacha, professeur à l'INPG, d'avoir accepté de rapporter sur ce travail.

Je remercie M. Stéphane Le Doz, ingénieur dans la société GDF, de m'avoir aidé à faire fonctionner la pile de Gaz de France.

Je remercie le Professeur Abderrezak Rezzoug, directeur du GREEN pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Merci à Phatiphat Thounthong qui m'a aidé à la réalisation des mesures avec le convertisseur.

Un grand merci pour Jean-phillipe Martin et Isabelle Schwenker pour leurs interventions sur la pile.

Merci à mes professeurs et à mes collègues qui m'ont accompagnés et aidés avec leurs savoir et leurs conseils dans mon parcours. Tout particulièrement à M. Farid Meibody Tabar, M. Serge Pierfédéricci et M. Rachid Ibtiouen.

Je voudrais aussi remercier :

- tous les docteurs et les futurs docteurs avec qui j'ai partagé un café, un repas, pendant toutes ces années dans une ambiance sympathique.

- l'ensemble du personnel du Laboratoire pour sa gentillesse et pour la gaîté de l'ambiance qui régnée.
- Je n'oublierais pas celles et ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à l'achèvement de ce travail.

Je voudrais remercier tout particulièrement mes parents ainsi que tous les membres de ma famille de leur soutien et leurs encouragements tout au long de mon cursus.

Sommaire

Introduction 5

Chapitre 1 9

Généralités et exemple de système PAC dans un site réel 9
1.1. Introduction 9
1.2. Généralités sur les piles à combustible 9
1.2.1. Réactions de base 9
1.2.1.1. Différents types de piles à combustible 11
1.2.1.2. Pile à membrane échangeuse de protons 12
1.2.1.3. Domaines d'applications des piles PEM 13
1.2.2. Architecture du stack PEM 14
1.2.2.1. Eléments de base d'une cellule élémentaire de pile PEM 14
1.2.2.1.1. Plaques bipolaires 14
1.2.2.1.2. Couches de diffusion 15
1.2.2.1.3. Assemblage Membrane - Electrodes 15
1.2.2.2. Aspect dimensionnement et construction d'un stack 15
1.2.3. Système pile à combustible PEM 16
1.2.3.1. Auxiliaires d'une pile à combustible PEM 16
1.2.3.2. Alimentation en combustible 17
1.3. Exemple de système pile à combustible en mode stationnaire 18
1.3.1. Caractéristiques techniques 19
1.3.2. Architecture générale du système 20
1.3.3. Cœur de pile 20
1.3.4. Production du combustible, hydrogène 21
1.3.5. Architecture électrique 23
1.3.5.1. Schéma électrique de l'installation 25
1.3.5.2. Schéma des convertisseurs statiques 26
1.3.6. Procédure de démarrage du système 30
1.3.7. Modes de fonctionnement 30
1.3.8. Evaluation des pertes 32
1.4. Conclusion 33

Chapitre 2 35

Modélisation par impédance d'une pile à combustible PEM 35
2.1. Généralités 35
2.2. Etat de l'art dans la littérature 36
2.2.1. Modélisation à l'échelle macroscopique 36
2.2.2. Modélisation à l'échelle microscopique 37
2.2.3. Modélisation par impédance 38
2.3. Tension aux bornes d'une pile à combustible PEM 38
2.3.1. Tension à vide, équation de Nernst 38
2.3.2. Tension en charge 41
2.4. Modélisation par impédance d'une pile à combustible PEM 48
2.4.1. Introduction 48
2.4.2. Principe de la spectroscopie d'impédance 49
2.4.2.1. Représentation graphique de l'impédance 51
2.4.2.2. Impédance d'un circuit électrique 53
2.4.2.2.1. Impédance équivalente d'éléments en série 53

Sommaire

2.4.2.2.2 Impédance équivalente d'éléments en parallèle 53
2.4.2.3. Impédance de composants électriques et électrochimiques 54
2.4.2.3.1 Elément résistif R 54
2.4.2.3.2. Elément capacitif C 54
2.4.2.3.3. Elément inductif L 55
2.4.2.3.4. Elément à phase constante (CPE) 55
2.4.2.4. Circuits élémentaires 56
2.4.2.4.1. Circuit RC série 56
2.4.2.4.2. Circuit RC parallèle 57
2.4.2.4.3. Circuit à R et CPE en parallèle 58
2.4.2.4.4. Impédance d'un circuit R-C parallèle-série 59
2.4.2.4.5. Circuit de type $((R_1+(R_2//C_2)//C_1)$ 60
2.4.2.4.6. Impédance d'un circuit $((R_1//C_1)+C_2)$ 60
2.4.3. Modèle d'impédance d'une pile PEM 61
2.4.4. Définition de l'impédance d'une pile à combustible 63
2.4.4.1. Condensateur de double couche 63
2.4.4.1.1. Modèle de Helmholtz 64
2.4.4.1.2. Modèle de Gouy et Chapman 65
2.4.4.1.3. Modèle de Stern 66
2.4.4.2. Impédance Faradique 67
2.4.4.2.1. Résistance de transfert de charges R_T 69
2.4.4.2.2. Impédances de concentration 70
2.4.4.2.3. Impédance de Warburg 73
2.4.4.2.4. Impédance de diffusion 73
2.4.4.3. Membrane 75
2.5. Schéma simplifié d'une pile à combustible 77
2.5.1. Comportement fréquentiel des modèles 78
2.5.1.1. Modèle simple 78
2.5.1.2. Modèle de Randles 79
2.5.2. Modélisation par des éléments discrets 82
2.5.2.1. Principe 82
2.5.2.2. Modèle à deux branches différentes 84
2.5.2.1. Modèle global avec des éléments discrets 89
2.5.2.2. Comportement fréquentiel du modèle global avec des éléments discrets 90
2.6. Conclusion 94

Chapitre 3 95

Validation expérimentale et applications 95
3.1. Dispositif expérimental (banc de tests du GREEN) 96
3.1.1. Gestion des gaz 96
3.1.2. Humidificateur 99
3.1.3. Circuit de refroidissement 100
3.1.4. Cœur de pile 100
3.1.5. Charge active 102
3.1.6. Schéma du système d'acquisition de mesures 102
3.2. Modélisation statique 103
3.2.1. Méthode de mesure et relevés expérimentaux 103
3.2.2. Identification des paramètres de l'expression analytique 103
3.2.2.1. Méthode d'identification 107

Sommaire

3.2.2.2. Identification des paramètres 110
3.2.3. Pile PEM 5 kW du projet EPACOP 114
3.3. Etablissement du modèle à deux branches 119
3.3.1. Impédance d'une cellule élémentaire 122
3.3.2. Impédance du stack complet et modélisation 123
3.3.3. Influence du courant sur les paramètres du modèle 125
3.3.4. Comparaison des valeurs des résistances 133
3.3.5. Influence de la température 136
3.3.6. Impédance de la pile à combustible RCU 5 kW 137
3.4. Réponse à des échelons de courant 142
3.4.1. Echelon de courant pour la pile ZSW de 500 W 144
3.4.2. Echelon de courant pour la pile de 5 kW 144
3.5. Association de pile à combustible et de convertisseur statique 146
3.5.1. Circuit de puissance 146
3.5.2. Modèle du convertisseur 150
3.5.3. Structure de la commande 151
3.5.4. Fonctionnement de l'ensemble 153
3.5.4.1. Régulation du courant 153
3.5.4.2. Régulation de la tension du bus continu 156
3.6. Surveillance en ligne de l'état d'humidification de la membrene 158
3.7. Conclusion 162

Conclusion générale 165

Bibliographie 167

Sommaire

Introduction

Les piles à combustible connaissent actuellement un regain d'intérêt tant sur le plan industriel qu'en recherche. Des industriels de différents secteurs (électronique, automobile, chauffage…) investissent dans le développement de cette technologie à faibles émissions de gaz nocifs et à faibles nuisances sonores.

Le principe de base d'une pile à combustible a été inventé en 1839 par Sir William Grove. C'est le principe inverse de l'électrolyse : l'hydrogène se combine avec de l'oxygène pour produire de l'eau et entre temps de l'électricité et de la chaleur. La pile à combustible a mis du temps à atteindre sa place dans la recherche et la technologie en raison de problèmes liés aux matériaux et aux techniques de production disponibles. C'est pourquoi son développement fut éclipsé par celui des machines thermiques, comme les moteurs à combustion, et celui des turboalternateurs. Aujourd'hui, grâce à des investissements importants dans différents secteurs tels que l'industrie automobile et la cogénération, et ainsi que les progrès réalisés dans le domaine de la technologie des matériaux, de nouvelles perspectives apparaissent pour la production d'énergie électrique propre grâce à ce moyen.

Pour une utilisation meilleure et plus efficace de la pile à combustible, une connaissance détaillée du fonctionnement est nécessaire. L'utilisation de ce dispositif est particulièrement compliquée, car on a un grand nombre de paramètres à contrôler en même temps (les flux des gaz, la température de fonctionnement et l'humidification des membranes…). L'influence de tous les paramètres intérieurs et extérieurs de la pile, rend la modélisation complexe. Une modélisation de la pile dépend en général de l'objectif visé. Dans le présent travail, le modèle obtenu doit permettre d'analyser le comportement de la pile dans un environnement d'électronique de puissance.

Dans la plupart des applications des piles à combustible, le traitement de l'énergie délivrée est effectué par des convertisseurs statiques. L'intégration d'une pile à

combustible dans un ensemble convertisseur statique - charge électrique nécessite la connaissance d'un modèle de générateur ; le plus simple étant constitué d'une source de tension en série avec une impédance électrique. La connaissance de cette impédance permet ensuite l'étude de l'ensemble du système tant du point de vue des formes d'ondes que des réponses en régime transitoire.

En ce qui concerne notre travail, on s'intéresse à une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEM). Cette dernière est considérée actuellement comme étant la mieux adaptée pour le secteur d'automobile. Ses points forts sont une dynamique relativement rapide comparée à d'autres types de piles et une température de fonctionnement basse de 40 à 100°C ce qui facilite son intégration dans un véhicule sans isolation thermique spécifique.

Dans son principe, une pile à combustible est un dispositif électrochimique non linéaire. La méthode de mesure d'impédance de tels dispositifs est classique et connue sous le nom ''spectroscopie d'impédance''. Celle-ci consiste à superposer un signal sinusoïdal autour d'une valeur continue et à analyser le signal de réponse. Elle permet d'identifier différents paramètres qui ne sont pas accessibles lors de mesures directes en courant continu.

Dans un premier temps, après avoir brièvement rappelé le principe des piles à combustible à membrane échangeuse de protons, nous présentons un exemple d'application de pile PEM. Cette dernière fonctionne en mode cogénération (production simultanée de l'électricité et de la chaleur pour alimentation domestique). Une description générale des différents organes constituant cette installation et une présentation de différents schémas de principe du système avec leurs modes de gestion d'énergie sont l'objet du premier chapitre.

Dans un deuxième temps, un modèle d'impédance d'une pile à combustible PEM est établi. Pour ce type de pile, la réaction électrochimique est une réaction redox. En se basant sur un modèle électrochimique, nous montrons que l'impédance électrochimique nommée de diffusion convection, associée à ce type de réaction, s'apparente à une ligne de transmission à constantes réparties de type RC. La discrétisation de cette ligne en un nombre fini d'éléments permet d'établir un modèle de type circuit électrique.

Ce modèle ne contient que des éléments discrets tel que résistances et capacités, son utilisation est très simple dans les logiciels de simulation en électronique de puissance tel que le Saber ou Matlab.

Dans un troisième temps, nous procédons à une validation expérimentale du modèle. Le modèle proposé est comparé à des relevés expérimentaux de réponses en fréquence et à des échelons de courant réalisé sur une pile à combustible PEM de 500 W pour différentes conditions de fonctionnement en courant et en température. Il peut être aisément utilisé dans des modélisations en électronique de puissance ou lors de l'analyse de la stabilité de systèmes avec les critères d'impédance.

Introduction

Chapitre 1

Généralités et exemple de système PAC dans un site réel

1.1. Introduction

Dans ce chapitre, à partir de travaux publiés au cours de ces dernières années [Kor96, Oll99, Lar00], nous rappelons brièvement le principe des différents types de pile à combustible et leurs principales caractéristiques avant de détailler le principe de la pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEM).

Ensuite, nous présentons l'architecture d'un exemple de système à pile à combustible : la pile RCU 4500 du projet EPACOP (Expérimentation de Pile à Combustible de petite taille sur sites Opérationnels) Ademe – Gaz de France destiné à étudier des piles à combustibles sur site et en conditions réelles de fonctionnement, et dont l'un des cinq exemplaires a été installé sur le site de l'INPL à Nancy. Quelques résultats expérimentaux illustrent ensuite le fonctionnement de ce dispositif.

1.2. Généralités sur les piles à combustible

1.2.1. Réactions de base

La pile à combustible est un convertisseur électrochimique qui permet de transformer l'énergie chimique d'un gaz ou d'un liquide combustible en énergie électrique. Le combustible utilisé dans la plupart des piles à combustible est l'hydrogène. Le méthanol peut aussi être utilisé directement dans certaines piles à

combustible [Lar00, Han04].

Dans les piles à hydrogène, la conversion d'énergie chimique en énergie électrique, avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur, est réalisée par une réaction chimique de type redox. L'hydrogène se combine avec l'oxygène pour former de l'eau selon la relation globale suivante :

$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \qquad (1.1)$$

Le principe de base de la technologie de la pile à combustible repose sur la séparation de la demi réaction d'oxydation de l'hydrogène de celle de réduction de l'oxygène. Pour cela, la cellule de base d'une pile à combustible est constituée de deux électrodes (anode, cathode) séparées par un électrolyte.

Selon le type d'électrolyte acide ou basique (alcalin), la réaction chimique conduisant à la production d'électricité et de chaleur diffère.

Dans un électrolyte acide, ce sont les ions positifs (protons) qui se déplacent de l'anode à la cathode (figure 1.1). L'eau est produite à la cathode.

Par contre, dans un électrolyte basique (alcalin), ce sont les ions négatifs qui se déplacent de la cathode à l'anode (figure 1.2). L'eau est produite à l'anode, mais de l'eau est aussi nécessaire à la cathode pour créer les ions.

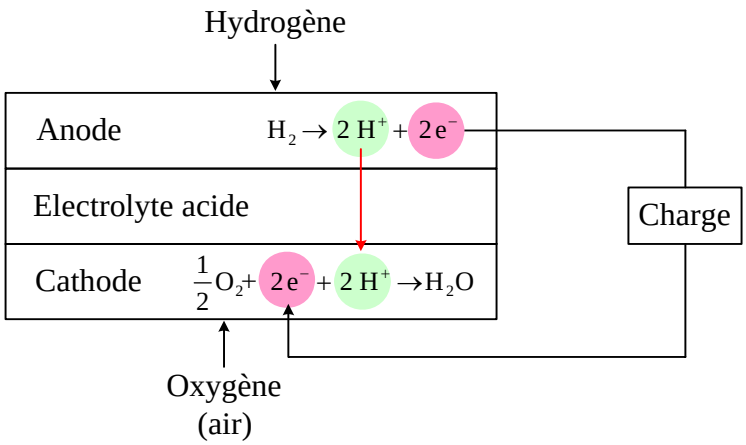

Figure 1.1 : Réactions de base dans une pile à combustible à électrolyte acide.

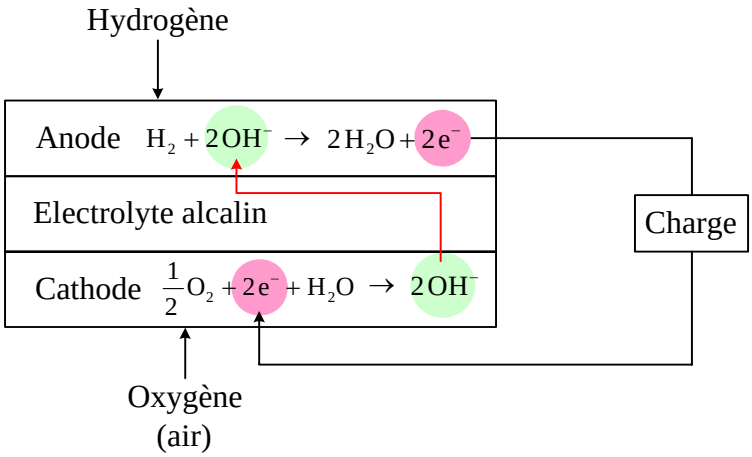

Figure 1.2 : Réactions de base dans une pile à combustible à électrolyte basique.

1.2.1.1. Différents types de piles à combustible

C'est l'électrolyte utilisé qui différencie les piles à combustible et qui donne leur nom aux grandes familles de piles. La température de fonctionnement est aussi un facteur de différenciation et l'on parle de piles à combustible basse température ou haute température. En pratique plus la température de fonctionnement est basse, plus le système est simple à utiliser. Mais en contrepartie plus les catalyseurs sont onéreux et plus le carburant doit être riche en hydrogène.

Les principaux types de pile à combustible sont les suivants [Kor96, Oll99] :

- pile alcaline AFC (en Anglais *Alkaline fuel Cell*) ;
- pile à membrane échangeuse de protons PEMFC (en Anglais *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) ;
- pile à méthanol direct DMFC (en Anglais *Direct Methanol Fuel Cell*) ;
- pile à acide phosphorique PAFC (en Anglais *Phosphoric Acid Fuel Cell*) ;
- pile à carbonate fondu MCFC (en Anglais *Molten carbonate Fuel Cell*) ;
- pile à électrolyte solide SOFC (en Anglais *Solid Oxid Fuel Cell*).

Les principales caractéristiques et propriétés de ces différentes piles sont rappelées dans le tableau 1.1.

	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC	DMFC
Electrolyte	polymère conducteur de protons	solution alcaline	acide phosphorique	carbonate fondu	céramique	polymère conducteur de protons
Catalyseur	platine	platine	platine	nickel et l'oxyde de nickel	cermet nickel-zircone	platine
Charge mobile	H^+	OH^-	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}	H^+
Température de fonctionnement en (°C)	40 - 90	65 - 220	205	650	600 - 1000	50 - 130
Rendement électrique pile en (%)	35 - 40	60 - 70	50	65	45 - 65	20 - 30
Champs d'applications	automobile, cogénération	applications spatiales	cogénération	cogénération	cogénération	applications mobiles

Tableau 1.1 : Différents types de piles à combustible [Lar00, Fau01, Han04].

1.2.1.2. Pile à membrane échangeuse de protons

La pile à membrane échangeuse de protons contient comme électrolyte acide une membrane (figure 1.3). A l'anode, l'hydrogène se décompose en électrons et en protons. La membrane, qui est imperméable aux gaz, ne laisse passer que les protons. Les électrons sont conduits de l'anode à la cathode par un circuit extérieur à travers une charge électrique. A la cathode, l'oxygène se combine avec les protons et les électrons pour produire de l'eau.

La réaction globale (équation 1.1) peut se décomposer dans ce cas en deux demi réactions qui se déroulent respectivement à l'anode et à la cathode :

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \qquad (1.2)$$

et :

$$2H^+ + 2e^- + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \qquad (1.3)$$

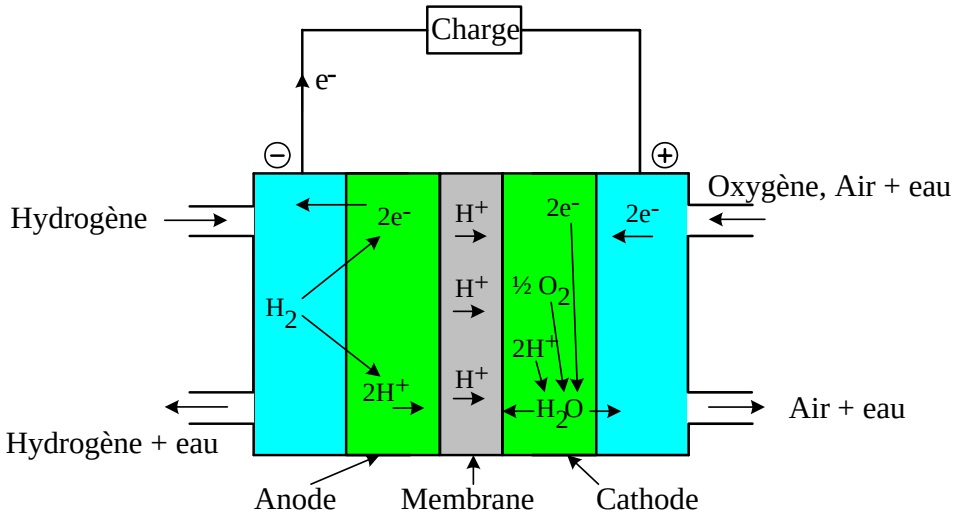

Figure 1.3 : Schéma de principe d'une pile à combustible PEM.

1.2.1.3. Domaines d'applications des piles PEM

La pile PEM fonctionne à basse température et est donc simple à utiliser. Cette basse température et l'utilisation d'un électrolyte solide ne posent pas de problèmes de fabrication (dilatation de parties du système, corrosion…). Elle a donc attiré l'attention des industriels dans différents secteurs où ces propriétés sont un atout important (applications portables, transport automobile, petites cogénérations…) [Fau01, Cha00].

Pour les applications portables la pile PEM alimentée en hydrogène pur est destinée à remplacer les batteries afin de donner une autonomie supérieure et un rechargement instantané par remplacement du réservoir de carburant.

Dans le domaine des transports, la pile PEM présente l'avantage de n'émettre aucun polluant au niveau du véhicule si elle utilise de l'hydrogène pur et peut aider au développement des véhicules hybrides.

Les applications stationnaires sont aussi concernées par les piles PEM. Essentiellement en petite et moyenne puissance où la basse température de fonctionnement et les possibilités de fonctionner en régime variable sont des avantages. Elles sont alors généralement alimentées en gaz naturel, l'hydrogène étant produit par reformage.

1.2.2. Architecture du stack PEM

La tension théorique à vide d'une cellule élémentaire de pile à combustible idéale est de 1,23V aux conditions standard [Lar00]. Dans une pile à combustible réelle, la tension mesurée à vide est de l'ordre de 1 V. Celle-ci est de l'ordre de 0,5 à 0,7 V à pleine charge. Pour obtenir une tension élevée, il est donc nécessaire de mettre en série plusieurs cellules en formant un stack. Aujourd'hui on rencontre des stacks comportant jusqu'à 100 à 120 cellules et donc des tensions nominales comprises entre 60 et 80 V. Le courant débité est directement lié à la surface active des cellules et est aujourd'hui de l'ordre de 0,5 $A.cm^{-2}$.

1.2.2.1. Eléments de base d'une cellule élémentaire de pile PEM

La cellule de base d'une pile à combustible est constituée d'un empilement de deux électrodes poreuses séparées par un électrolyte solide. De chaque coté de l'électrode, on trouve deux couches de diffusion et deux plaques bipolaires.

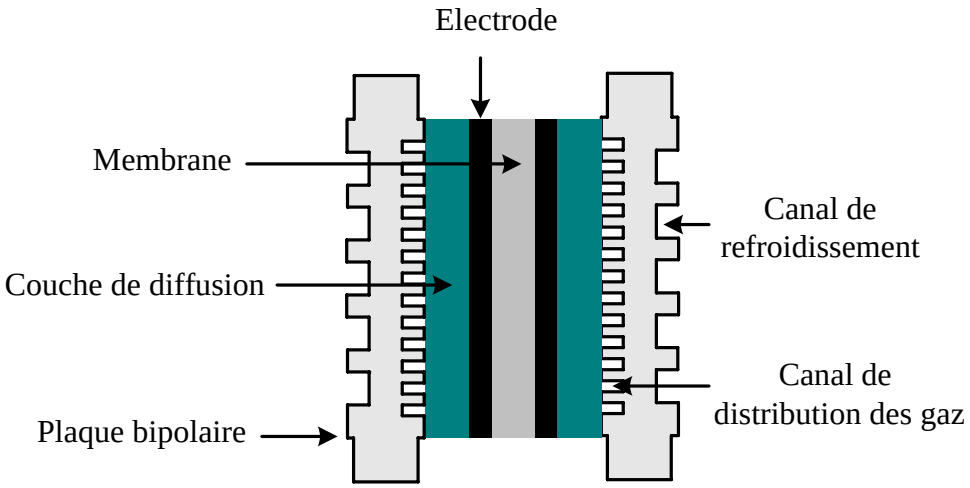

Figure 1.4 : Elément de base d'une cellule de pile à combustible PEM.

1.2.2.1.1. Plaques bipolaires

La tâche principale des plaques bipolaires est d'assurer l'arrivée des gaz à la surface de la couche de diffusion. Elles sont à base de graphite [Lar00, Han04] et contiennent des canaux qui permettent le passage des gaz le long de la surface. Sur le dos de chaque plaque, on trouve généralement des canaux conçus pour transporter le liquide de refroidissement du système (figure 1.4). L'architecture des canaux et des

circuits de refroidissement fait encore l'objet de nombreuses études [Hei04, Cun05, Bar05]. Les plaques bipolaires servent aussi à collecter le courant et à assurer la mise en série électrique des cellules.

1.2.2.1.2. Couches de diffusion

Les couches de diffusion assurent une bonne distribution des gaz sur toute la surface de réaction, qui est la surface active de l'électrode. Elles doivent avoir une bonne résistance mécanique à la température et à la présence d'eau.

1.2.2.1.3. Assemblage Membrane - Electrodes

Les électrodes sont à base d'un matériau carboné sur lequel sont déposés des grains de platine jouant le rôle de catalyseur. Leur épaisseur est de l'ordre de quelques dizaines de micromètres. Le processus de réalisation conduit à les déposer sur la membrane où elles s'imbriquent fortement. Une fois ce processus réalisé, l'ensemble constitue ce que l'on appelle l'Assemblage Membrane – Electrodes (en Anglais MEA, *Membrane Electrode Assembly*).

Les travaux actuels portent sur :

- la réduction de la quantité de platine qui est un matériau onéreux ;
- la réduction de l'épaisseur de la membrane qui en s'opposant à la circulation des ions intervient pour une part non négligeable dans la résistance interne du système ;
- la recherche de matériaux de membrane pouvant fonctionner à des températures supérieures aux 40 – 90 degrés actuels.

1.2.2.2. Aspect dimensionnement et construction d'un stack

L'empilement des cellules constitue le stack. Pour de nombreuses applications, on a intérêt à empiler un nombre important de cellules afin d'obtenir la tension désirée (figure 1.5). Cette tension variable en fonction de la charge devra souvent être relevée par un convertisseur statique pour atteindre la tension du bus continu du système où est placée la pile à combustible.

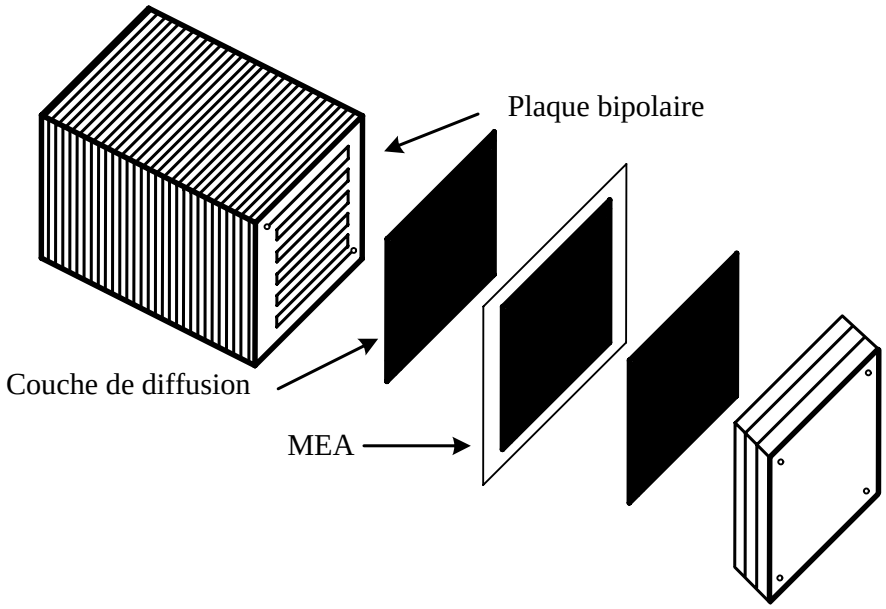

Figure 1.5 : Principe de constitution d'un stack PEM.

1.2.3. Système pile à combustible PEM

Un stack de pile à combustible nécessite pour son fonctionnement l'ajout de plusieurs appareils auxiliaires destinés à l'alimentation et au conditionnement des gaz, à la gestion de l'humidification de la membrane et au contrôle de la température de fonctionnement du système [Fre01, Büc97, Atk04].

1.2.3.1. Auxiliaires d'une pile à combustible PEM

Les auxiliaires d'une pile à combustible PEM sont les différents appareils qui entourent le stack (figure 1.6). On rencontre généralement :

- un compresseur ou une turbine qui alimente le circuit cathodique en air ;
- un système d'alimentation en hydrogène qui selon que l'hydrogène est fabriqué sur place ou non, comprend dans le premier cas un système de reformage et dans le deuxième cas des réservoirs sous pression et un ou des détendeurs assurant le réglage de la pression de l'hydrogène à celle de fonctionnement de la pile ;
- un ou deux humidificateurs selon qu'un ou deux des gaz d'alimentation sont humidifiés afin de permettre un bon fonctionnement des membranes ;

- différents accessoires destinés à la distribution des gaz (électrovannes, tuyauteries…) ;
- un circuit de refroidissement qui permet la régulation de la température de fonctionnement de la pile (circuit de refroidissement et de chauffage pour le démarrage, capteurs thermiques…) ;
- un convertisseur statique qui permet la gestion de l'énergie délivrée par la PAC ;
- un élément de contrôle assurant la gestion des flux de gaz en fonction du courant demandé et la sécurité du système.

La présence de ces appareils qui consomment une partie de l'énergie produite par la pile à combustible dégrade le rendement du système. Leur conception est donc souvent un élément clé dans le développement d'un système pile à combustible.

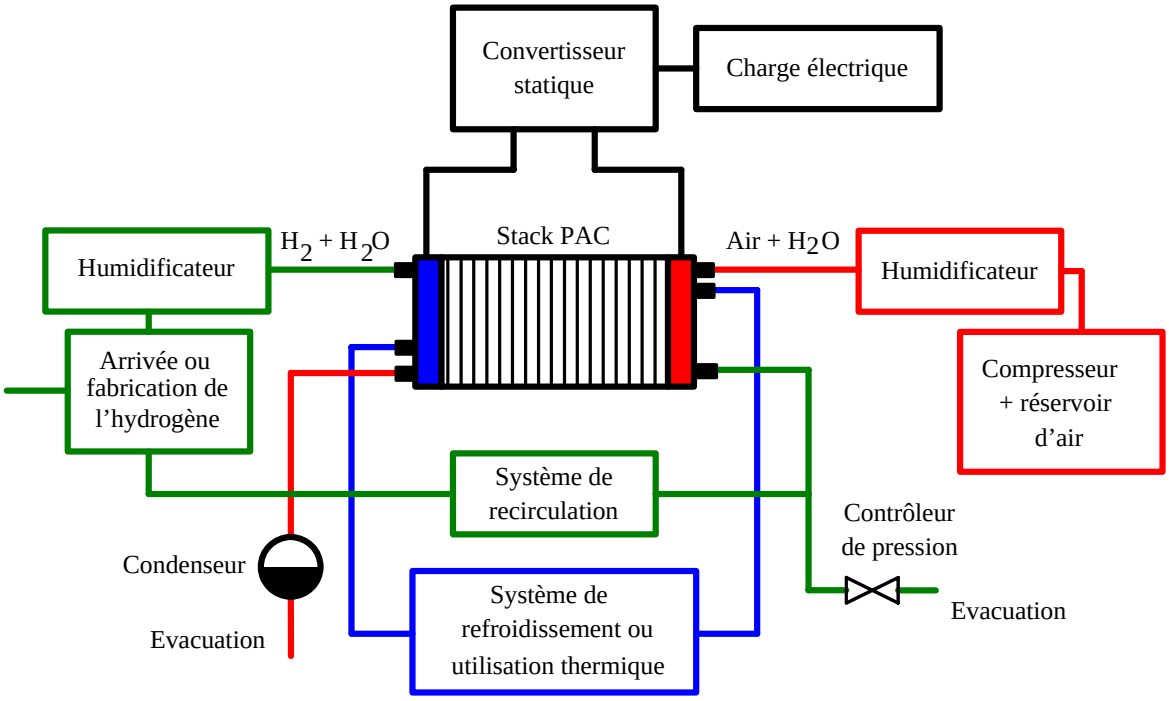

Figure 1.6 : Schéma synoptique d'un système à pile à combustible avec ses principaux auxiliaires.

1.2.3.2. Alimentation en combustible

Si la pile à combustible est souvent présentée comme un générateur de courant (et de chaleur) non polluant c'est oublier le procédé de production de l'hydrogène,

élément certes le plus répandu dans l'univers mais n'existant pas naturellement sur Terre sous forme gazeuse.

On peut imaginer de l'utiliser sous forme d'hydrogène pur stocké en bouteilles haute pression ou dans des hydrures métalliques [Maz05, Lee00, Los02]. On renvoie alors le problème de pollution au lieu de production. On peut aussi le fabriquer sur place par un procédé de reformage. Le mode de production retenu de l'hydrogène dépend beaucoup du type d'application.

Pour les applications portables, en dehors des piles à méthanol direct, il n'est pas envisageable d'utiliser un reformeur (encombrement, difficulté de miniaturisation…).

1.3. Exemple de système pile à combustible en mode stationnaire

Le projet EPACOP (Expérimentation de Pile à Combustible de petite taille sur sites Opérationnels), mené par Gaz de France (GDF), a eu pour but de tester le comportement de systèmes pile à combustible en application réelle en mode de fonctionnement stationnaire (cogénération). Pour cela, GDF a installé cinq piles à combustible dans différentes villes de France : Limoges, Dunkerque, Sophia-Antipolis et Nancy (figure 1.7). L'objectif de ces expérimentations était d'étudier le comportement et les performances de piles dans un environnement réel. Cela a permis également d'obtenir une base de données comportementale sous différentes conditions, d'étudier les réponses aux variations aléatoires des appels de charge électrique et d'analyser la sensibilité de ces systèmes aux changements climatiques. Les résultats ont été exploités pour des modélisations et optimisations de systèmes pile à combustible complets.

L'unité de pile à combustible RCU-4500, installée à l'Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL) à Nancy est représentée sur la figure 1.7. Cette dernière est un générateur d'électricité complet qui est destiné à alimenter un bâtiment de l'INPL en électricité et en eau chaude. L'unité est alimentée en gaz naturel et est raccordée aux départs d'eau chaude et d'électricité.



Figure 1.7 : Unité de Pile à combustible RCU-4500 installée à Nancy.

1.3.1. Caractéristiques techniques

La puissance nominale fournie par le système est de 4 kW en régime permanent. Pour des régimes transitoires, le système est équipé d'un dispositif de stockage d'énergie électrique constitué d'un bloc de batteries de 12V (15 batteries). Ces dernières sont capables de fournir 10 kW pendant 15 minutes et jusqu'à 30 kilowatts pendant quelques dizaines de secondes. Les caractéristiques principales de l'unité sont citées sur le tableau 1.2.

Dimensions	1,42 m (hauteur), 1,60 m (longueur), 1,14 m (largeur)
Masse estimée	1365 kg
Combustible	Gaz naturel
Puissance électrique nette	4 kW (10 kW sur 15 minutes)
Tension électrique de sortie	220 V
Puissance thermique nette	5 à 5,6 kW (à puissance électrique nominale)
Température d'eau chaude	60°C
Rendement électrique	18%
Rendement global	40%

Tableau 1.2 : Caractéristiques du module RCU-4500.

1.3.2. Architecture générale du système

Le schéma synoptique le plus simple du système est représenté sur la figure 1.8. Le gaz naturel arrive à l'unité de reformage pour être converti en hydrogène. Ce dernier est fourni à l'anode du cœur de PAC. L'énergie électrique produite est gérée par des convertisseurs statiques. L'énergie thermique produite permet l'alimentation en eau chaude via un échangeur.

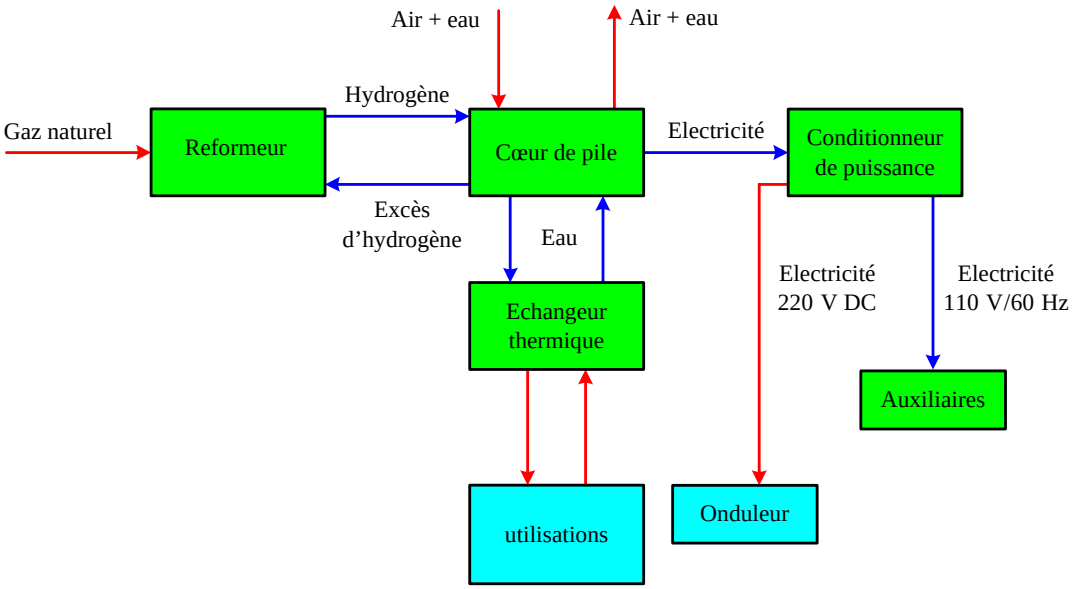

Figure 1.8 : Schéma de principe général du système.

1.3.3. Cœur de pile

Le cœur de pile utilisé dans ce système est de type PEM. Le stack contient 120 cellules avec une surface active de 210 cm². Le stack est placé de façon verticale (figure 1.9). Le coté haut correspond à l'anode. Dans ce cas l'hydrogène a un trajet dirigé du haut vers le bas dans le sens inverse de l'air. Vu la longueur du stack, cette technique d'emplacement utilisée par le constructeur semble adéquate pour éviter tout risque de déformation avec le temps. Mais, en terme d'humidification elle pose un problème : les cellules du bas risquent d'être inondées et celles du haut asséchées.

La figure 1.10 représente les caractéristiques stationnaires mesurées pour la tension et la puissance électrique du stack en fonction du courant débité. Les auxiliaires sont alimentés indépendamment par le réseau électrique. Selon les mesures, on voit bien que le stack peut fournir une puissance supérieure à la

puissance nominale du système complet. La puissance nominale donnée dans le tableau 1.2 correspond en fait à la puissance utile, une partie de la puissance produite par la pile servant à alimenter les auxiliaires.



Figure 1.9 : Emplacement vertical du stack (pile HPOWER, Gaz de France).

1.3.4. Production du combustible, hydrogène

Dans cette installation, l'hydrogène est produit sur place par reformage du gaz naturel. Le gaz naturel est constitué d'une grande partie de méthane et il contient aussi du CO_2 et du soufre. Ce dernier doit être d'abord éliminé par un système de désulfuration. L'opération de reformage se fait en deux étapes principales, la première créant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone (CO) :

$$CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO \qquad (1.4)$$

la deuxième de l'hydrogène et du CO_2. La deuxième réaction a pour but de supprimer le monoxyde de carbone qui se comporte comme un poison pour les catalyseurs [Til96, Qi02, Ada05] :

$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2 \qquad (1.5)$$

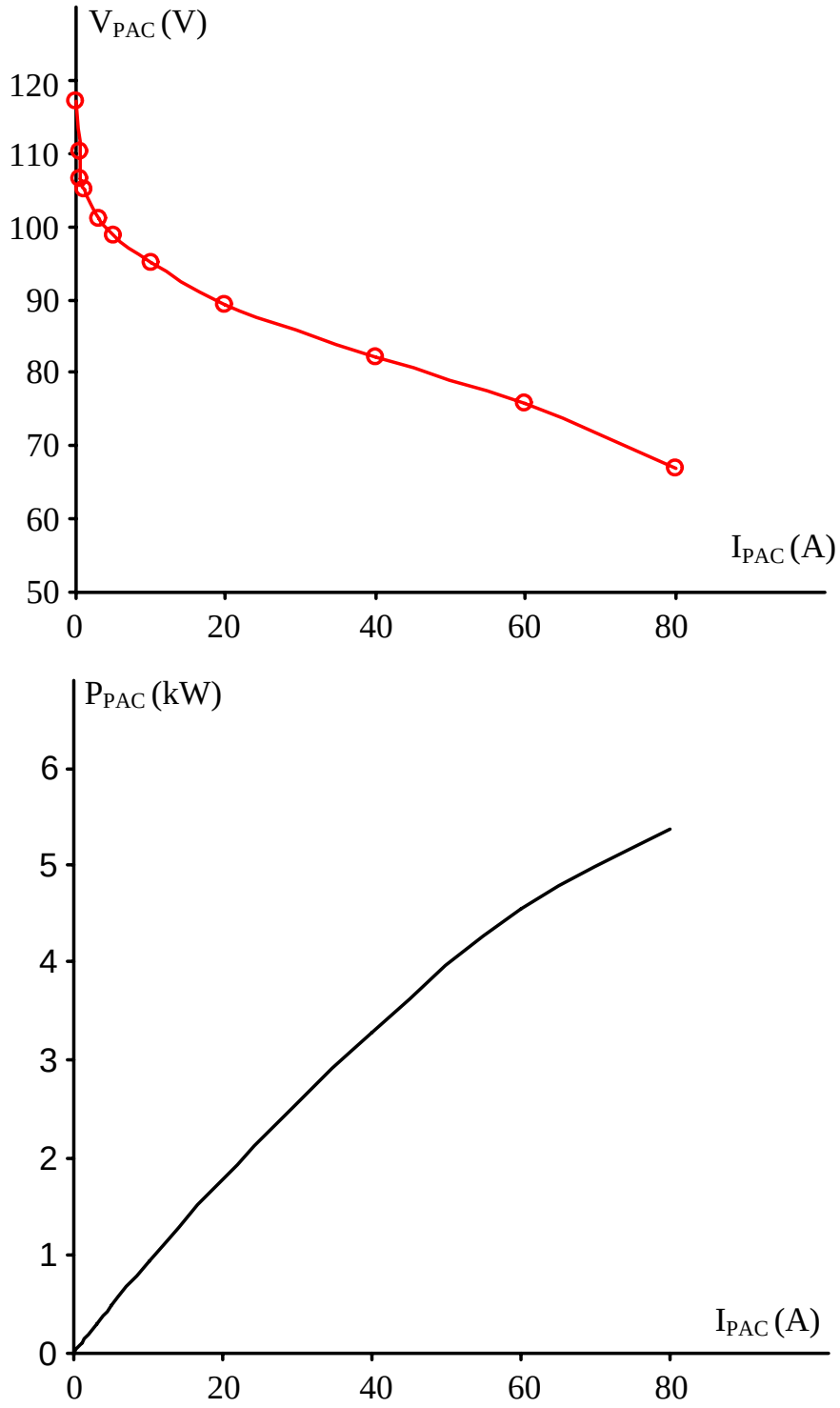

Figure 1.10 : Caractéristiques statiques de la tension (en haut) et de la puissance débitée (en bas) en fonction du courant du stack (température du stack 64° C).

De manière très simplifiée, on peut voir sur la figure 1.11 les différentes parties du système de reformage.

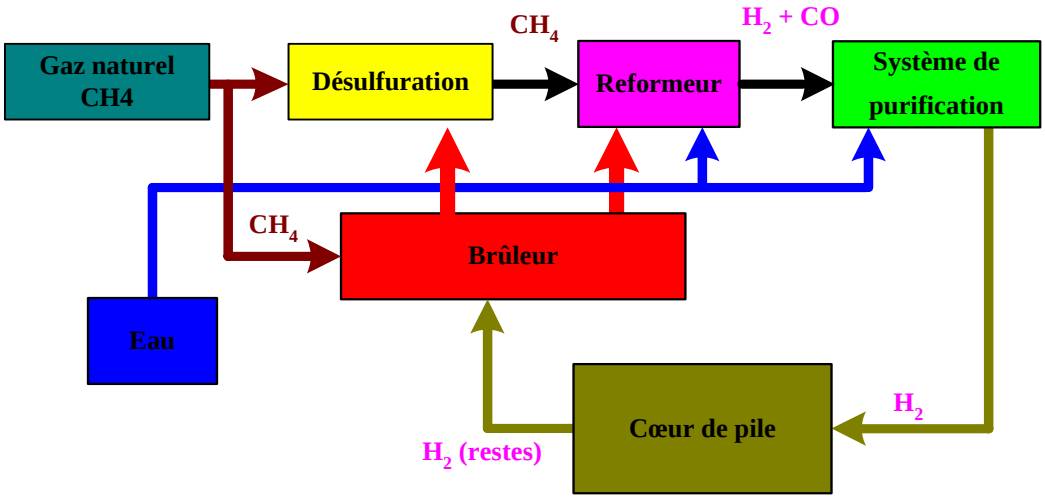

Figure 1.11 : Schéma simplifié du système de reformage.

1.3.5. Architecture électrique

Les divers appareils électriques entourant la pile à combustible ont plusieurs objectifs :

- connecter la pile à l'étage du bus continu via un convertisseur statique continu-continu (DC-DC) ;
- connecter une batterie de stockage sur le bus continu. Cette batterie n'est pas une batterie de démarrage mais doit permettre au système d'assumer des surcharges de façon transitoire ;
- créer à partir d'un convertisseur continu-alternatif (DC-AC) un réseau de 60 Hz – 120V destiné à alimenter les auxiliaires de la pile à combustible (pompe, ventilateur…) ;
- connecter le bus continu à la charge et au réseau à travers un dispositif appelé le SMD.

Le schéma explicitant ces connexions est donné sur la figure 1.12. Le SMD correspond au dispositif de connexion entre le bus continu, le réseau et la charge. Le terme SMD vient de Single Phase Solar Mains Diesel Inverter System. Il définit un ensemble onduleur – transformateur – commande, capable de gérer différentes

sources d'énergie connectées à un bus continu, à un réseau alternatif et à une charge alternative.

Tous les éléments sont interconnectés et l'énergie délivrée par la pile arrive sur le bus continu où sont connectés les différents éléments du système. Les flèches sur cette figure, indiquent le sens des transferts d'énergie. Ceux-ci ne sont bidirectionnels qu'au niveau des batteries et du SMD.

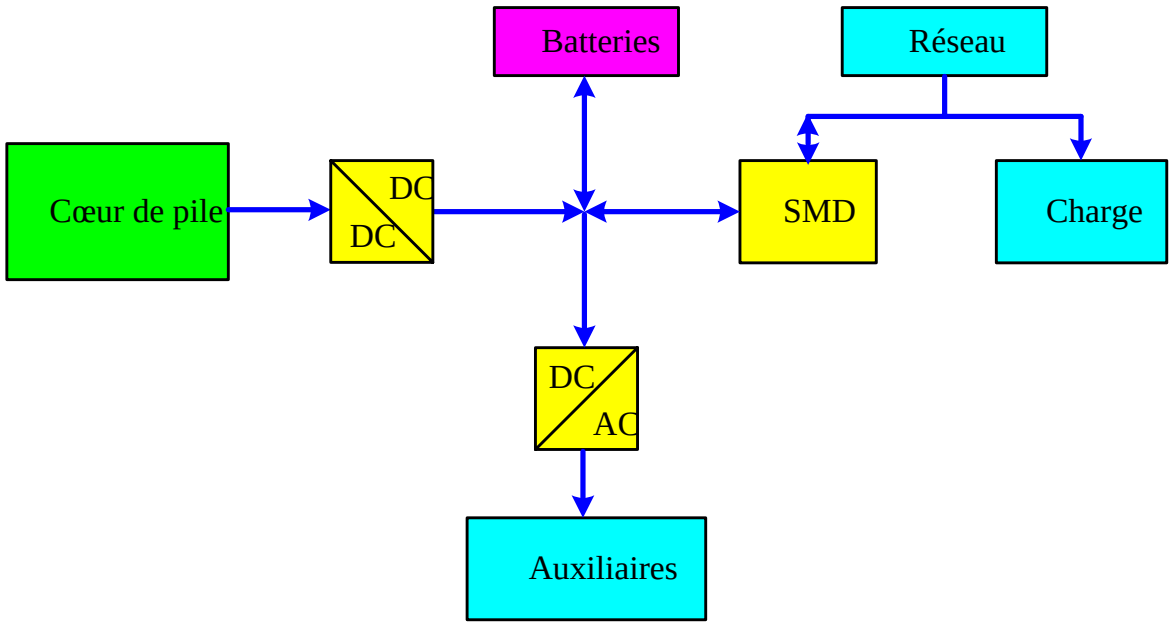

Figure 1.12 : Schéma de principe. Connexion des différents éléments.

Pour cette application, le SMD doit permettre de recharger les batteries à partir du réseau ou de connecter le bus continu à la charge. A priori, il ne permet pas de réinjecter de l'énergie sur le réseau. Cette impossibilité doit être imposée par la commande car rien n'empêche, à partir du moment où le réseau et le SMD sont connectés en parallèle sur la charge, de réinjecter un surplus d'énergie sur le réseau.

On déduit de ce schéma la relation générale reliant les puissances délivrées par chacun des éléments :

$$P_{pile} + P_{batteries} + P_{réseau} = P_{pertes} + P_{auxiliaires} + P_{charge} \qquad (1.6)$$

Dans cette expression, on a mis à gauche du signe égal les fournisseurs potentiels d'énergie et à droite les consommateurs. Le terme P_{pertes} correspond aux pertes dans les convertisseurs DC-DC et dans le SMD. Les pertes dans l'onduleur,

créant le système de tension auxiliaire à 60 Hz, sont prises en compte avec la consommation des auxiliaires. Si la puissance P_{pile} délivrée par la pile à combustible est toujours positive (ou nulle), la puissance $P_{batteries}$ délivrée par les batteries peut être négative lors de la recharge de celle-ci.

1.3.5.1. Schéma électrique de l'installation

Un schéma plus détaillé du système est représenté sur la figure 1.13, où apparaissent les deux interrupteurs K_1 et K_2 internes au SMD qui permettent d'isoler le système RCU 4500 de la charge et du réseau.

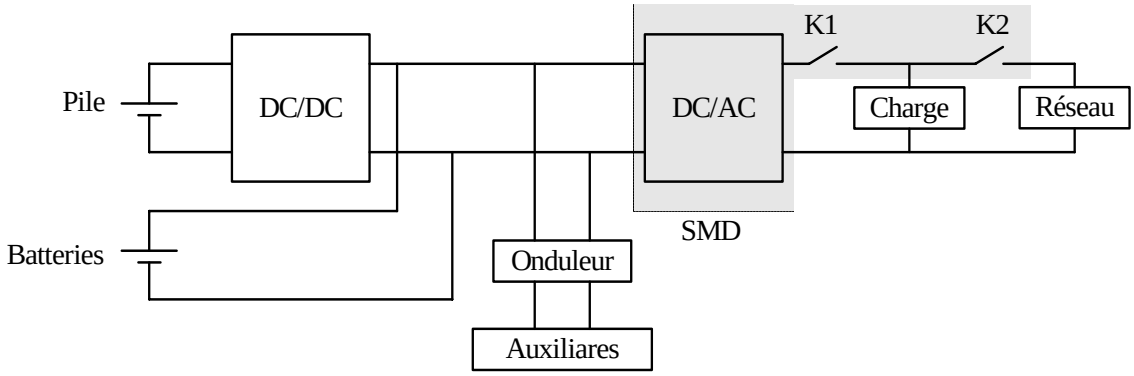

Figure 1.13 : Principe de connexion du réseau et de la charge [Bin04].

La puissance nominale nette de la pile à combustible est de 4 kW lors de l'alimentation en gaz naturel. Les caractéristiques des principaux éléments constituant la partie électrique du RCU- 4500 sont les suivantes [Bin04] :

Convertisseur DC-DC élévateur :

- tension d'entrée, entre 50 et 120 V
- tension de sortie, entre 165 et 220 V
- courant d'entrée maximal, 140 A
- courant de sortie maximal, 35 A

Batteries:

- tension unitaire, 12 V
- capacité unitaire, 33 Ah
- résistance unitaire, 0,007 Ω

- 15 batteries connectées en série en deux bancs, avec la possibilité de délivrer une surcharge de 10 kW pendant 15 minutes et une surcharge de 30 kW pendant quelques dizaines de secondes.

Onduleur auxiliaire :

- tension d'entrée, 180 V
- tension de sortie, 120 V AC
- fréquence de sortie, 60 Hz
- puissance apparente, 10 kVA

Onduleur principal :

- tension d'entrée, 180 V
- tension de sortie, 230 V (à ± 3 % en absence de réseau)
- fréquence de sortie, 50 Hz (à ± 3 % en absence de réseau)
- puissance apparente, 5 kVA
- rendement maximum, 93 %.

1.3.5.2. Schéma des convertisseurs statiques

Le schéma de principe des différents convertisseurs est donné sur la figure 1.14 pour le convertisseur élévateur et l'onduleur du SMD. Aux convertisseurs sont associés différents éléments de filtrage tant sur le bus continu (capacité C_2) que du coté alternatif, au primaire du transformateur (inductance L_2) et au secondaire (capacité C_1 et inductance L_1). Les éléments de filtrage sur le bus continu sont les capacités C du convertisseur élévateur et C_3 du SMD.

La partie auxiliaire destinée à créer un réseau 60 Hz –120 V n'a pas été détaillée sur ce schéma car il s’agit d'un simple onduleur.

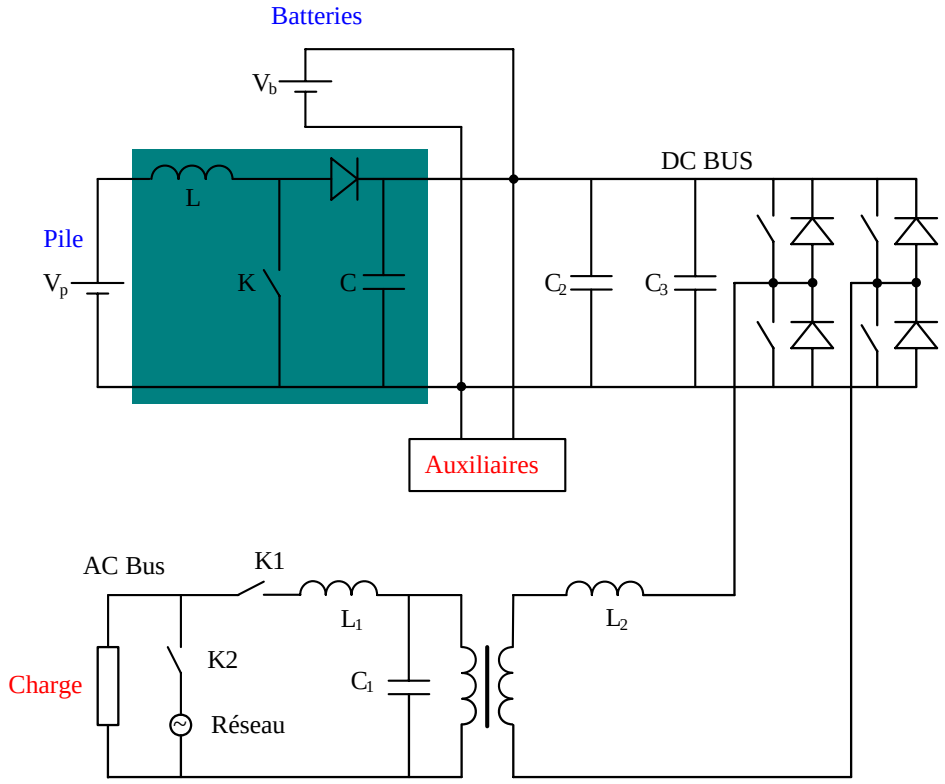

Figure 1.14 : Schéma des convertisseurs.

La vue latérale du SMD (figure 1.15) permet de retrouver ces différents éléments ainsi que trois capteurs de courant. L'un mesure le courant de sortie de l'onduleur après l'inductance L_2, l'autre le courant de sortie du système après l'inductance L_1 et le troisième le courant dans la charge.

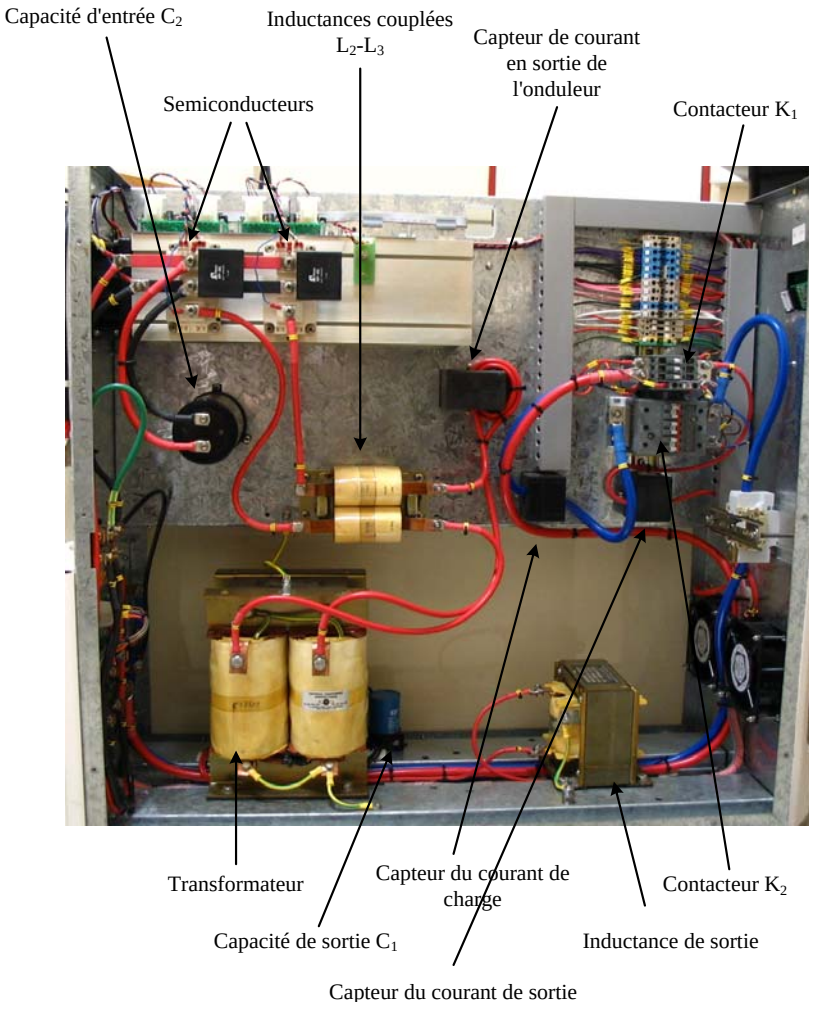

Figure 1.15 : Vue de côté du SMD.

Le convertisseur auxiliaire permet de créer un réseau alternatif 120 V - 60 Hz destiné à l'alimentation des auxiliaires de la pile à combustible. Son schéma est donné sur la figure 1.16.

Une vue de dessus du convertisseur élévateur où apparaissent ses différents organes, capacités de filtrage, semi-conducteurs… est donnée sur la figure 1.17.

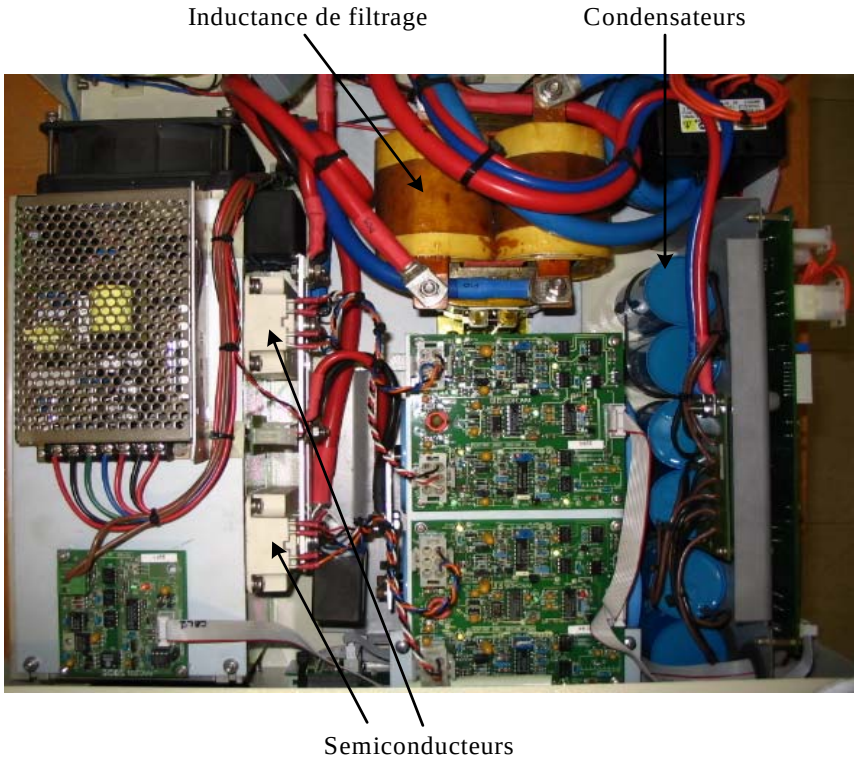

Figure 1.16 : Vue de dessus du convertisseur auxiliaire.

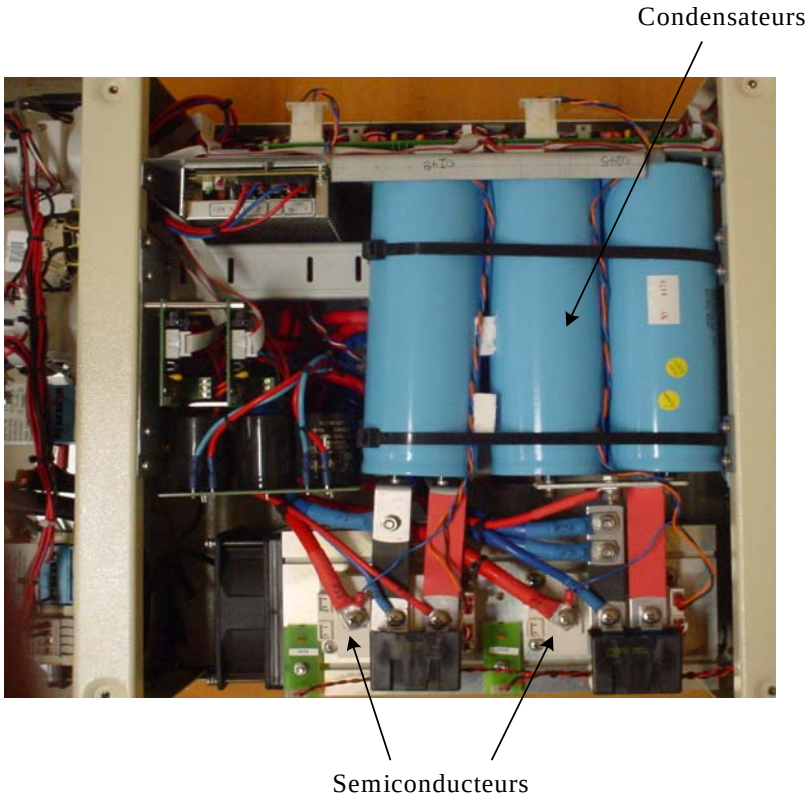

Figure 1.17 : Vue de dessus du convertisseur élévateur.

1.3.6. Procédure de démarrage du système

Le système de contrôle du RCU donne au démarrage une instruction de mise en marche du reformeur et du système de chauffage de la pile. Cette étape prend environ 90 minutes pour que la pile soit en position de fournir de l'énergie [Bin04]. Initialement, la pile charge les batteries. La charge et les auxiliaires sont alimentés par le réseau électrique. Le temps de charge des batteries dépend fortement de leur état de charge, le temps de charge maximum est estimé approximativement à 1 heure. Une fois que les batteries sont chargées, le système RCU prend le relais pour alimenter la charge.

1.3.7. Modes de fonctionnement

La présence des deux interrupteurs K_1 et K_2 entre le générateur RCU-4500, le réseau et la charge permettent d'envisager a priori quatre modes de fonctionnement possibles. Cependant, le cas où les deux interrupteurs sont ouverts n'est pas considéré ; l'arrêt du SMD conduisant automatiquement à la fermeture de l'interrupteur K_2 destiné à alimenter la charge par le réseau d'alimentation.

On a ainsi trois modes de fonctionnement :

- mode 1 : K_1 ouvert et K_2 fermé. Ce mode correspond à un fonctionnement isolé du RCU 4500. On a alors pour les puissances :

$$P_{pile} + P_{batterie} = P_{pertes} + P_{auxiliaires} \quad (1.7)$$

$$P_{réseau} = P_{charge} \quad (1.8)$$

Les pertes dans les convertisseurs correspondent aux pertes dans le convertisseur élévateur; l'onduleur SMD n'étant pas opérationnel. Ce mode de fonctionnement peut intervenir lors de test ou de mise en défaut du SMD ou même lorsque la pile ne fonctionne pas; les batteries alimentant les auxiliaires ($P_{pile} = 0$);

- mode 2 : K_1 fermé et K_2 ouvert. La charge est alimentée par le générateur, le réseau n'intervient pas :

$$P_{pile} + P_{batteries} = P_{pertes} + P_{auxiliaires} + P_{charge} \quad (1.9)$$

$$P_{réseau} = 0 \qquad (1.10)$$

Ce mode de fonctionnement est le mode souhaité pour une utilisation de la pile à combustible de façon indépendante du réseau.

- Mode 3 : K_1 fermé et K_2 fermé. Tous les éléments sont connectés et l'on retrouve alors au niveau des puissances la relation (1.6). Dans ce mode, un échange d'énergie est possible entre le réseau et le système.

La figure 1.18 donne un exemple de relevés effectués sur la pile de Limoge le 22 janvier 2004 où sont représentés les différents modes de fonctionnement. Pendant une vingtaine de minutes (de 635 à 655 min), le réseau ne fournit rien; le système est autonome, on est en mode 2. Ensuite, on retrouve le mode 3 où tous les éléments sont connectés. Enfin, la puissance absorbée par la charge correspond à la puissance délivrée par le réseau. L'interrupteur K1 est ouvert on est en mode 1 ; la pile recharge les batteries et alimente les auxiliaires. En fin de séquence, le courant de la batterie est pratiquement nul. On peut en déduire une consommation des auxiliaires pour ce point de fonctionnement égal à 1500 W.

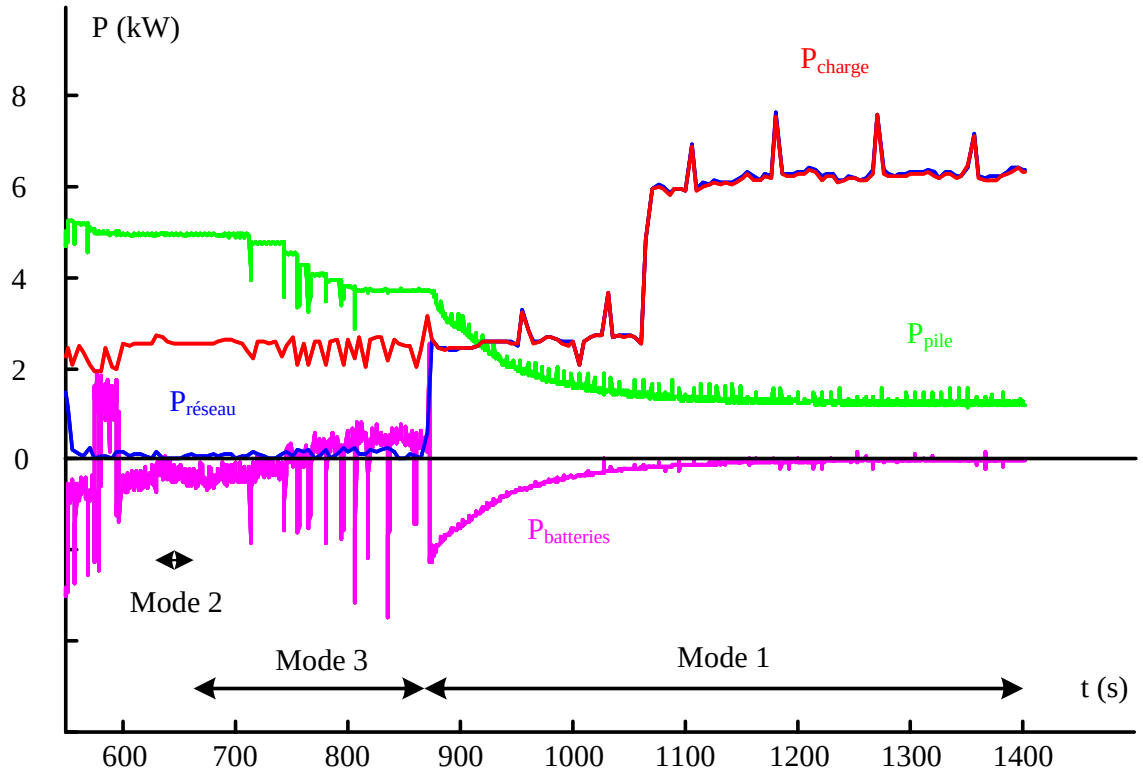

Figure 1.18 : Les trois modes de fonctionnement de la pile RCU 4500.

1.3.8. Evaluation des pertes

On peut à partir des relevés effectués sur les différents prototypes avoir une idée de la consommation des auxiliaires. Ainsi, suite à un dysfonctionnement de l'onduleur qui se mettait en défaut, la pile de Nancy en mars 2004, a fonctionné en mode 1 sur de longues périodes. Un tel fonctionnement a permis de calculer, en fonction de la puissance débitée par la pile, la puissance correspondant aux pertes dans le convertisseur élévateur et à la consommation des auxiliaires (figure 1.19). Cette puissance varie entre 1400 W et 2500 W. Elle n'est pas constante avec la puissance débitée. La différence peut provenir en grand partie des imprécisions dues aux mesures et à la variation locale de la température qui nécessite des ventilations forcées.

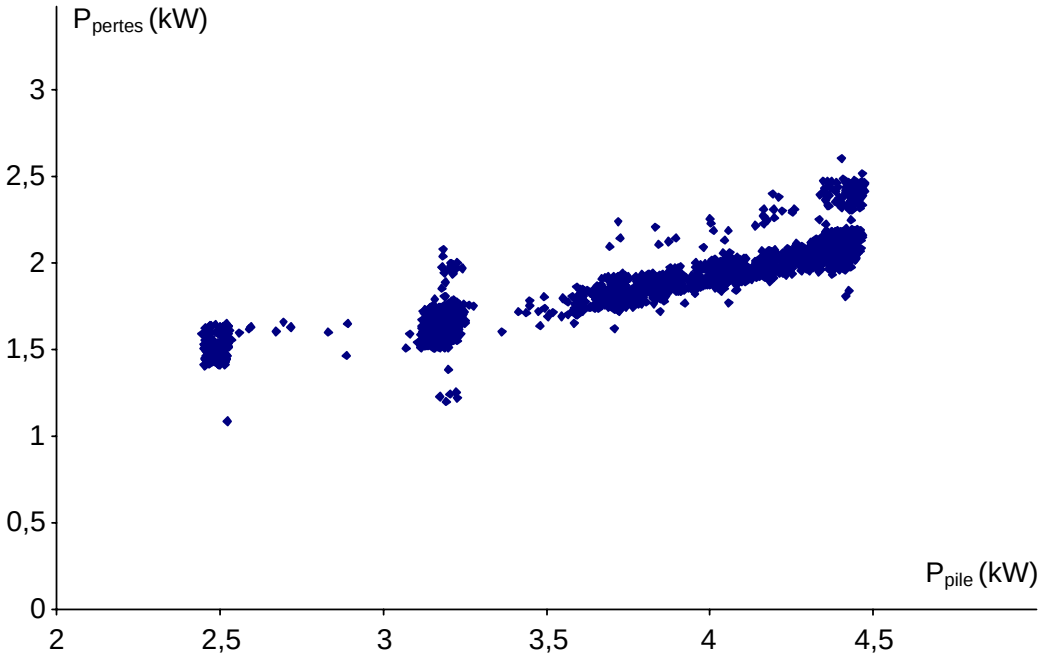

Figure 1.19 : Pertes dans le convertisseur élévateur et puissance consommée par les systèmes auxiliaires en fonction de la puissance électrique de sortie de la pile.

1.4. Conclusion

Une description simple des piles à membrane échangeuse de protons (PEM) et leur fonctionnement ont été donnés dans ce chapitre. Ensuite nous avons décret plus précisément le système de 5 kW installé à l'INPL dans le cadre du projet EPACOP. Quelques résultats expérimentaux ont permis d'illustrer les modes de fonctionnement du système et de calculer les pertes dues aux auxiliaires et au convertisseur élévateur.

Dans le cas de l'unité considérée, les batteries sont indispensables car elles couvrent les variations brusques et aléatoires de la puissance. Toutefois, leurs chargements demandent un temps relativement long au démarrage.

L'utilisation d'un reformeur de gaz permet d'éviter tout problème lié au stockage d'hydrogène mais il a deux principaux inconvénients. D'une part, son temps de démarrage (de 90 min pour le cas étudié) qui est un inconvénient pour les utilisations comme source de secours. D'autre part, la présence du monoxyde de carbone CO dans l'hydrogène produit, nécessite des systèmes de filtrages qui encombrent l'installation.

Chapitre 2

Modélisation par impédance d'une pile à combustible PEM

2.1. Généralités

La gestion de l'énergie délivrée par une pile à combustible, s'effectue généralement par des convertisseurs statiques. En effet, la tension de sortie est une fonction non linéaire du courant débité. Pour cela, il est recommandé de mettre un convertisseur statique DC-DC entre le générateur et la charge. Ce convertisseur permettra l'adaptation de la tension de sortie de la pile à combustible au bus continu. Pour insérer la pile à combustible dans de tels systèmes, il est important de maîtriser son comportement électrique en régime stationnaire et en régime dynamique. Des modèles représentatifs sont nécessaires pour décrire son comportement électrique.

Par définition, un modèle doit prédire le comportement d'un système quelconque. Pour une pile à combustible, plusieurs modèles peuvent être développés selon l'objectif recherché. L'intégration d'une pile à combustible dans un environnement électrique nécessite la connaissance de son modèle électrique. Le modèle doit être simple, précis et doit permettre de prédire le comportement électrique tant en régime statique qu'en régime dynamique. Le modèle le plus simple, peut être un modèle de type entrée – sortie (circuit équivalent, par exemple) qui permettrait la description du comportement de la pile à combustible dans son environnement.

Dans ce chapitre, nous établissons un modèle d'une pile à combustible basé sur

l'association d'une source de tension continue à une impédance électrique. Les piles à combustible sont des dispositifs électrochimiques non linéaires. Pour mesurer l'impédance de tels systèmes, on utilise une méthode classique nommée spectroscopie d'impédance. Cette méthode est très utilisée par les électrochimistes [Mac87, spr93, Dia96, Bul02, Gab96].

Nous commençons par présenter brièvement les différents types de modélisation de la pile à combustible donnés par la littérature. Un accent est accordé au modèle statique utilisé dans le but de mettre en évidence la tension de sortie de la pile en fonction de l'intensité du courant débité [Lar00]. Ensuite, nous montrons qu'à partir d'un modèle électrochimique d'une réaction redox sur une électrode, la pile à combustible PEM peut être représentée par un modèle d'impédance purement électrique. Ce dernier est constitué de simples éléments électriques tels que des résistances et des capacités. En particulier, nous montrons que le comportement de l'impédance électrochimique de diffusion-convection sur une couche de diffusion finie s'apparente à une ligne de transmission de type RC. Cette dernière sera discrétisée en nombre de branches finies pour être intégrée dans le modèle complet.

2.2. Etat de l'art dans la littérature

Au niveau de la littérature, plusieurs modèles de pile à combustible ont été décrits. Ces modèles se différencient suivant les objectifs fixés. Ils permettent généralement de prédire les caractéristiques courant - tension [Spr91, Amp93, Lar00] et les spectres d'impédances électrochimiques [Spr96, Sad04, Ciu03].

2.2.1. Modélisation à l'échelle macroscopique

Des relations algébriques simples ont été proposées, en régime stationnaire, pour décrire la caractéristique de polarisation courant - tension de la pile à combustible. Ces relations peuvent tenir compte des conditions de fonctionnement (pression, température de fonctionnement...) [Amp93]. Ces modèles incluent une description des surtensions d'activation et de la chute ohmique due à la résistance de la membrane et des contacts. Ils font appels à des paramètres obtenus par ajustement expérimental. Ce sont des modèles à l'échelle macroscopique de la pile à combustible. Les limites diffusionnelles et le transport de matière dans les canaux ne sont pas pris

en compte. Dans [Amp93], le courant et la tension sont liés par une relation de la forme suivante :

$$\begin{aligned} V &= E + \eta_{act} + \eta_{Ohm} \\ \eta_{act} &= \xi_1 + \xi_2.T + \xi_3 \cdot T\left[\ln(c_{O_2})\right] + \xi_4 \cdot T \cdot \left[\ln(i)\right] \\ \eta_{Ohm} &= -i \cdot R_m = \xi_5 - \xi_6 \cdot T + \xi_7 \cdot i \end{aligned} \quad (2.1)$$

où E représente la tension à vide donner par l'équation de Nernst, les termes ξ sont des coefficients, T est la température du fonctionnement de la pile et c_{O2} est la concentration de l'oxygène.

Certains auteurs utilisent des équations empiriques pour décrire la caractéristique courant - tension de la pile en régime permanent [Lar00, Bus04]. Ce type de modèle ne permet de représenter que l'allure de la tension en fonction du courant débité en régime stationnaire, mais il tient compte du courant limite pour lequel la tension de la pile s'effondre. Les paramètres, dans ce cas, sont déterminés par identification de résultats expérimentaux.

Deux expressions de la tension sont souvent proposées :

$$V_{pile} = E_0 - A \cdot \log\left(\frac{i}{i_0}\right) - R_m \cdot (i) + B \cdot \log\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad (2.2)$$

et :

$$V_{pile} = E_0 - A \cdot \log\left(\frac{i}{i_0}\right) - R_m \cdot (i) + m \cdot \exp(n \cdot i) \quad (2.3)$$

2.2.2. Modélisation à l'échelle microscopique

D'autres modèles ont été proposés à l'échelle microscopique du siège de la réaction électrochimique jusqu'à l'échelle macroscopique d'une cellule de la pile à combustible [Fri04, Wöh98, Amp95, Spr91]. Le but de ces modèles est de permettre de comprendre les mécanismes réactionnels ainsi que les phénomènes de transport dans la pile à combustible. Les phénomènes liés au transport de matières et de charges sont pris en compte afin de donner une description correcte du comportement de la pile. Ces modèles donnent une idée sur le comportement de la pile avec des

entrées qui sont les flux des gaz en fonction des conditions de fonctionnement. Cependant, l'influence de l'architecture des canaux des plaques bipolaires et celle de la géométrie du stack et de son mode de disposition (verticale, horizontale…) ne sont généralement pas considérées.

2.2.3. Modélisation par impédance

La spectroscopie d'impédance est considérée comme une méthode adéquate pour l'étude des dispositifs électrochimiques. Elle est abondamment utilisée pour la modélisation des batteries [Osa03, Sud04, Hue98] et est aussi utilisée pour les piles à combustible [Des03, Bul02, Eik99, Spr96]. Des circuits électriques équivalents, basés sur des relevés expérimentaux (spectres d'impédance), reflètent le comportement de la pile à combustible. Les impédances équivalentes sont utilisées pour déterminer les paramètres électrochimiques (capacité de double couche, résistances de la membrane et des connexions et résistance de transfert de charges...) ou pour analyser le comportement interne de la pile à combustible :

- influence de l'humidification et du séchage des membranes [Liu03, Büc98] ;
- observation du comportement de la pile en présence de monoxyde de carbone dans l'hydrogène [Wag04] ;
- surveillance de la durée de vie de la pile [Har04].

2.3. Tension aux bornes d'une pile à combustible PEM

La modélisation en statique d'une pile à combustible PEM est basée sur l'expression de la tension en fonction du courant débité. Partant de la tension idéale issue de l'équation de Nernst où apparaissent les conditions de fonctionnement en température, pression et composition des gaz, on a choisi une représentation macroscopique basée sur l'équation (2.2).

2.3.1. Tension à vide, équation de Nernst

Ce sont les variations de l'énergie libre de Gibbs qui permettent de définir la tension à vide. S'il n'y avait aucune perte dans la pile à combustible, toute cette

énergie serait convertie en électricité. Comme dans la relation (1.1) on a deux électrons échangés, l'énergie et la tension sont liées par la relation :

$$\Delta G = \text{Travail électrique} = \text{Charge x Tension} = -2 \cdot F \cdot E \qquad [\text{J.mol}^{-1}] \qquad (2.4)$$

F étant la constante de Faraday qui correspond à la charge d'une môle d'électrons :

$$F = N \cdot e = 6{,}022\,10^{23} \cdot 1{,}602\,10^{-19} = 96485 \qquad [\text{C.mol}^{-1}] \qquad (2.5)$$

où N est le nombre d'Avogadro :

$$N = 6{,}022\,10^{23} \qquad [\text{mol}^{-1}] \qquad (2.6)$$

On obtient ainsi, pour la tension à vide :

$$E = -\frac{\Delta G}{2 \cdot F} \qquad [\text{V}] \qquad (2.7)$$

où E désigne la tension théorique de la pile à l'équilibre (c'est-à-dire à intensité de courant nulle).

On peut définir la tension à vide théorique pour une température donnée à partir des valeurs de ΔG (Tableau 2.1).

Forme de l'eau produite	Température °C	ΔG kJ/mole	FEM V
Liquide	25	-237,2	1,23
Liquide	80	-228,2	1,18
Gaz	100	-225,3	1,17
Gaz	200	-220,4	1,14
Gaz	400	-210,3	1,09
Gaz	600	-199,6	1,04
Gaz	800	-188,6	0,98
Gaz	1000	-177,4	0,92

Tableau 2.1 : Valeurs de ΔG en fonction de la température et de la tension théorique [Lar00].

Pour d'autres valeurs de la température, on peut utiliser la formule suivante

dans l'intervalle 25°C-90°C [Fri03] :

$$\Delta G = -295797 - 33{,}5 \cdot T \cdot \ln(T) + 388{,}7 \cdot T \tag{2.8}$$

Les variations de l'énergie libre de Gibbs dépendent de la température mais aussi de la pression des gaz par l'intermédiaire de la loi de Nernst :

$$\Delta G = \Delta G^0 - R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{a_{H2} \cdot a_{O2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H2O}}\right) \qquad [J.mol^{-1}] \tag{2.9}$$

où a est l'activité des gaz qui se mesure pour les gaz parfaits par le rapport entre leur pression partielle et la pression standard :

$$a = \frac{\text{Pression partielle}}{\text{Pression standard } (0{,}1 10^6 \text{ Pa})} \tag{2.10}$$

Pour l'eau liquide, le terme a_{H2O} est égal à 1. Pour de la vapeur d'eau, la pression partielle de l'eau est sa pression de vapeur saturante à la température considérée. Le terme R apparaissant dans la relation (2.9) est la constante des gaz parfait (8,315 $J.mol^{-1}.K^{-1}$).

On obtient ainsi pour la tension à vide, l'expression de la loi de Nernst :

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{a_{H2} \cdot a_{O2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H2O}}\right) \qquad [V] \tag{2.11}$$

où E^0 désigne le potentiel à pression standard.

Si l'on appelle P la pression de fonctionnement de la pile, on peut référencer les pressions des gaz par rapport à cette pression :

$$\begin{aligned} P_{H_2} &= \alpha \cdot P \\ P_{O_2} &= \beta \cdot P \\ P_{H_2O} &= \gamma \cdot P \end{aligned} \tag{2.12}$$

où α est égal à 1 si on utilise de l'hydrogène pur et où β est voisin de 0,21 si l'on utilise de l'air.

On obtient alors :

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{\alpha \cdot \beta^{\frac{1}{2}}}{\gamma}\right) + \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln(P) \qquad [V] \qquad (2.13)$$

Cette relation montre que la tension augmente avec la pression et avec la concentration en hydrogène ou en oxygène. Le passage d'une pression partielle de 1 à 5 augmente la tension de 0,012 V. L'utilisation d'oxygène pur plutôt que de l'air augmente la tension d'une valeur équivalente (figure 2.1).

En fait, les augmentations rencontrées en pratique sont souvent plus importantes que celles observées sur la figure 2.1 car d'autres phénomènes entrent en compte. Pour l'oxygène, l'utilisation de gaz pur conduit à un meilleur fonctionnement de la cathode et l'augmentation observée en pratique est plus proche de 0,05 V que des 0,012 V théoriques [Lar00].

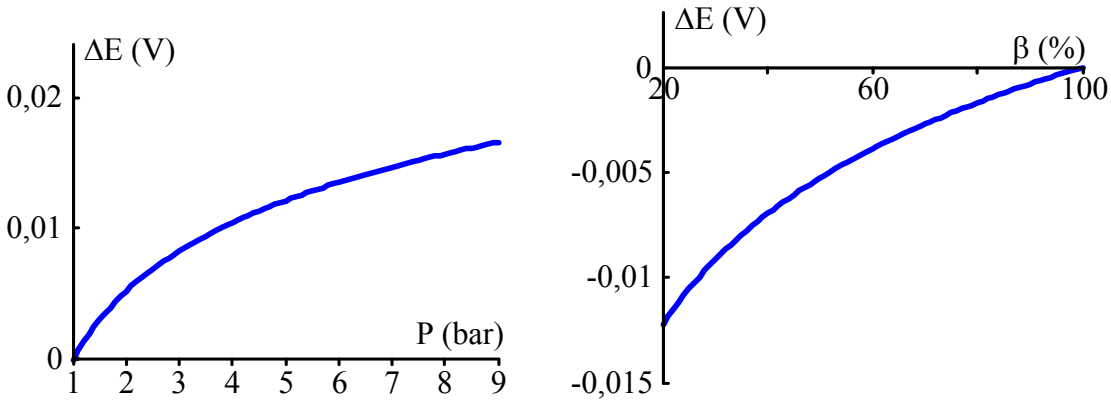

Figure 2.1 : Influence de la pression sur la tension (à gauche) et la concentration en oxygène (à droite).

2.3.2. Tension en charge

L'expression de la tension à partir de l'énergie libre de Gibbs conduit pour une pile PEM à une valeur théorique de l'ordre de 1,18 V à une température de 80°C [Lar00]. Cette tension est définie en absence de courant électrique. En présence de

courant électrique, on obtient une caractéristique statique dont la forme générale est représentée sur la figure 2.2.

On peut remarquer sur cette caractéristique que l'on a, à vide, une tension plus faible que la valeur théorique, puis une chute de tension rapide à faible valeur de courant, ensuite une zone de décroissance linéaire et enfin une chute rapide de la tension à fort courant.

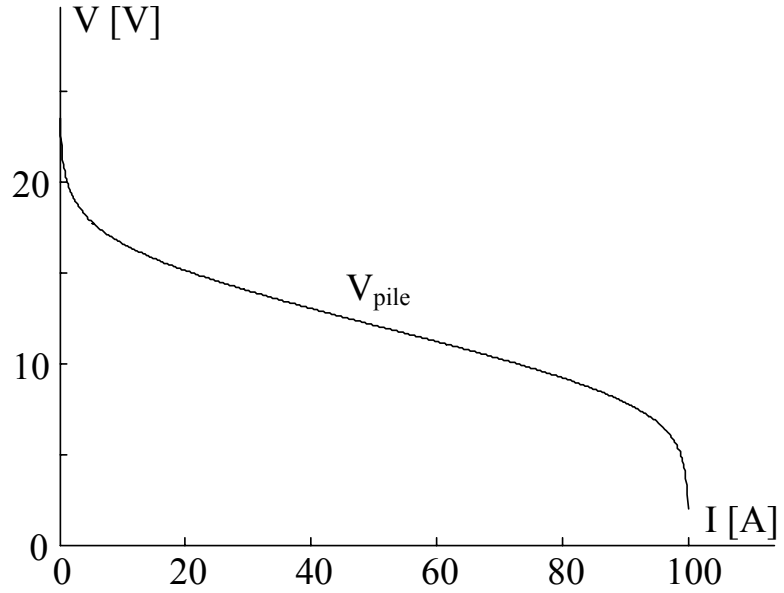

Figure 2.2 : Caractéristique courant tension d'une pile à combustible.

Cette tension peut s'exprimer, en fonction du courant, à l'aide de la relation suivante [Lar00] :

$$V_{pile} = E_0 - A \cdot \log\left(\frac{i + i_n}{i_0}\right) - R_m \cdot (i + i_n) + B \cdot \log\left(1 - \frac{i + i_n}{i_L}\right) \qquad (2.14)$$

où la tension E_0 est la tension théorique à vide et où les autres termes caractérisent quatre irréversibilités majeures.

A est le coefficient des pertes d'activation. Il correspond à la pente d'une droite de Tafel. Les pertes d'activation sont dues à la lenteur du démarrage de la réaction chimique à la surface de l'électrode. Bien que l'équation de Tafel à l'origine ait été élaborée expérimentalement, elle a également une base théorique. Pour une pile à

combustible à hydrogène, la valeur théorique de A est $\frac{R \cdot T}{2 \cdot \alpha \cdot F}$ [Lar00]. Dans cette relation α est le coefficient de transfert de charges. Il dépend de la réaction impliquée et le matériau de l'électrode. Sa valeur est comprise entre 0,1 et 1. Pour une électrode à hydrogène ce terme vaut 0,5, pour une électrode à oxygène, il est compris entre 0,1 et 0,5 [Lar00].

Généralement dans une pile à combustible à hydrogène, les pertes d'activation à l'anode sont négligeables devant celle de la cathode [Lar00]. Dans les autres piles combustible, par exemple pour la pile à méthanol direct les pertes d'activation ne sont pas négligeables, dans ce cas les pertes d'activation sont :

$$\begin{aligned} v_{act} &= A_a \cdot \log\left(\frac{i}{i_{0a}}\right) + A_c \cdot \log\left(\frac{i}{i_{0c}}\right) \\ &= A \cdot \log\left(\frac{i}{i_0}\right) \end{aligned} \qquad (2.15)$$

avec : $A = A_a + A_c$ et $i_0 = i_{0a}^{\frac{Aa}{A}} \cdot i_{0c}^{\frac{Ac}{A}}$

Dans ces relations i_0 représente le courant d'échange cathodique ou une combinaison des courants d'échange cathodique et anodique. Le tableau 2.2 donne la valeur du courant d'échange pour une électrode à hydrogène plate et lisse à 25°C pour plusieurs métaux [Lar00].

Métal	i_0 (A/cm²)
Pb	$2.5 \cdot 10^{-13}$
Zn	$3 \cdot 10^{-11}$
Ag	$4 \cdot 10^{-7}$
Ni	$6 \cdot 10^{-6}$
Pt	$5 \cdot 10^{-4}$
Pd	$4 \cdot 10^{-3}$

Tableau 2.2 : Valeurs de i_0 pour une électrode à hydrogène pour différents métaux pour un électrolyte acide [Lar00].

Le courant i_n de l'expression (2.14) est le courant de fuite interne dû à un flux de combustible et d'électrons à travers la membrane. R_m est la résistance à la circulation des électrons dans les plaques bipolaires des différents éléments de connexion et à la circulation des ions dans la membrane. B est le coefficient du terme de transport. Les pertes de transport ou de concentration apparaissent lorsque l'apport des réactants devient insuffisant au niveau de l'électrode. Le courant i_L est le courant limite où ce phénomène intervient. Le coefficient B à pour valeur théorique :

$$B = \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \tag{2.16}$$

Pour ce dernier terme, certains auteurs préfèrent le mettre sous la forme m.exp(n.i) où les coefficients m et n sont déterminés expérimentalement.

Si l'on prend les valeurs plausibles de ces différents coefficients telles que définies dans la littérature [Lar00], on obtient pour la pile ZSW de 23 cellules et de 100 cm² de surface active les valeurs données dans le tableau 2.3.

Paramètres	E_0 (V)	A (V)	I_0 (A)	B (V)	I_L (A)	R_m (Ω)
Valeurs plausibles	1,202 x 23 = 27,6468	0,06 x 23 = 1,38	$0{,}05.10^{-3}$ x 100 = 0,005	0,05 x 23 = 1,15	100	0,04

Tableau 2.3 : Différents paramètres pour la pile ZSW (valeurs plausibles 55°C)

Avec ces valeurs on obtient la caractéristique statique de la figure 2.2. Nous n'avons pas pris en compte le terme de fuite, assez délicat à établir.

Sur la figure 2.3 on a fait apparaître les différentes chutes de tension.

On remarque que tant que l'on ne s'approche pas du courant limite la chute de tension la plus importante est celle due aux pertes d'activation (figure 2.3).

Les coefficients de l'équation 2.14 étant définis de façon empirique, il est intéressant de montrer leur influence sur la chute de tension lorsque ceux-ci sont divisés ou multipliés par 2. L'influence d'une variation de la résistance de la membrane est montrée sur la figure 2.4. La valeur de la résistance modifie la pente de

la caractéristique statique dans sa zone linéaire.

La figure 2.5 fait apparaître l'influence du terme A sur la chute de tension d'activation et la tension de la pile. Ce terme est un facteur multiplicateur des pertes d'activation (figure 2.5). L'influence du courant d'échange i_0 est présenté sur la figure 2.6. Son influence sur la chute de tension est moins important pour une augmentation ou diminution par un facteur 2. La chute de tension d'activation augmente quand i_0 diminue.

La figure 2.7 expose l'influence du terme B sur les pertes de transport de matières. Ce dernier est un facteur multiplicateur de la chute de tension de diffusion. Cette chute de tension intervient peu pour les faibles valeurs du courant, par contre elle intervient fortement pour les valeurs du courant qui s'approchent de la valeur du courant limite. L'influence du courant limite est donnée sur la figure 2.8, sa valeur détermine la zone de fonctionnement de la pile.

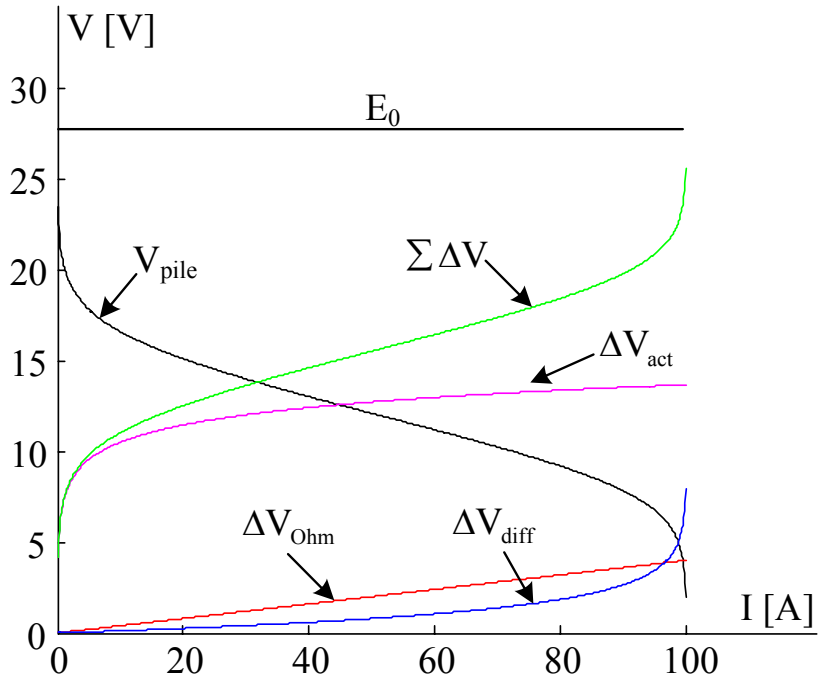

Figure 2.3 : Caractéristique théorique avec les paramètres extraits de la littérature [Lar00] et les différentes chutes de tensions.

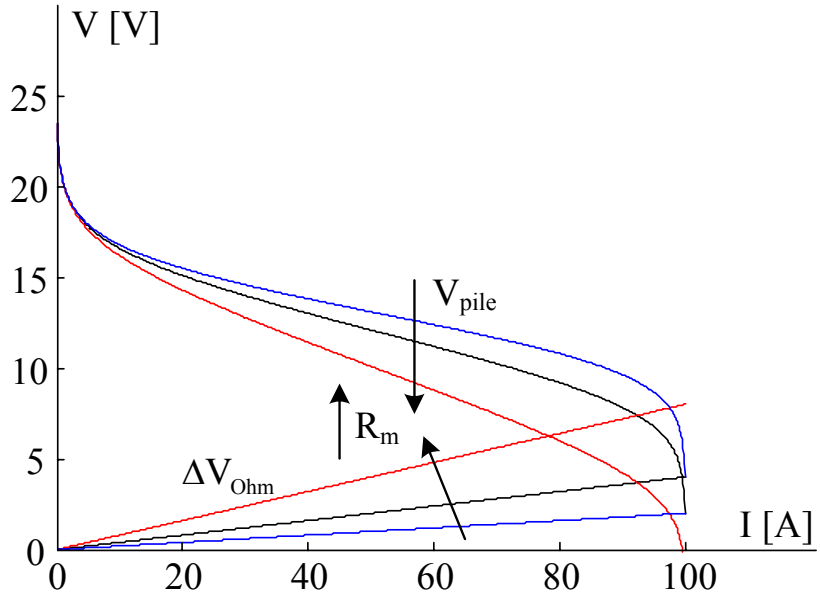

Figure 2.4 : Influence de la résistance de la membrane sur la chute ohmique et la tension totale de la pile à combustible (valeurs de la résistance : 0,5.R_m, R_m et 2.R_m).

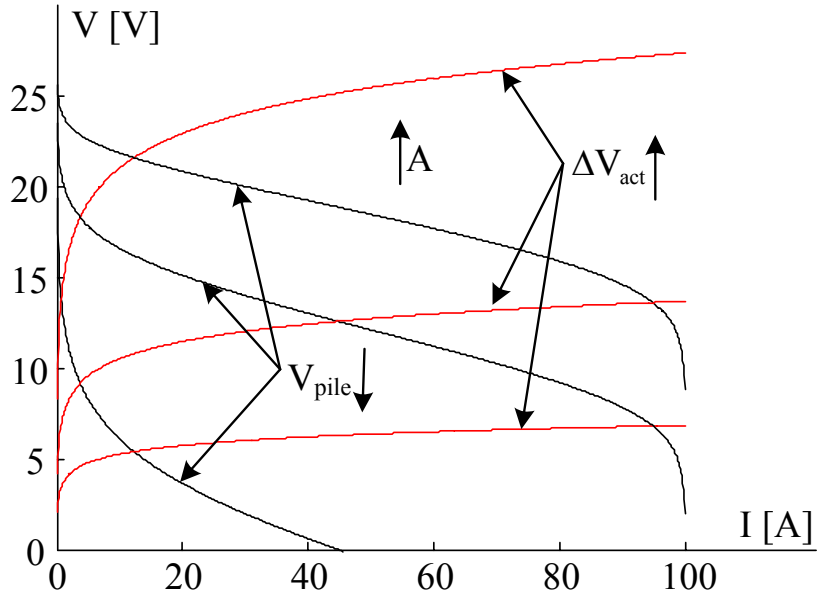

Figure 2.5 : Influence du paramètres A sur les pertes d'activation et la tension totale de la pile à combustible (valeurs du coefficient A : 0,5.A, A et 2.A).

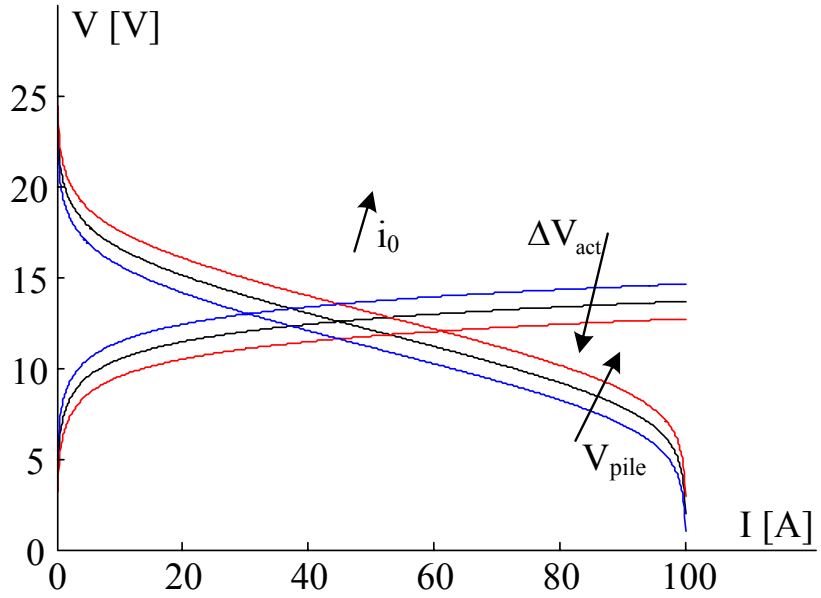

Figure 2.6 : Influence du courant d'échange i_0 sur les pertes d'activation et la tension totale de la pile à combustible (valeurs du courant d'échange : 0,5.i_0, i_0 et 2. i_0).

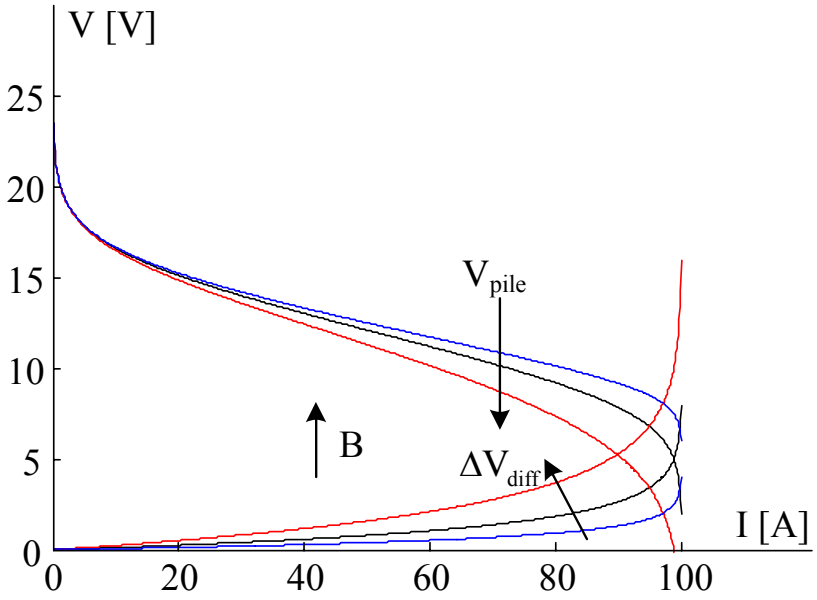

Figure 2.7 : Influence du paramètres B sur les pertes de transport de matières et la tension totale de la pile à combustible (valeurs du coefficient B : 0,5.B, B et 2.B).

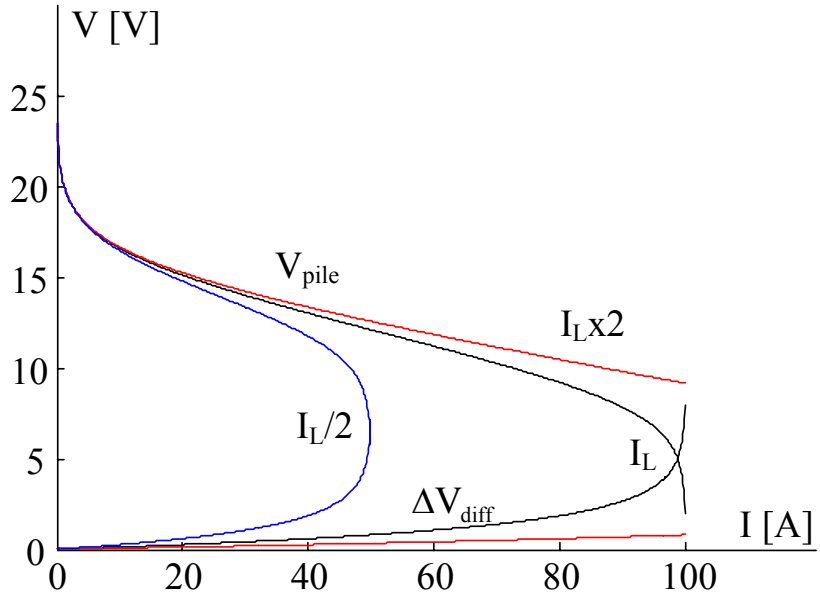

Figure 2.8 : Influence du courant limite I_L sur les pertes de transport de matières et la tension totale de la pile à combustible (valeurs du courant limite : 0,5.I_L, I_L et 2.I_L).

Conclusion :

L'influence de tous les termes sur les différentes chutes de tension est bien montré. On constate que la valeur de chaque terme est indispensable pour une représentation correcte de la caractéristique. Une remarque aussi à ne pas négliger est que la zone linéaire existe dans toutes les chutes de tension, ce qui explique que cette zone existe dans la caractéristique statique même si on considère la valeur de la résistance de la membrane nulle (électrolyte parfait). En conclusion, la zone linéaire n'est pas due uniquement à la résistance de la membrane.

2.4. Modélisation par impédance d'une pile à combustible PEM

2.4.1. Introduction

L'obtention de l'impédance de la pile à combustible présente de nombreux intérêts. D'une part, l'impédance donne accès à des paramètres internes inaccessibles lors de mesures directes en courant continu. D'autre part, la définition d'un modèle de type circuit électrique compatible avec les modélisations de convertisseurs statiques, donne des informations indispensables pour le dimensionnement des

convertisseurs et des filtres d'interface.

La plus simple représentation de la pile à combustible sous la forme d'un modèle électrique consiste à mettre une source de tension continue en série avec une impédance électrique (figure 2.9). Dans la suite de ce paragraphe nous allons nous attacher à la détermination de cette impédance Z_{pile}.

Dans un premier temps, nous rappelons le principe de la spectroscopie d'impédance et le comportement de quelques circuits électriques élémentaires.

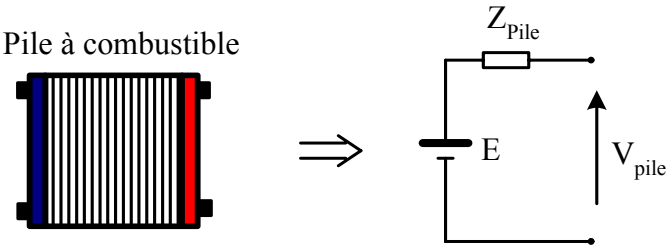

Figure 2.9 : Représentation d'une pile à combustible par une source de tension associée à son impédance électrique.

2.4.2. Principe de la spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance vise à obtenir l'impédance électrique d'un dispositif sur une large gamme de fréquence tout au long de la caractéristique de polarisation [Gab96]. Cette impédance n'a de sens que pour une alimentation sinusoïdale, et est égale à :

$$Z(\omega) = \frac{V}{I} e^{j\varphi} \qquad (2.17)$$

où V et I sont les amplitudes (ou les valeurs efficaces) de la tension aux bornes du système et du courant qui le traverse, ω est la pulsation et φ est le déphasage (positif si le courant est en retard sur la tension) entre les ondes sinusoïdales de tension et de courant.

La relation (2.17) n'a de sens que si le système a un comportement linéaire, ce qui n'est généralement pas le cas pour de nombreux systèmes. Dans un système non linéaire, si l'entrée imposée (v ou i) est effectivement sinusoïdale, l'autre grandeur ne l'est pas. Pour continuer à parler d'impédance, il faut que la grandeur résultante (i ou

v) puisse être considérée comme sinusoïdale. On est ainsi amené à définir une impédance autour d'un point de fonctionnement en considérant des perturbations sinusoïdales de petites amplitudes. On parle alors d'analyse petits signaux (figure 2.10). Si on applique une perturbation sinusoïdale sur la composante continue de la tension, l'expression totale de celle-ci devient :

$$V(\omega t) = V_0 + \Delta V \cdot \sin(\omega t) \tag{2.18}$$

L'intensité du courant mesuré sera déphasée de φ, son expression sera de la forme suivante :

$$I(\omega t) = I_0 + \Delta I \cdot \sin(\omega t - \varphi) \tag{2.19}$$

L'impédance autour du point de fonctionnement (I_0, V_0) a alors pour valeur:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta V}{\Delta I} e^{j\varphi} \tag{2.18}$$

où ΔV et ΔI sont respectivement les amplitudes de l'ondulation de la tension superposée sur la composante continue et du courant qui la traverse et φ est le déphasage entre les ondes sinusoïdales de tension et de courant.

Cette impédance peut s'écrire sous la forme d'un nombre complexe où apparaissent les parties réelle et imaginaire :

$$Z(\omega) = \mathrm{Re}(Z(\omega)) + j \cdot \mathrm{Im}(Z(\omega)) \tag{2.19}$$

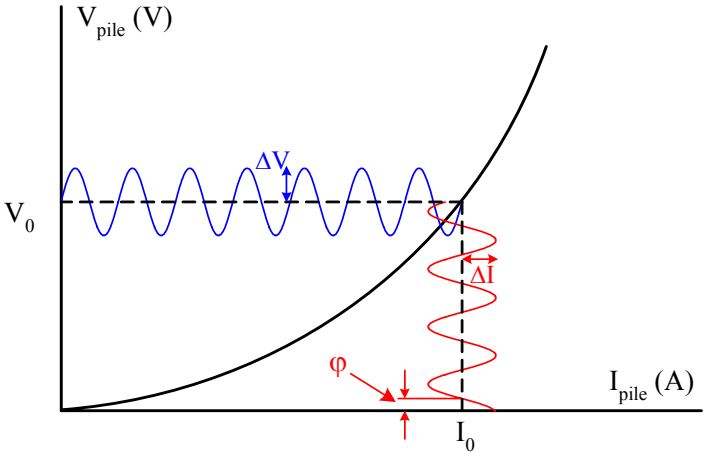

Figure 2.10 : Principe de la linéarisation autour d'un point de fonctionnement.

2.4.2.1. Représentation graphique de l'impédance

Cette impédance, définie pour une série de valeurs de la fréquence (ou de la pulsation) des ondes de courant et de la tension, peut être représentée dans un diagramme de Nyquist ou de Bode.

Dans le plan de Nyquist, l'abscisse d'un système de coordonnées cartésiennes correspond à la partie réelle de l'impédance Z(ω) et l'ordonnée à sa partie imaginaire. Cette représentation est utilisée par les électriciens, les électrochimistes préfèrent porter en ordonnée –Im(Z).

Dans le plan de Bode, l'abscisse correspond à la pulsation et l'ordonnée à son module. Les électriciens et les automaticiens utilisent $20.\log|Z(\omega)|$, en décibels, en fonction de log(ω) ou de log(f). Les électrochimistes portent $\log|Z(\omega)|$ en fonction de log(ω) ou de log(f).

La figure 2.11 présente un exemple d'impédance mesurée d'une pile à combustible PEM dans le plan de Nyquist, la gamme de fréquence considérée dans cette courbe est de 0,05 Hz à 2000 Hz. Sur la même figure est présenté le diagramme de Bode correspondant.

Dans notre étude, la majorité des représentations est effectuée dans le plan de Nyquist car la forme des spectres donne une signification plus claire pour nos applications en utilisant la notation des électriciens.

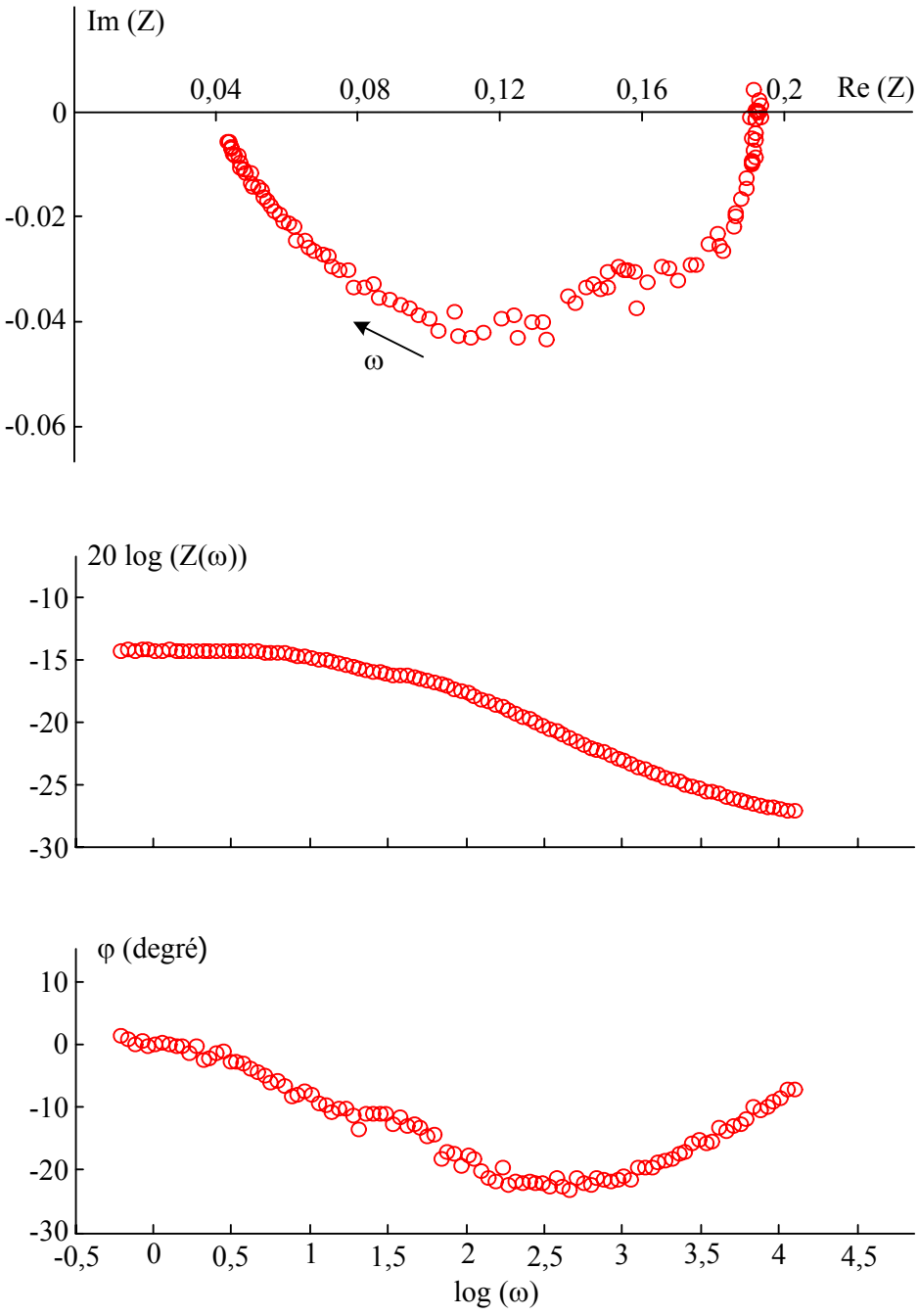

Figure 2.11 : Exemple expérimental d'impédance de la pile à combustible PEM du GREEN. En haut dans le plan de Nyquist, en bas dans le plan de Bode (gamme de fréquence considérée 0,05 Hz à 2 kHz).

2.4.2.2. Impédance d'un circuit électrique

2.4.2.2.1. Impédance équivalente d'éléments en série

L'impédance équivalente d'impédances placées en série est la somme des différentes impédances (figure 2.12) :

$$Z_{éq} = \sum_{j=1}^{n} Z_j \tag{2.20}$$

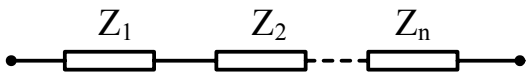

Figure 2.12 : Impédance équivalente d'éléments en série.

2.4.2.2.2 Impédance équivalente d'éléments en parallèle

L'admittance équivalente des impédances placées en parallèle est la somme des différentes admittances (figure 2.13) :

$$Y_{éq} = \sum_{j=1}^{n} Y_j \tag{2.21}$$

avec :

$$Z = \frac{1}{Y} \tag{2.22}$$

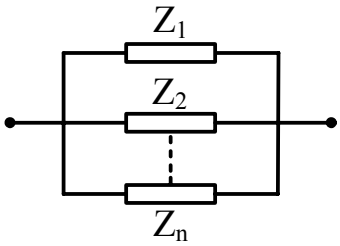

Figure 2.13 : Impédance équivalente d'éléments en parallèle.

2.4.2.3. Impédance de composants électriques et électrochimiques

2.4.2.3.1 Elément résistif R

L'impédance d'un élément résistif est indépendante de la fréquence du réseau et vaut :

$$Z = R \tag{2.23}$$

Sa représentation graphique dans le plan de Nyquist est un point sur l'axe des réels (figure 2.14).

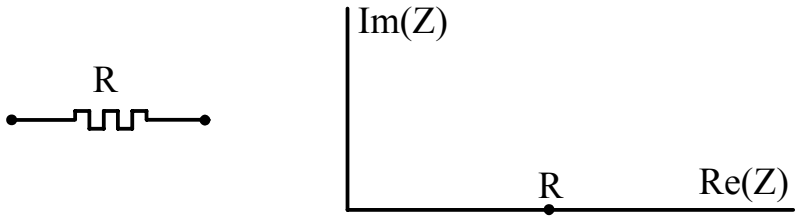

Figure 2.14 : Impédance d'une résistance R.

2.4.2.3.2. Elément capacitif C

L'impédance d'un condensateur a pour expression :

$$Z(\omega) = \frac{1}{j\omega \cdot C} \tag{2.24}$$

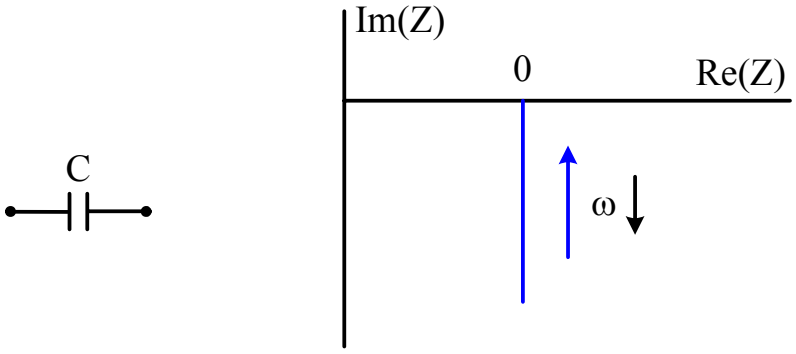

Figure 2.15 : Impédance d'un condensateur C.

Le graphe d'impédance dans le plan de Nyquist est une droite verticale coupant l'axe des réels à une valeur nulle aux hautes fréquences et tend vers l'infini aux

basses fréquences (figure 2.15).

2.4.2.3.3. Elément inductif L

L'impédance d'une inductance est :

$$Z(\omega) = j\omega \cdot L \tag{2.25}$$

Le graphe d'impédance dans le plan de Nyquist est une droite verticale coupant l'axe des réels à une valeur nulle aux basses fréquences et tend vers l'infini aux hautes fréquences (figure 2.16).

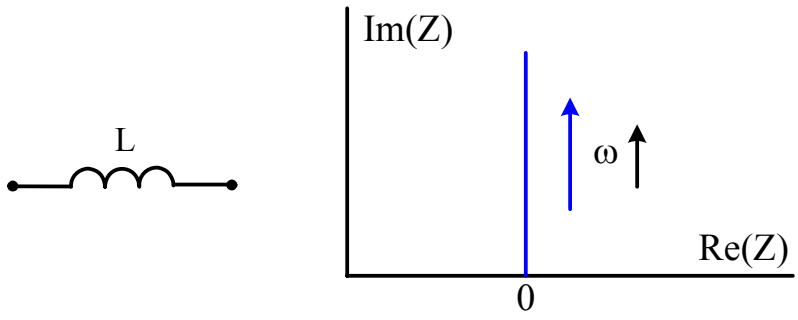

Figure 2.16 : Impédance d'une inductance L.

2.4.2.3.4. Elément à phase constante (CPE)

Pour représenter certains phénomènes expérimentaux, les électrochimistes utilisent une impédance nommée élément à phase constante (en anglais : CPE : Constant Phase Element) [Ciu03, Wag03, Vla04, Mac87]. L'expression de son impédance est donnée sous la forme suivante :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q \cdot (j\omega)^n} \tag{2.26}$$

Si la signification physique de Q et de n n'est pas toujours claire, l'analyse de cette impédance dans le plan de Nyquist montre que lorsque n passe de 0 à 1, l'impédance passe d'une résistance à une capacité (figure 2.17). Dans le cas particulier où n est égal à 0,5, on a une impédance particulière appelée impédance de Warburg [Dia96].

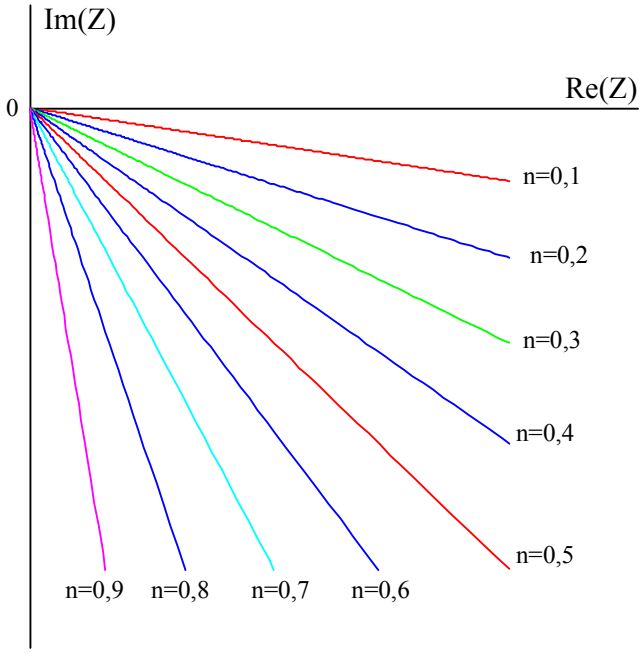

Figure 2.17 : Influence du paramètre n sur l'impédance de l'élément à phase constante.

2.4.2.4. Circuits élémentaires

2.4.2.4.1. Circuit RC série

L'impédance d'un circuit composé d'une résistance et d'un condensateur en série est :

$$Z(\omega) = R + \frac{1}{j\omega \cdot C} \tag{2.27}$$

Son admittance s'écrivant :

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(j\omega)} \tag{2.28}$$

La représentation de l'impédance totale dans le plan de Nyquist donne une droite verticale qui à hautes fréquences tend vers le point correspondant à la partie réelle de Z (figure 2.18). Par contre, la représentation de l'admittance dans le même diagramme est un demi-cercle tendant vers l'origine quand la fréquence tend vers zéro, et tendant vers le point Y = 1/R aux hautes fréquences. Au sommet du demi-cercle, la pulsation correspond à ω =1 /RC (figure 2.18).

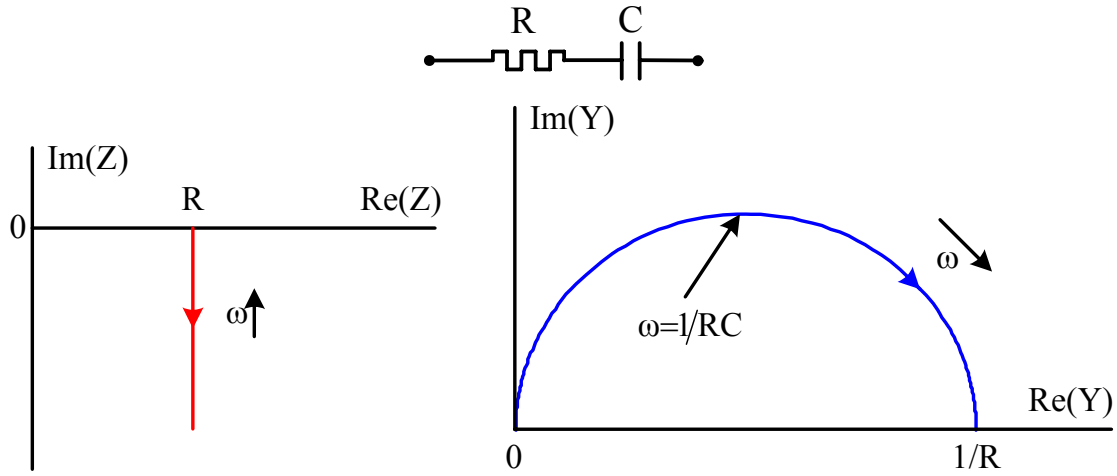

Figure 2.18 : Diagramme de Nyquist de l'impédance (à gauche) et de l'admittance (à droite) d'un circuit RC série.

2.4.2.4.2. Circuit RC parallèle

L'impédance équivalente d'un circuit composé d'une résistance R et d'un condensateur C placés en parallèle est :

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + j \cdot \omega \cdot R \cdot C} \tag{2.29}$$

Sa représentation dans le plan de Nyquist est un demi-cercle de rayon R/2. Aux hautes fréquences, l'impédance du système tend vers zéro. Aux basses fréquences, sa valeur tend à Z = R. Au sommet du cercle, la pulsation correspond à l'inverse de la constante de temps du circuit égale à ω =1 /RC (figure 2.19). Par contre, le tracé de Nyquist de l'admittance est une droite verticale, l'intersection avec l'axe des réels correspond au point Y =1/R pour une fréquence tendant vers zéro (figure 2.19).

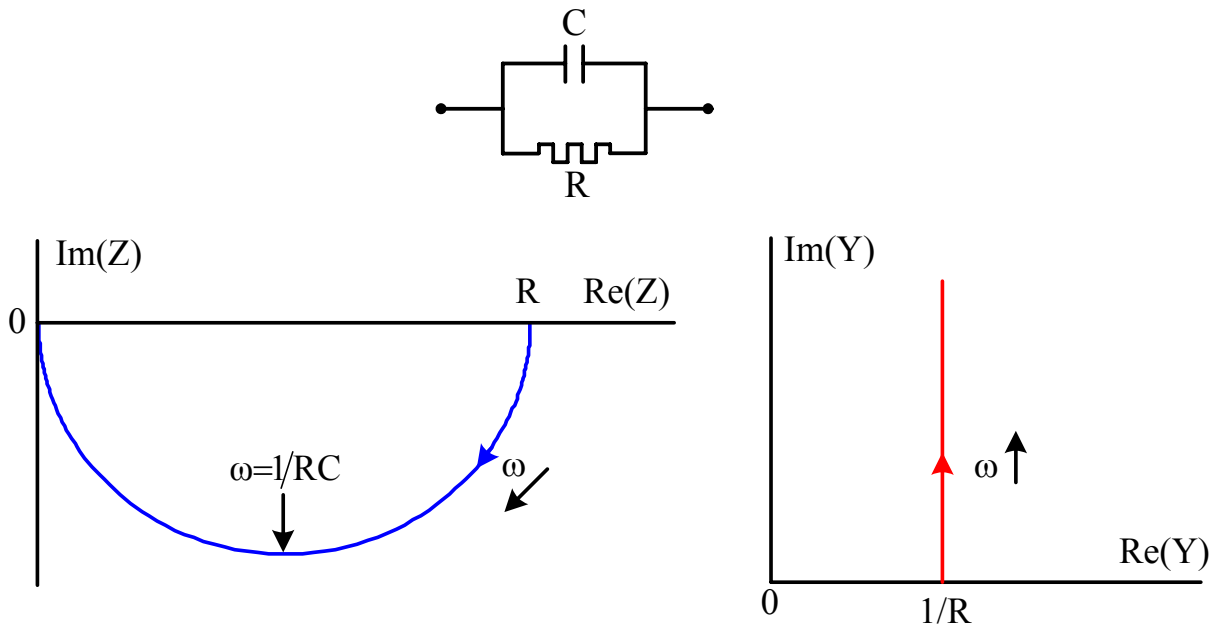

Figure 2.19 : Diagramme de Nyquist de l'impédance (à gauche) et de l'admittance (à droite) d'un circuit RC parallèle.

2.4.2.4.3. Circuit à R et CPE en parallèle

La figure 2.20 montre le comportement de l'impédance du CPE dans une plage de fréquences données en fonction du paramètre n. Pour une valeur de n = 1 l'impédance se comporte comme un condensateur.

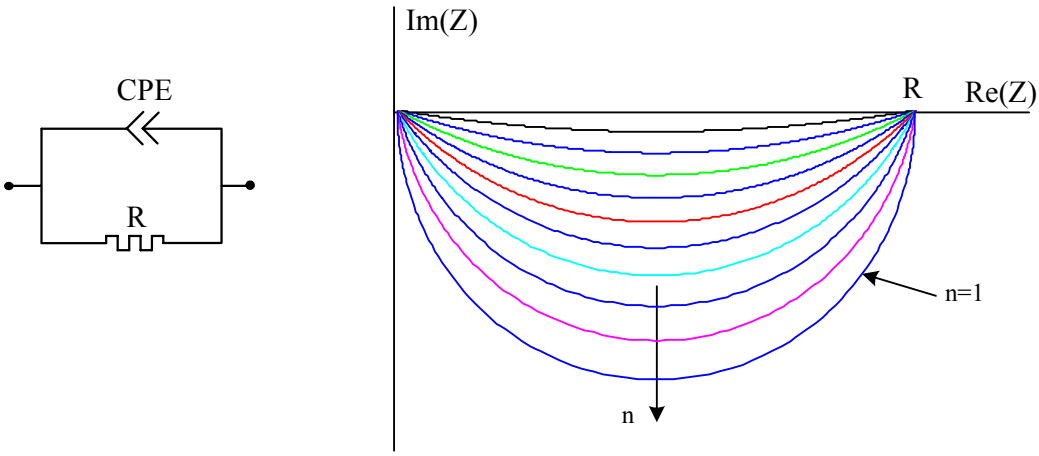

Figure 2.20 : Comportement d'un CPE en parallèle sur une résistance R.

2.4.2.4.4. Impédance d'un circuit R-C parallèle-série

La figure 2.21 présente l'association en série de deux circuits RC placés en parallèle. L'impédance de l'ensemble est :

$$Z(\omega) = \frac{R_1}{1 + j \cdot \omega \cdot R_1 \cdot C_1} + \frac{R_2}{1 + j \cdot \omega \cdot R_2 \cdot C_2} \tag{2.30}$$

En posant :

$$k_p = R_1 + R_2$$
$$\tau_1 = R_1 \cdot C_1$$
$$\tau_2 = R_2 \cdot C_2$$
$$\tau_c = \frac{\left(R_1 \cdot R_2 \cdot C_1 + R_1 \cdot R_2 \cdot C_2\right)}{R_1 + R_2}$$

on peut écrire :

$$Z(j\omega) = \frac{k_p \cdot \left(1 + j\omega \cdot \tau_c\right)}{\left(1 + j\omega \cdot \tau_1\right) \cdot \left(1 + j\omega \cdot \tau_2\right)} \tag{2.31}$$

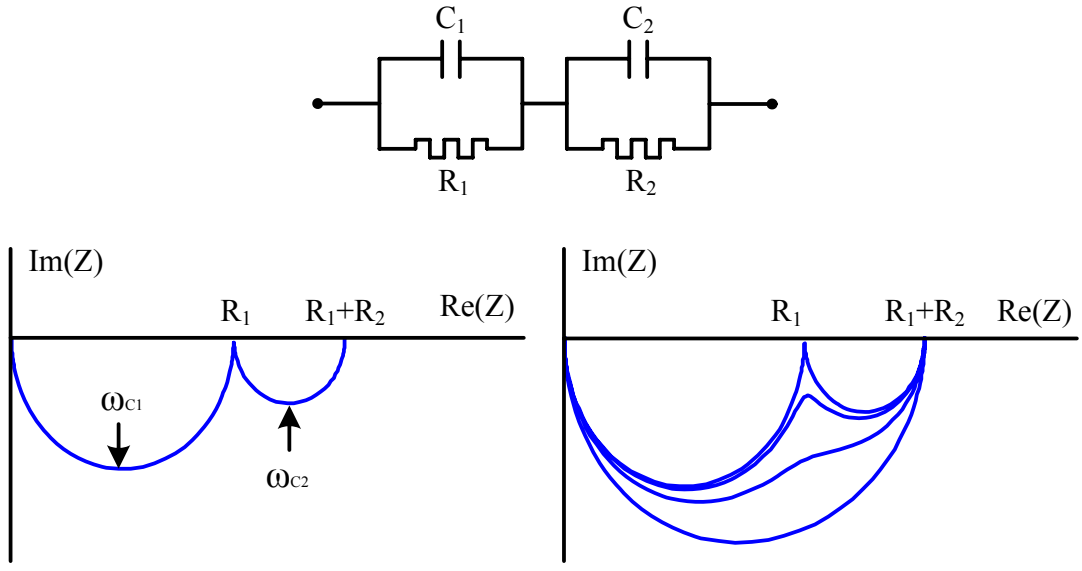

Figure 2.21 : Diagrammes de Nyquist correspondant au circuit $(R_1//C_1)+(R_2//C_2)$. A droite, influence de la variation de la capacité C_2 sur le graphe.

Le graphe de l'impédance correspondant à ce circuit est constitué de deux demi-cercles de diamètre R_1 et R_2 lorsque les valeurs des constantes de temps τ_1 et τ_2 sont différentes. L'évolution de la forme de la courbe dans le diagramme de Nyquist est représentée sur la figure 2.21. La forme de la courbe est voisine d'un demi-cercle lorsque les constantes de temps τ_1 et τ_2 sont voisines, lorsqu'elles sont égales le graphe est un demi-cercle.

2.4.2.4.5. Circuit de type ($(R_1+(R_2//C_2)//C_1)$)

Une autre combinaison des éléments RC est donnée sur la figure 2.22. L'expression de l'impédance correspondante dans le plan de Laplace est :

$$Z(j\omega) = \frac{(R_1 + R_2)\cdot\left[1 + j\omega\cdot\frac{(R_1\cdot R_2\cdot C_1 + R_1\cdot R_2\cdot C_2)}{R_1 + R_2}\right]}{1 - R_1\cdot R_2\cdot C_1\cdot C_2\cdot\omega^2 + j\omega\cdot(R_1\cdot C_1 + R_2\cdot C_2 + R_2\cdot C_1)} \qquad (2.32)$$

Le graphe est constitué de deux demi-cercles de diamètres R_1 et R_2 lorsque la valeur de la capacité C_1 est petite devant celle de C_2. Dans le cas contraire, où la capacité C_2 est très inférieure à celle de C_1, la forme de la courbe est un demi-cercle figure 2.22.

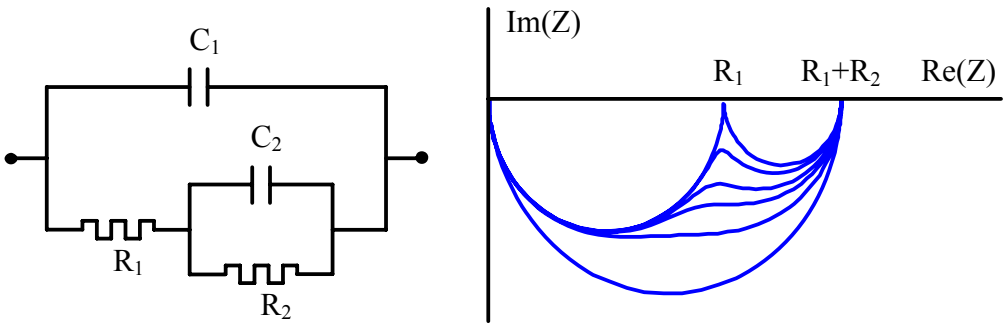

Figure 2.22 : Circuit de type ($(R_1+(R_2//C_2)//C_1)$) et diagramme de Nyquist. Influence de la variation de la capacité C_1.

2.4.2.4.6. Impédance d'un circuit ($(R_1//C_1)+C_2$)

L'impédance totale du circuit de la figure (2.23) a pour expression :

$$Z(j\omega) = \frac{1 + j\omega\cdot R_1\cdot(C_1 + C_2)}{j\omega\cdot C_2 - R_1\cdot C_1\cdot C_2\cdot\omega^2} \qquad (2.33)$$

et son tracé est donné sur la figure 2.23.

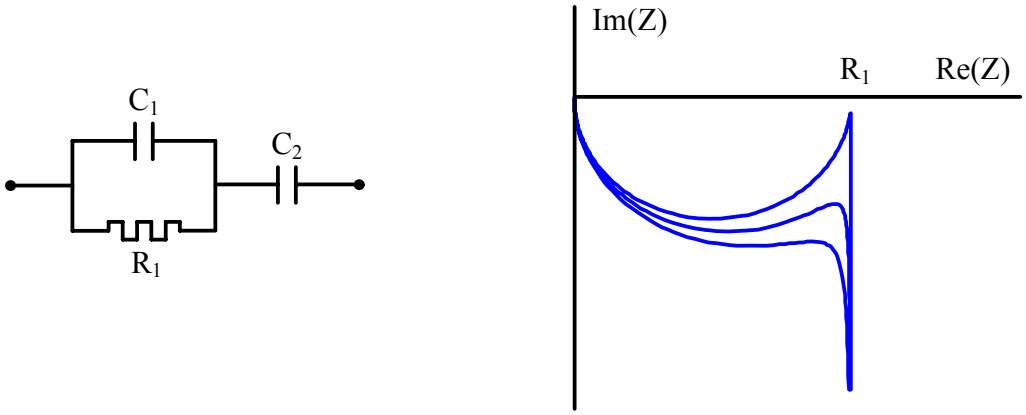

Figure 2.23 : Impédance du circuit ($(R_1//C_1)+C_2$) et diagramme de Nyquist. Influence de la variation de la capacité C_1.

2.4.3. Modèle d'impédance d'une pile PEM

Le modèle que l'on peut définir part de l'architecture de la cellule élémentaire d'une pile PEM, d'où l'on déduit un modèle électrique caractérisant les différentes zones de celle-ci (figure 2.24). L'axe des x correspond à l'axe de déplacement des espèces et c'est selon cet axe que sont définies les différentes impédances : résistance des contacts, capacité de double couche des électrodes en parallèle sur l'impédance caractéristique des phénomènes électrochimiques (activation et transport) et résistance de la membrane.

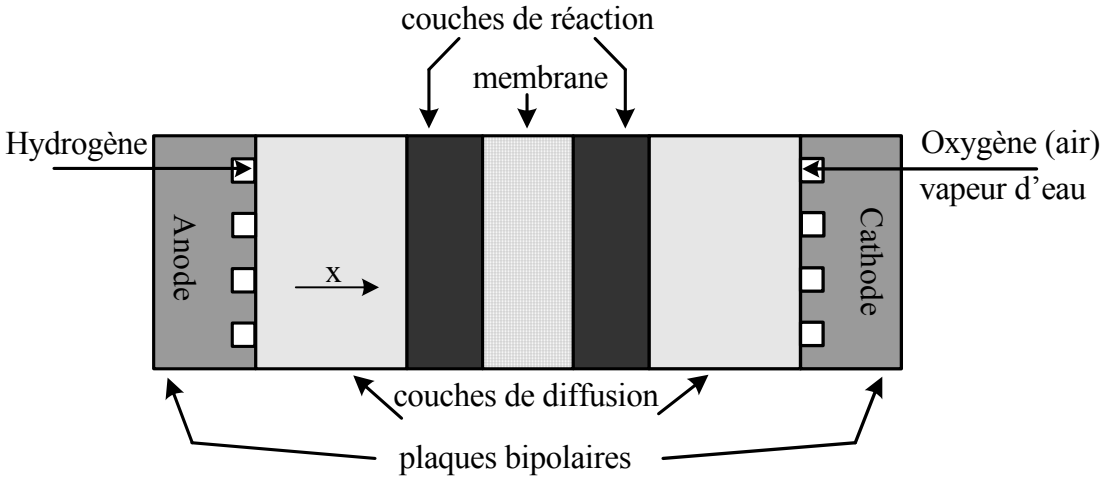

Figure 2.24 : Différentes zones d'une cellule élémentaire.

L'ordre de grandeur de différentes couches constituant une cellule de pile à combustible (figure 2.24) est donné dans le tableau 2.4 [Fri03].

Couche	Epaisseur	unité
Plaques bipolaires	(1 à 10)	mm
Canaux	(0,1 à 1)	mm
Couches de diffusion	(0,1 à 0,5)	mm
Couches de réaction (électrodes)	50	µm
Membrane type Nafion	(20 à 200)	µm
Membrane type Gore	(15 à 40)	µm
Rayon des pores :		
- Couche de diffusion	10	µm
- Couche de réaction	10	nm

Tableau 2.4 : Ordre de grandeur physique des couches d'une pile à combustible.

Si on compare les ordres de grandeur des rayons des pores de la couche de diffusion et de réaction donnés dans le tableau, on trouve que celui de la couche de réaction est 1000 fois inférieur à celui de la couche de diffusion. La pénétration des molécules des gaz est donc plus aisé dans la couche de diffusion ce qui facilite leur répartition sur la couche de réaction.

Ce modèle est symétrique de part et d'autre de la membrane et est souvent simplifié suivant celui de la figure 2.25 où l'on regroupe l'ensemble des résistances de contacts et de la membrane et des termes correspondant aux phénomènes situés aux électrodes.

Cette simplification repose sur une hypothèse qui considère que la réaction anodique est beaucoup plus rapide que la réaction cathodique dans le cas d'une pile alimentée avec de l'hydrogène pur et de l'oxygène extrait de l'air [Fri04]. Cette réaction est ralentie par la faible concentration de l'oxygène dans l'air. Les phénomènes de transfert au niveau de l'anode peuvent donc être négligés. Alors, la représentation de la pile peut être limitée au schéma indiqué sur la figure 2.26.

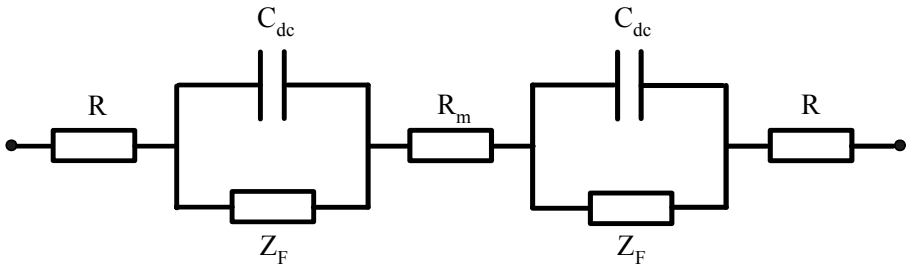

Figure 2.25 : Schéma électrique équivalent d'une cellule élémentaire.

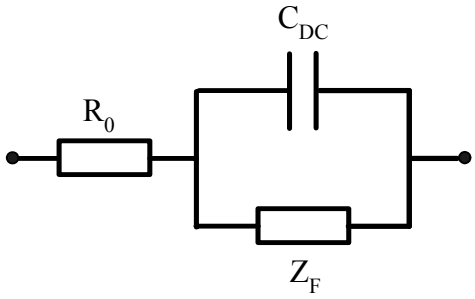

Figure 2.26 : Schéma électrique simplifié d'une cellule élémentaire.

2.4.4. Définition de l'impédance d'une pile à combustible

Une cellule de pile à combustible peut être considérée comme une simple interface électrochimique. La réaction électrochimique de base dans cette interface est de type redox. L'impédance la plus simple d'une électrode a été représentée sur la figure 2.26.

2.4.4.1. Condensateur de double couche

La présence de charges positives sur la surface de l'électrolyte et de charges négatives sur la surface de l'électrode présente un phénomène qu'on appelle la double couche électrique. Le courant faradique issu du processus électrochimique n'est pas lié au courant de charge de la capacité de double couche, ce qui conduit à placer celle-ci en parallèle sur l'impédance représentative des phénomènes électrochimiques (impédance faradique) [Gab96, Mac87].

Selon les effets que l'on souhaite mettre en évidence, différents modèles de la capacité de double couche ont été publiés [Dia96]. Nous exposons brièvement dans ce qui suit, les trois principaux modèles physiques de la couche double électrique : les modèles de Helmholtz, de Gouy et Chapman, et de Stern.

2.4.4.1.1. Modèle de Helmholtz

Helmholtz a étudié la nature capacitive de l'interface électrochimique entre un conducteur électronique solide (électrode) et un conducteur ionique liquide (électrolyte). Il modélisa cette dernière par deux répartitions superficielles de charges de signe opposé, comme dans un condensateur classique, l'une de nature électronique côté électrode et l'autre de nature ionique côté électrolyte (figure 2.27).

La capacité surfacique C de la couche double électrique, ainsi modélisée, est celle d'un condensateur classique à deux armatures identiques. Son expression est donnée par :

$$C_H = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_o \cdot S}{d} \tag{2.34}$$

où S est la surface active de l'électrode, d est la distance entre les plaques, qui est donc le rayon des ions, ε est la permittivité diélectrique du milieu et ε_o est la permittivité du vide.

Le problème de l'approche de Helmholtz réside dans l'hypothèse de la localisation des charges au voisinage immédiat de l'interface, hypothèse certes légitime côté électrode, eu égard à la grande densité d'électrons libres dans les métaux, mais plus guère concevable pour l'électrolyte. En outre, ce modèle ne rend nullement compte de la variation de la capacité avec la tension. D'où une modélisation plus fine, nécessaire pour tenir compte de la variation de la capacité en fonction de la tension ce qui est le cas dans une pile à combustible.

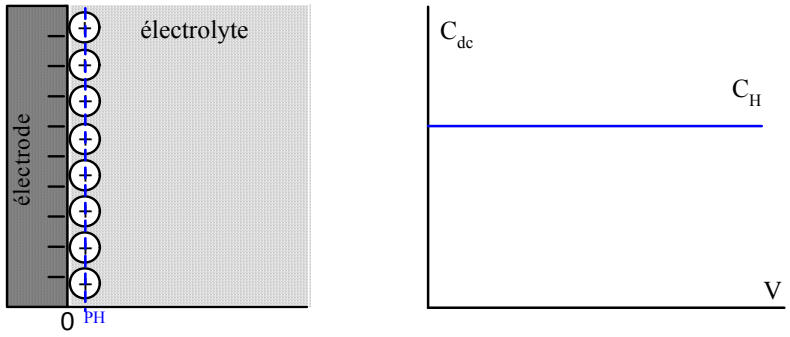

Figure 2.27 : Modèle de la double couche électrique d'après Helmholtz

2.4.4.1.2. Modèle de Gouy et Chapman

Gouy et Chapman considèrent le comportement capacitif de la couche double électrique en tenant compte du phénomène de distribution de charges (ions) dans le volume de l'électrolyte liquide (figure 2.28). En effet, afin de justifier la variation expérimentale de la valeur de la capacité C_{dc} avec la différence de potentiel V, ils ont supposé que les ions dans l'électrolyte sont soumis à une agitation thermique, la charge qui apparaît dans l'électrolyte, à l'interface électrode - électrolyte, ne peut être que diffusée, d'où l'utilisation, parfois, du terme de couche double diffusée. Dans cette dernière, la concentration en excès de charges diminue avec la distance à l'électrode jusqu'à atteindre la valeur nulle loin de l'interface.

L'expression de la capacité de double couche considérée s'écrit :

$$C_{dc} = \sqrt{\frac{2 \cdot e^2 \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_o c^*}{k \cdot T}} \cosh\left(\frac{e}{2 \cdot k \cdot T} \cdot (v_m - v_e) \right) \qquad (2.35)$$

où e est la charge de l'électron, k la constante de Boltzmann, T la température, c^* est la concentration de l'espèce ionique et $(v_m - v_e)$ la différence de potentiel de l'électrode et l'électrolyte.

L'approche de Gouy et Chapman montre que la valeur théorique de la capacité de double couche croît avec la différence de potentiel. Cependant, pour des grandes valeurs de la différence de potentiel, la valeur de la capacité tend vers l'infinie.

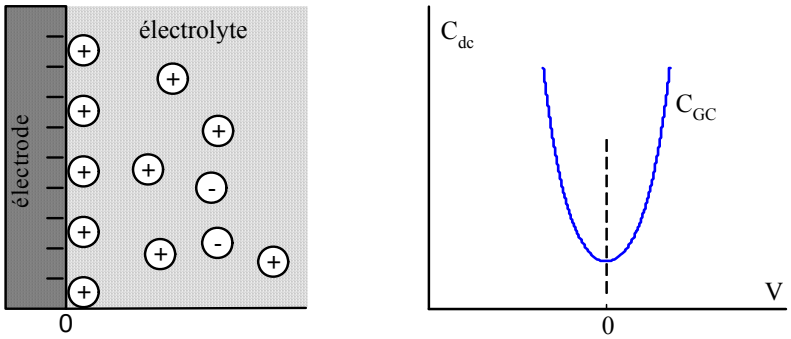

Figure 2.28 : Modèle de la double couche électrique d'après Gouy et Chapman.

2.4.4.1.3. Modèle de Stern

Stern améliora l'approche de Gouy et Chapman, en tenant compte des ions et du solvant dans l'électrolyte. Les ions sont entourés par une couche de molécules du solvant ce qui évite qu'ils s'approchent de l'électrode jusqu'à une distance nulle (figure 2.29). Dans le cas d'une pile à combustible PEM, la membrane est un solide, alors le solvant peut être considéré comme les molécules d'eau produites ou provenant de l'hydratation. Donc, lors de la formation de la couche double électrique, ces ions n'existent qu'à partir d'une certaine distance de la surface de l'électrode (figure 2.29). Ce modèle consiste à diviser la couche double électrique en deux régions distinctes. La première appelée couche compacte, ou couche de Helmholtz, est constituée d'ions solvatés adsorbés à la surface de l'électrolyte. Le lieu des centres des ions solvatés définit un plan appelé plan externe de Helmholtz (PEH), situé à une distance x_2, le potentiel dans ce point est v_2. La seconde couche correspond à la couche diffusée telle que l'ont définie Gouy et Chapman.

L'expression de la capacité de double couche s'écrit alors :

$$\frac{1}{C_{dc}} = \frac{x_2}{\varepsilon \cdot \varepsilon_o} + \frac{1}{\sqrt{\frac{2 \cdot e^2 \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_o \cdot C^*}{k \cdot T}} \cosh\left(\frac{e}{2 \cdot k \cdot T}(v_2 - v_e)\right)} \tag{2.36}$$

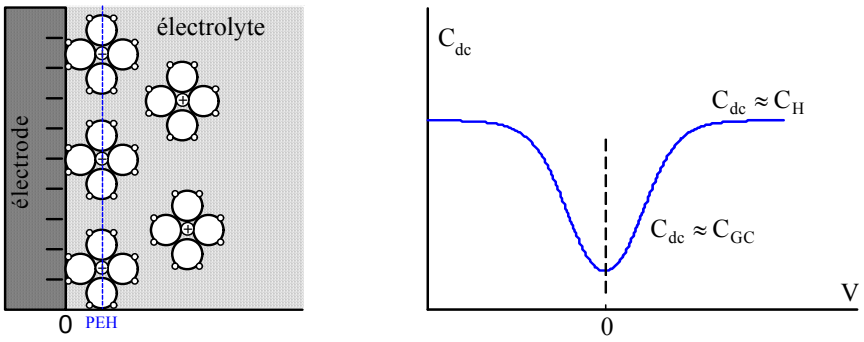

Figure 2.29 : Modèle de la double couche électrique d'après Stern.

On remarque d'après cette expression que ces deux couches se présentent en série. C'est donc la somme de deux condensateurs branchés en série. L'un a pour valeur la capacité de Helmholtz pour une distance entre les armatures égale à x_2 et

l'autre celle du condensateur de Gouy et Chapman.

$$\frac{1}{C_{DC}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \tag{2.37}$$

2.4.4.2. Impédance Faradique

La réaction chimique dans une pile à combustible PEM est à chaque électrode du type redox. Afin d'obtenir un modèle de ce type de réaction, on rappelle dans ce paragraphe le principe général de calcul d'une impédance faradique. Pour cela on considère le modèle simplifié de la figure 2.30. Le milieu considéré est constitué d'un milieu électrolytique comportant les espèces réductrice et oxydante, milieu limité à l'une de ses extrémités par une électrode. Supposons que cette électrode soit une électrode négative productrice d'électrons (anode). L'espèce oxydée a perdu ses électrons et s'éloigne de l'électrode, l'espèce réductrice s'en rapproche.

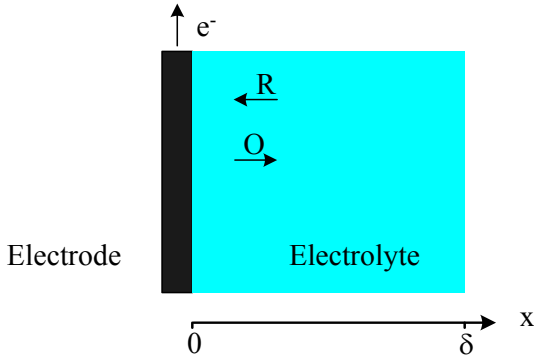

Figure 2.30 : Domaine de calcul de l'impédance faradique.

L'équation de la réaction redox peut être écrite dans le sens de l'oxydation, sous la forme suivante :

$$R \underset{K_R}{\overset{K_O}{\leftrightarrow}} O + n \cdot e \tag{2.38}$$

R et O désignant respectivement l'espèce réduite et l'espèce oxydée d'un couple redox, et n le nombre d'électrons échangés dans la réaction. On rappelle que ce nombre est égal à 2 dans le cas des piles à hydrogène.

La relation entre le courant faradique et le potentiel de l'électrode fait

apparaître la valeur de ce potentiel et les concentrations interfaciales des espèces réductrice et oxydante [Dia96, Gir00]. Comme indiqué précédemment l'impédance est définie pour un système linéaire. Pour cela on linéarise cette relation en effectuant un développement limité au premier ordre :

$$\Delta I_F(t) = \left(\frac{\partial I_F}{\partial V}\right)\cdot \Delta V(t) + \left(\frac{\partial I_F}{\partial c_R}\right)\cdot \Delta c_R(0,t) + \left(\frac{\partial I_F}{\partial c_O}\right)\cdot \Delta c_O(0,t) \tag{2.39}$$

ou en utilisant la transformation de Laplace de cette fonction en t :

$$\Delta \bar{I}_F(p) = \left(\frac{\partial I_F}{\partial V}\right)\cdot \Delta \bar{V}(p) + \left(\frac{\partial I_F}{\partial c_R}\right)\cdot \Delta \bar{c}_R(0,p) + \left(\frac{\partial I_F}{\partial c_O}\right)\cdot \Delta \bar{c}_O(0,p) \tag{2.40}$$

L'impédance Z_F du système est définie par :

$$\begin{aligned} \bar{Z}_F(p) &= \frac{\Delta \bar{V}(p)}{\Delta \bar{I}_F(p)} \\ &= \left(\frac{\partial V}{\partial I_F}\right) - \left(\frac{\partial I_F}{\partial c_R}\right)\cdot\left(\frac{\partial V}{\partial I_F}\right)\cdot\frac{\Delta \bar{c}_R(0,p)}{\Delta \bar{I}_F} - \left(\frac{\partial I_F}{\partial c_O}\right)\cdot\left(\frac{\partial V}{\partial I_F}\right)\cdot\frac{\Delta \bar{c}_O(0,p)}{\Delta \bar{I}_F} \end{aligned} \tag{2.41}$$

L'impédance faradique apparaît comme la somme de trois impédances. La première est la résistance de transfert de charges liée à la cinétique de la réaction :

$$R_{tc} = \left(\frac{\partial V}{\partial I_F}\right) \tag{2.42}$$

Les deux autres termes de l'équation (2.43) sont des impédances de concentration liées au transport de matière et la cinétique de la réaction de transfert de charges :

$$\begin{aligned} Z_R(p) &= -\left(\frac{\partial I_F}{\partial c_R}\right)\cdot\left(\frac{\partial V}{\partial I_F}\right)\cdot\frac{\Delta \bar{c}_R(0,p)}{\Delta \bar{I}_F(p)} \\ Z_O(p) &= -\left(\frac{\partial I_F}{\partial c_O}\right)\cdot\left(\frac{\partial V}{\partial I_F}\right)\cdot\frac{\Delta \bar{c}_O(0,p)}{\Delta \bar{I}_F(p)} \end{aligned} \tag{2.43}$$

Par définition, la vitesse globale de la réaction électrochimique $\Omega(t)$ (en $mol.m^{-2}.s^{-1}$), est la différence entre les vitesses des réactions partielles d'oxydation

$\Omega_O(t)$ et de réduction $\Omega_R(t)$:

$$\begin{aligned}\Omega(t) &= \Omega_O(t) - \Omega_R(t) \\ &= K_O(t)\cdot c_R(0,t) - K_R(t)\cdot c_O(0,t)\end{aligned} \tag{2.44}$$

Les vitesses partielles étant égales au produit d'une constante de vitesse K (en s^{-1}) par la concentration interfaciale c (en $mol.m^{-2}$), les constantes de vitesse K_O et K_R varient exponentiellement avec la tension V [Dia96, Gir00, Mac87, Gab96] :

$$\begin{aligned}K_O(t) &= k_O \cdot e^{\frac{\alpha_O \cdot n \cdot F}{R \cdot T}\cdot V(t)} \\ K_R(t) &= k_R \cdot e^{\frac{-\alpha_R \cdot n \cdot F}{R \cdot T}\cdot V(t)}\end{aligned} \tag{2.45}$$

où k_O et k_R sont des constantes de vitesse, α_O et α_R les coefficients de transfert de charge et avec :

$$\alpha_O + \alpha_R = 1 \tag{2.46}$$

En posant :

$$\alpha = \alpha_O = 1 - \alpha_R \tag{2.47}$$

on peut n'utiliser qu'un seul coefficient de transfert de charge α.

Le courant faradique s'exprime en fonction de la vitesse des réactions à la surface de l'électrode par une relation de la forme :

$$\begin{aligned}I_F(t) &= n \cdot F \cdot S \cdot \Omega(t) \\ &= n \cdot F \cdot S \cdot \left[c_R(0,t)\cdot k_O \cdot e^{\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T}\cdot V(t)} - c_O(0,t)\cdot k_R \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)\cdot n \cdot F}{R \cdot T}\cdot V(t)} \right]\end{aligned} \tag{2.48}$$

où S représente la surface active de l'électrode en m².

2.4.4.2.1. Résistance de transfert de charges R_T

Dans le voisinage d'un point de fonctionnement (V, I_F), la résistance de transfert de charges ne dépend pas du temps et peut être déduite de la relation

précédente :

$$\frac{\partial I_F}{\partial V} = \frac{n^2 \cdot F^2}{R \cdot T} \cdot S \cdot \left[k_O \cdot C_R \cdot \alpha \cdot e^{\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot V} + k_R \cdot C_O \cdot (1-\alpha) \cdot e^{\frac{-(1-\alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot V} \right] \tag{2.49}$$

Les concentrations étant constantes sont prises égales à leur valeur stationnaire à l'instant initial C_R et C_0.

Soit :

$$R_T = \frac{R \cdot T}{n^2 \cdot F^2 \cdot S} \cdot \frac{1}{\alpha \cdot C_R \cdot k_O \cdot e^{\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot V} + (1-\alpha) \cdot C_O \cdot k_R \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot V}} \tag{2.50}$$

2.4.4.2.2. Impédances de concentration

Les équations des impédances de concentration (2.45) sont le produit de trois termes. Le premier est la dérivée partielle du courant par rapport à la concentration interfaciale, le deuxième est la résistance du transfert de charge et le troisième est le rapport de la concentration et du courant faradique dans le plan de Laplace.

Le premier terme est simplement obtenu en dérivant l'équation (2.50) par rapport à la concentration interfaciale de l'espèce réduite et par rapport à celle de l'espèce oxydée :

$$\begin{aligned} \frac{\partial I_F}{\partial c_R} &= n \cdot F \cdot S \cdot k_O \cdot e^{\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot V} \\ \frac{\partial I_F}{\partial c_O} &= -n \cdot F \cdot S \cdot k_R \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot V} \end{aligned} \tag{2.51}$$

Les concentrations des espèces en $mol.m^{-3}$ obéissent à une équation de diffusion dite seconde loi de Fick [Dia96, Gir00, Mac87] :

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_R(x,t)}{\partial t} &= D_R \cdot \frac{\partial^2 c_R(x,t)}{\partial x^2} \\ \frac{\partial c_O(x,t)}{\partial t} &= D_O \cdot \frac{\partial^2 c_O(x,t)}{\partial x^2} \end{aligned} \tag{2.52}$$

où D_O et D_R sont les coefficients de diffusion en $m^2.s^{-1}$.

Ces équations sont résolues à l'aide de la transformation de Laplace et deviennent :

$$\begin{aligned} p\cdot\bar{c}_R(x,p)-c_R(x,0) &= D_R\cdot\frac{\partial^2\bar{c}_R(x,p)}{\partial x^2} \\ p\cdot\bar{c}_O(x,p)-c_O(x,0) &= D_O\cdot\frac{\partial^2\bar{c}_O(x,p)}{\partial x^2} \end{aligned} \qquad (2.53)$$

Elles ont une solution que l'on peut écrire sous la forme :

$$\begin{aligned} \bar{c}_R(x,p) &= \frac{c_R(x,0)}{p}+A_R(p)\cdot e^{-\sqrt{\frac{p}{D_R}}\cdot x}+B_R(p)\cdot e^{\sqrt{\frac{p}{D_R}}\cdot x} \\ \bar{c}_O(x,p) &= \frac{c_O(x,0)}{p}+A_O(p)\cdot e^{-\sqrt{\frac{p}{D_O}}\cdot x}+B_O(p)\cdot e^{\sqrt{\frac{p}{D_O}}\cdot x} \end{aligned} \qquad (2.54)$$

Trois types de conditions aux limites interviennent. La première concerne le temps et indique qu'à l'instant initial les concentrations sont homogènes dans toute l'épaisseur du milieu :

$$\begin{aligned} c_R(x,0) &= C_R \\ c_O(x,0) &= C_O \end{aligned} \qquad (2.55)$$

La deuxième concerne la frontière externe du domaine où l'on suppose que l'on est assez loin de l'électrode pour que les concentrations ne varient pas en fonction du temps :

$$\begin{aligned} c_R(\delta,t) &= c_R(\delta,0) = C_R \\ c_O(\delta,t) &= c_O(\delta,0) = C_O \end{aligned} \qquad (2.56)$$

La troisième lie les variations des concentrations à la surface de l'électrode où les flux molaires des espèces sont aux signes près une image du courant faradique :

$$\bar{I}_F(p) = n \cdot F \cdot S \cdot D_R \cdot \left(\frac{\partial \bar{c}_R(x,p)}{\partial x} \right)_{x=0} = -n \cdot F \cdot S \cdot D_O \cdot \left(\frac{\partial \bar{c}_O(x,p)}{\partial x} \right)_{x=0} \tag{2.57}$$

Ces trois relations permettent de déterminer les constantes des solutions générales des équations (2.56) et donnent pour les concentrations :

$$\begin{aligned} \bar{c}_R(x,p) &= \frac{C_R}{p} + \frac{\bar{I}_F(p)}{n \cdot F \cdot S \cdot D_R \cdot \sqrt{\frac{p}{D_R}} \cdot ch\left(\sqrt{\frac{p}{D_R}} \cdot \delta \right)} \cdot sh\left(\sqrt{\frac{p}{D_R}} \cdot (x - \delta) \right) \\ \bar{c}_O(x,p) &= \frac{C_O}{p} - \frac{\bar{I}_F(p)}{n \cdot F \cdot S \cdot D_O \cdot \sqrt{\frac{p}{D_O}} \cdot ch\left(\sqrt{\frac{p}{D_O}} \cdot \delta \right)} \cdot sh\left(\sqrt{\frac{p}{D_O}} \cdot (x - \delta) \right) \end{aligned} \tag{2.58}$$

Ainsi, les termes recherchés pour calculer les impédances de concentration sont :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \bar{c}_R(0,p)}{\Delta \bar{I}_F} \approx \frac{d\bar{c}_R(0,p)}{d\bar{I}_F} &= -\frac{th\left(\sqrt{\frac{p}{D_R}} \cdot \delta \right)}{n \cdot F \cdot S \cdot \sqrt{p \cdot D_R}} \\ \frac{\Delta \bar{c}_O(0,p)}{\Delta \bar{I}_F} \approx \frac{d\bar{c}_O(0,p)}{d\bar{I}_F} &= \frac{th\left(\sqrt{\frac{p}{D_O}} \cdot \delta \right)}{n \cdot F \cdot S \cdot \sqrt{p \cdot D_O}} \end{aligned} \tag{2.59}$$

Les relations (2.44, 2.45, 2.53, 2.61) conduisent alors à :

$$\begin{aligned} \bar{Z}_R(p) &= R_T.k_O \cdot e^{\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot V} \cdot \frac{th\left(\sqrt{\frac{p}{D_R}} \cdot \delta \right)}{\sqrt{p.D_R}} \\ \bar{Z}_O(p) &= R_T.k_R \cdot e^{\frac{-(1-\alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot V} \cdot \frac{th\left(\sqrt{\frac{p}{D_O}} \cdot \delta \right)}{\sqrt{p.D_O}} \end{aligned} \tag{2.60}$$

2.4.4.2.3. Impédance de Warburg

On obtient des impédances dépendant du choix de la limite δ du domaine considéré. Si cette limite tend à l'infini, ce qui revient à traiter un problème dans un domaine semi infini, la somme de ces deux impédances est connue sous le nom d'impédance de Warburg et a pour valeur dans le domaine fréquentiel :

$$Z_W(\omega) = Z_R(\omega) + Z_O(\omega) = \frac{\sigma \cdot (1 - j)}{\sqrt{\omega}} \tag{2.61}$$

avec :

$$\sigma = \frac{R_T}{\sqrt{2}} \cdot \left[\frac{k_O \cdot e^{\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot V}}{\sqrt{D_R}} + \frac{k_R \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot V}}{\sqrt{D_O}} \right] \tag{2.62}$$

Le symbole de l'impédance de Warburg est la lettre W et son tracé dans le plan de Nyquist est représenté par une droite de pente –45° (figure 2.31).

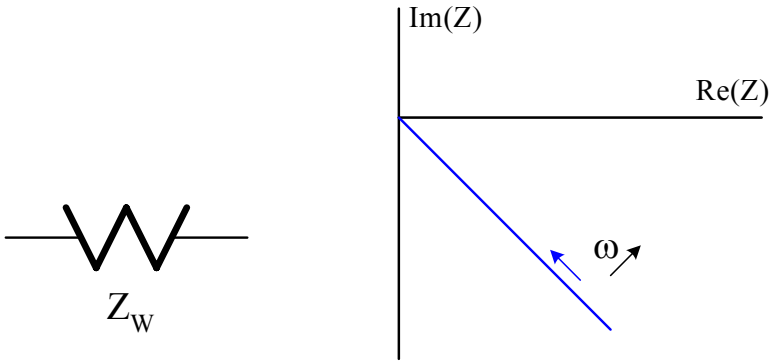

Figure 2.31 : Impédance de Warburg dans le plan de Nyquist.

2.4.4.2.4. Impédance de diffusion

Si on fixe la limite de diffusion à δ du domaine considéré cela revient à traiter un problème dans un domaine fini.

$$Z_\delta(\omega) = R_T \cdot \left[k_O \cdot e^{\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot V} \cdot \frac{th\left(\sqrt{\frac{j \cdot \omega}{D_R}} \cdot \delta\right)}{\sqrt{j \cdot \omega \cdot D_R}} + k_R \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot V} \cdot \frac{th\left(\sqrt{\frac{j \cdot \omega}{D_O}} \cdot \delta\right)}{\sqrt{j \cdot \omega \cdot D_O}} \right] \quad (2.63)$$

Cette impédance peut être simplifiée si l'on considère que les coefficients de diffusion sont égaux. En les remplaçant par un terme D, on obtient dans le domaine fréquentiel :

$$Z_\delta(\omega) = \rho \cdot \frac{th\left(\sqrt{\frac{j \cdot \omega}{D}} \cdot \delta\right)}{\sqrt{j \cdot \omega \cdot D}} \quad (2.64)$$

où :

$$\rho = R_T \cdot \left[k_O \cdot e^{\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot V} - k_R \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot V} \right] \quad (2.65)$$

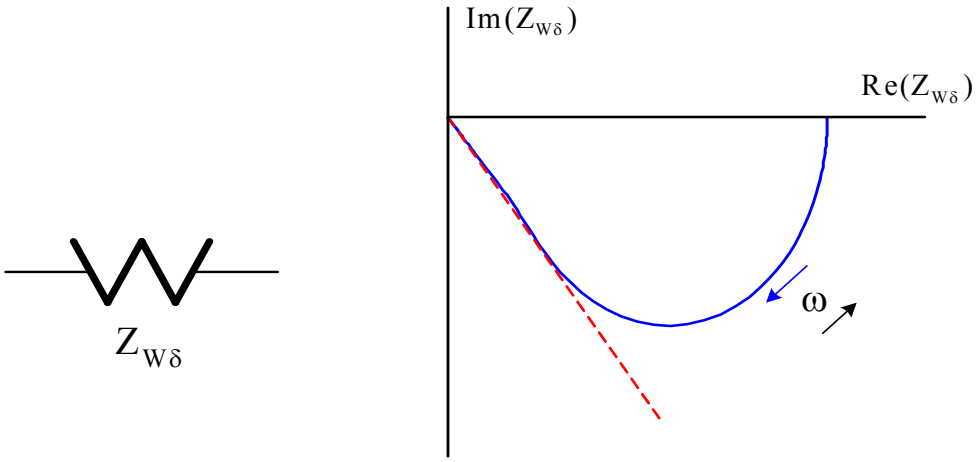

Figure 2.32 : Impédance de diffusion dans un milieu de dimension finie dans le plan de Nyquist.

Le symbole de cette impédance est la lettre W_δ indicée de l'épaisseur δ du domaine. Pour une valeur de δ tendant vers l'infini, on retrouve l'expression de l'impédance de Warburg. Il en est de même à fréquence élevée (figure 2.32).

2.4.4.3. Membrane

La membrane constitue le cœur de la pile à combustible PEM. Elle est conductrice de protons et imperméable aux gaz [And04]. C'est un électrolyte acide solide. Son rôle principal est de séparer les deux demi-réactions qui se passent continuellement aux électrodes et de faciliter le passage des protons de l'anode à la cathode.

Beaucoup de travaux ont encore lieu pour le développement de membranes [Age01, Hwa98]. Elles doivent avoir une bonne résistance mécanique et une bonne conduction ionique. La membrane n'est un bon conducteur de protons qu'en présence d'eau. Pour cela, une humidification externe des gaz est nécessaire. Cette humidité doit être optimale, car les membranes exigent de n'être ni inondée ni sèche [Liu03, Lat01, Sri01].

Un taux d'humidité caractérisant la teneur en eau de la membrane s'exprime comme le rapport entre le nombre de molécules d'eau et le nombre de sites sulfoniques SO_4^{2-} du polymère [Fri04, Zaw95] :

$$\lambda = \frac{n_{H2O}}{n_{SO_3^-}} \tag{2.66}$$

En pratique ce taux évolue entre 2 et 23 [Zaw95].

Le tableau 2.5 présente les paramètres caractéristiques de la membrane de type Nafion 117 [Fri04]. L'épaisseur a été adaptée à la membrane du Gore utilisée dans la pile à combustible du laboratoire (GREEN).

Grandeurs	symboles	valeurs	Unités
• Epaisseur de la membrane	δ_{mem}	30	µm
• Masse volumique de la membrane sèche	ρ_{sec}	2050	$kg.m^{-3}$
• Facteur de gonflement	g	0,0123	-
• Capacité d'échange ionique	$X_{H,sec}$	0,909	$mol.kg^{-1}$

Tableau 2.5 : Paramètres caractéristiques de la membrane de type Nafion 117.

La prise en compte des phénomènes physiques et chimiques intervenant dans la membrane conduit à des équations complexes dont la résolution est relativement lourde [Fri03].

Certains auteurs utilisent un modèle simple de la membrane de type Nafion [Fow02] pour décrire sa résistivité en fonction de l'intensité de courant, de la température et du taux d'humidification :

$$\rho_M = \frac{181{,}6\left[1+0{,}03\cdot\left(\frac{i}{S}\right)+0{,}062\cdot\left(\frac{T}{303}\right)^2\cdot\left(\frac{i}{S}\right)^{2{,}5}\right]}{\left[\lambda-0{,}634-3\cdot\left(\frac{i}{S}\right)\right]\cdot\exp\left[4{,}18\cdot\left(\frac{T-303}{T}\right)\right]} \tag{2.67}$$

Le paramètre λ est variable et correspond au taux d'humidité défini par la relation 2.68 [Zaw95].

Ainsi la résistance totale de la membrane pour une cellule élémentaire est représentée sous la forme suivante :

$$R_M = \frac{\rho_M \cdot \delta}{S} \tag{2.68}$$

Les figures 2.33 et 2.34 présentent les variations de la résistance de la membrane en fonction du taux d'humidité et de la température.

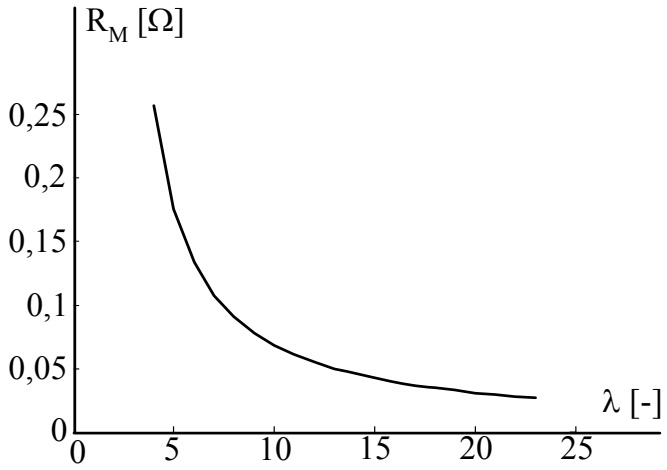

Figure 2.33 : Influence du taux d'humidification sur la résistance de la membrane.

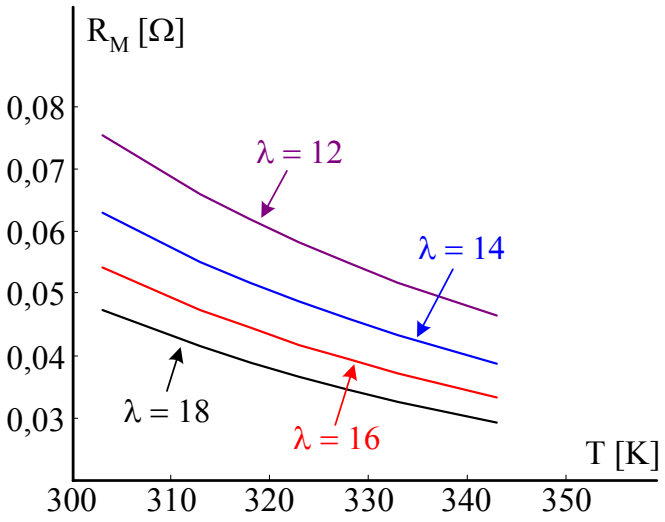

Figure 2.34 : Influence de la température sur la résistance de la membrane pour différents taux d'humidification.

2.5. Schéma simplifié d'une pile à combustible

On peut généraliser pour une pile à combustible le schéma électrique issu du modèle de Randles de la réaction d'oxydoréduction sur une électrode. Il suffit pour cela d'introduire l'impédance faradique déterminée pour une couche de diffusion finie, la résistance R_T et le terme $Z_{W\delta}$ de la figure 2.35 [Mac87].

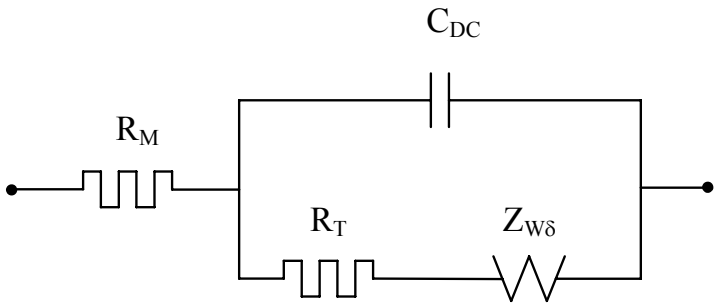

Figure 2.35 : Schéma électrique d'une cellule élémentaire de pile à combustible.

Le montage contient une capacité de double couche C_{DC}, une résistance R_T qui caractérise les phénomènes de transfert de charges aux électrodes et une impédance de diffusion convection $Z_{W\delta}$. La résistance R_M représente la membrane et les différentes résistances de contact.

2.5.1. Comportement fréquentiel des modèles

2.5.1.1. Modèle simple

La représentation la plus simple d'une cellule de pile à combustible sous la forme d'un schéma électrique est donnée sur la figure 2.36. C'est le schéma de la figure 2.23 où l'impédance faradique en parallèle sur la capacité de double couche est réduite à la résistance de transfert de charges. Dans ce cas, les phénomènes de diffusion sont négligés.

$$Z(\omega) = R_M + \frac{R_T}{1 + j\omega \cdot R_T \cdot C_{DC}} \tag{2.69}$$

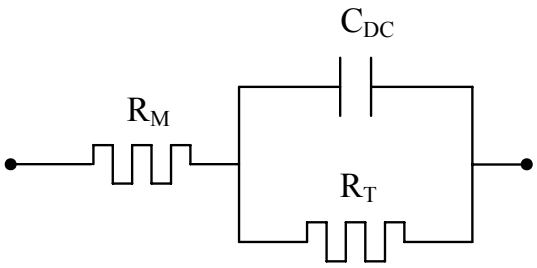

Figure 2.36 : Impédance simple d'une cellule électrochimique.

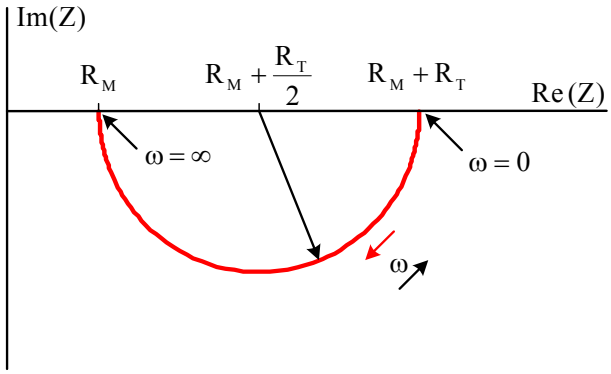

Figure 2.37 : Impédance du modèle simple dans le plan de Nyquist.

Le tracé de cette impédance dans le plan de Nyquist correspond à un demi-cercle de centre ($R_M + R_T/2$, 0) et de rayon $R_T/2$ (figure 2.37).

A basse fréquence, l'impédance tend vers $R_M + R_T/2$, à haute fréquence, elle tend vers R_M, la résistance de la membrane et des connexions.

Le maximum de l'effet capacitif correspond au point ($R_M + R_T/2$, -RT/2) et est obtenu pour :

$$\omega \cdot R_T \cdot C_{DC} = 1 \tag{2.70}$$

2.5.1.2. Modèle de Randles

Nous tenons compte ici des phénomènes de diffusion avec une couche de diffusion finie (figure 2.35). L'impédance de diffusion-convection $Z_{W\delta}$ s'écrit sous la forme :

$$Z_{W\delta} = R_D \cdot \frac{\text{th}\sqrt{j\omega \cdot \tau_D}}{\sqrt{j\omega \cdot \tau_D}} \tag{2.71}$$

avec R_D en Ω et τ_D est en s

L'impédance totale du circuit est :

$$Z(\omega) = R_M + \frac{1}{j\omega \cdot C_{DC} + \dfrac{1}{R_T + R_D \cdot \dfrac{\text{th}(\sqrt{j\omega \cdot \tau_D})}{\sqrt{j\omega \cdot \tau_D}}}} \tag{2.72}$$

Le tracé de cette impédance dans le plan de Nyquist est représenté sur la figure 2.38.

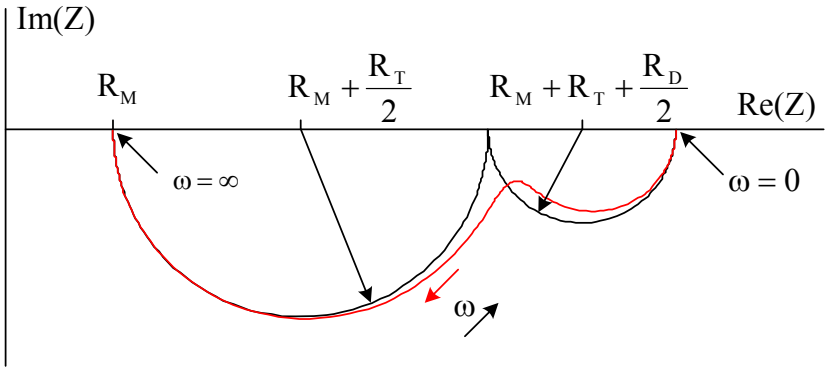

Figure 2.38 : Impédance du modèle de la figure 2.29 dans le plan de Nyquist.

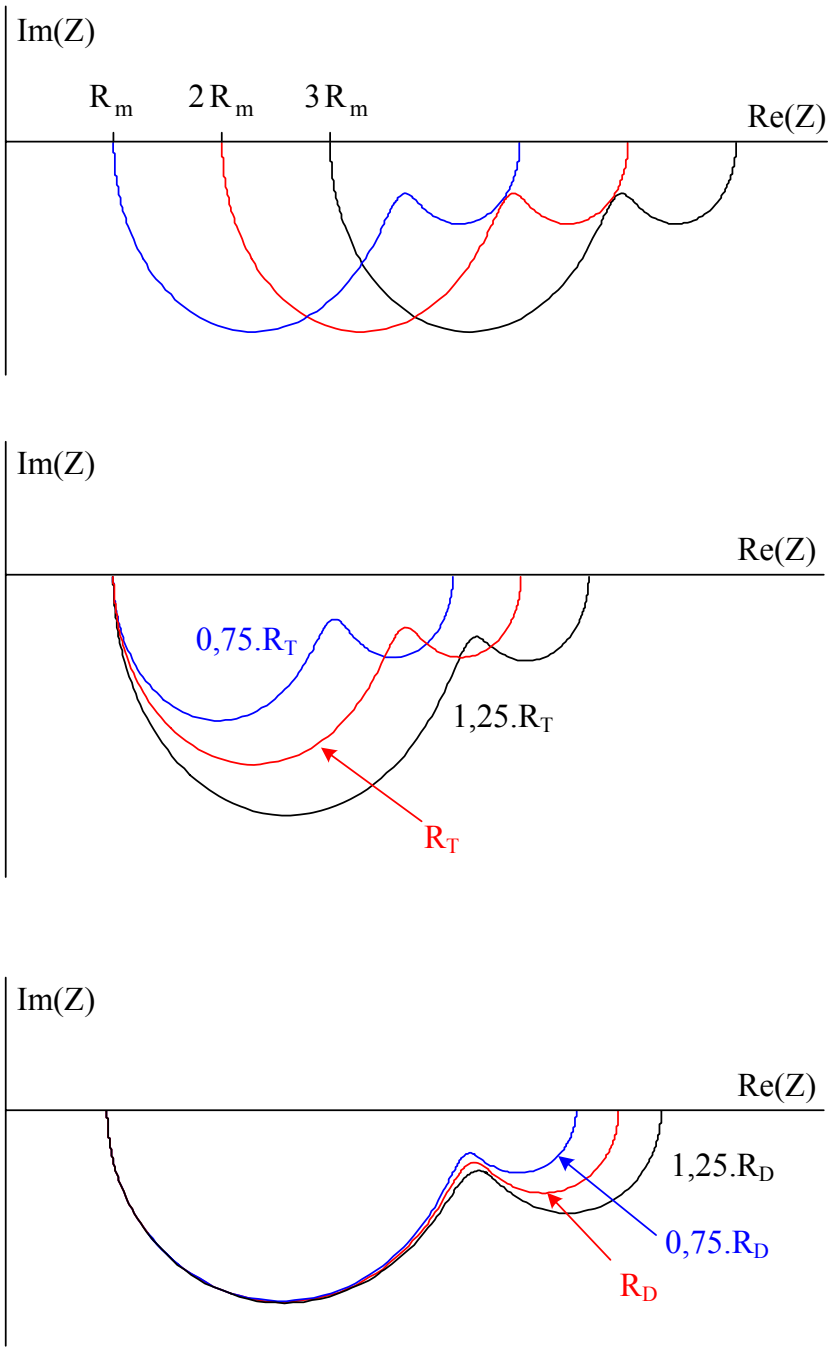

Figure 2.39 : Influence des paramètres résistifs.

La représentation de cette impédance dans le plan de Nyquist s'apparente à deux arcs de cercle, le premier de centre ($R_M + R_T/2$, 0) et de rayon $R_T/2$ et le deuxième de centre (0, $R_M + R_T + R_D/2$) et de rayon $R_D/2$.

Cette remarque sur ces arcs de cercle qui approchent la représentation de cette impédance explique aisément l'influence des termes résistifs R_M, R_T et R_D sur la valeur de l'impédance.

Une modification de R_M ne fait que translater la représentation de l'impédance. Une modification de R_T ne modifie pas le point correspondant à $\omega = \infty$ mais modifie le rayon du demi-cercle des hautes fréquences (figure 2.39).

Une modification de R_D ne modifie pas la trajectoire à haute fréquence mais celle correspondant aux phénomènes de transport par diffusion à basse fréquence (figure 2.39).

Une modification de la capacité ou du terme τ_D ne change pas les valeurs de l'impédance à basse fréquence ou à haute fréquence mais éloigne plus ou moins la trajectoire de l'impédance des deux demi-cercles (figure 2.40).

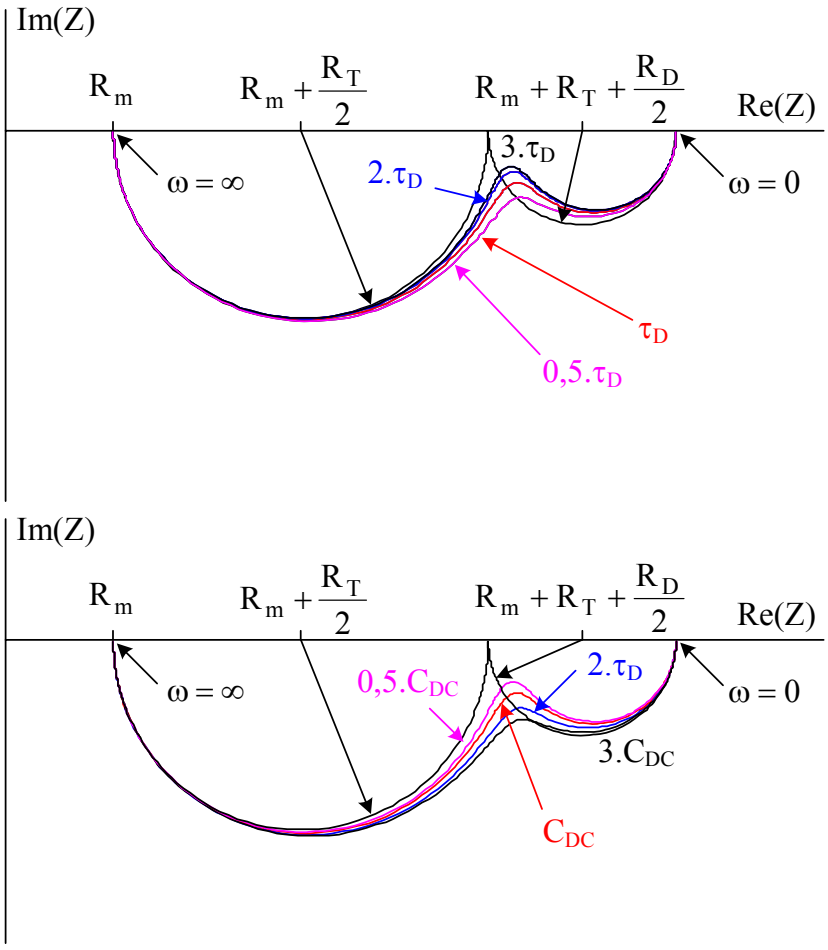

Figure 2.40 : Influence de la capacité (en haut) et de τ_D (en bas).

2.5.2. Modélisation par des éléments discrets

2.5.2.1. Principe

On peut aisément montrer que la forme de l'impédance de diffusion-convection s'apparente à l'impédance d'une ligne de transmission à constantes réparties de type RC. Soit donc, la ligne représentée sur la figure 2.41 et caractérisée par une longueur L, une résistance linéique r et une capacité linéique c. Cette ligne est court-circuitée à son extrémité en x = L.

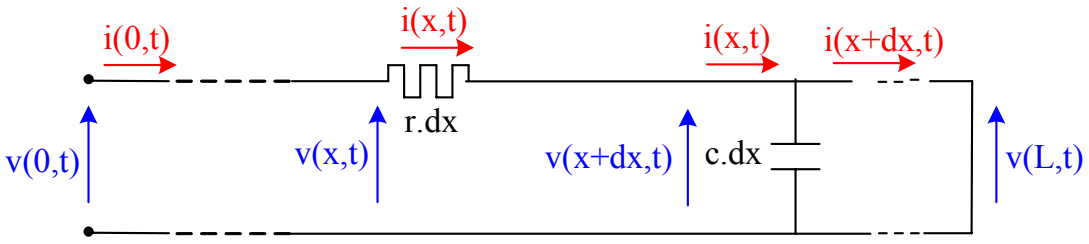

Figure 2.41 : Ligne de transmission à constantes réparties.

L'évolution de la tension et du courant le long d'une telle ligne s'écrit sous forme des dérivées partielles suivantes :

$$\frac{\partial v(x,t)}{\partial x} = -r \cdot i(x,t)$$

$$\frac{\partial i(x,t)}{\partial x} = -c \cdot \frac{\partial v(x,t)}{\partial t} \qquad (2.73)$$

avec :

$$v(L,t) = 0 \qquad (2.74)$$

En supposant r et c constantes, et en dérivant l'équation de la tension par rapport à la variable d'espace "x", on obtient :

$$\frac{\partial^2 v(x,t)}{\partial x^2} = r \cdot c \cdot \frac{\partial v(x,t)}{\partial t} \qquad (2.75)$$

Cette équation est une forme simplifiée de l'équation des Télégraphistes. Elle s'apparente à la seconde loi de diffusion de Fick (équation 2.54). La quantité 1/r.c est

à rapprocher du coefficient de diffusion des espèces oxydées et réduites D_i.

Cette équation est résolue à l'aide des transformations de Laplace :

$$p \cdot \bar{v}(x,p) = \frac{1}{r \cdot c} \cdot \frac{\partial^2 \bar{v}(x,p)}{\partial x^2} \tag{2.76}$$

Elle a une solution que l'on peut écrire sous la forme suivante :

$$\bar{v}(x,p) = A \cdot e^{-\sqrt{r \cdot c \cdot p} \cdot x} + B \cdot e^{\sqrt{r \cdot c \cdot p} \cdot x} \tag{2.77}$$

et :

$$\bar{i}(x,p) = \frac{\sqrt{r \cdot c \cdot p}}{r} \cdot (A \cdot e^{-\sqrt{r \cdot c \cdot p} \cdot x} - B \cdot e^{\sqrt{r \cdot c \cdot p} \cdot x}) \tag{2.78}$$

Avec la condition à l'extrémité de la ligne (x = L), l'impédance de la ligne est, dans le domaine fréquentiel :

$$Z_L(j\omega) = \frac{\bar{v}(0,p)}{\bar{i}(0,p)} = R \cdot \frac{th(\sqrt{R \cdot C \cdot j\omega})}{\sqrt{R \cdot C \cdot j\omega}} \tag{2.79}$$

où R = r.L et C = c.L représentent la résistance et la capacité totales de la ligne.

On retrouve bien la forme de l'impédance de diffusion-convection donnée par la relation (2.73), en assimilant R_D à R et τ_D à R.C. On peut ensuite discrétiser le modèle à constantes réparties en plaçant plus ou moins de branches R-C en parallèle (figure 2.42).

On a comparé, sur la figure 2.43, l'impédance obtenue en fonction de la fréquence pour différentes valeurs du nombre de branches n. Les branches ont les mêmes caractéristiques. Dès deux branches, l'allure de l'impédance en fonction de la fréquence est bien représentée. Lorsque le nombre de branches tend vers l'infini, on retrouve exactement l'impédance de diffusion-convection.

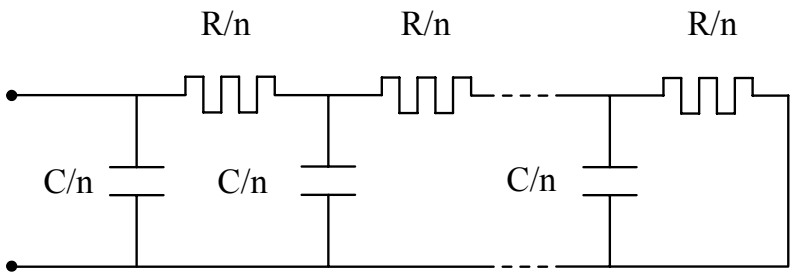

Figure 2.42 : Modèle discrétisé de l'impédance de diffusion-convection.

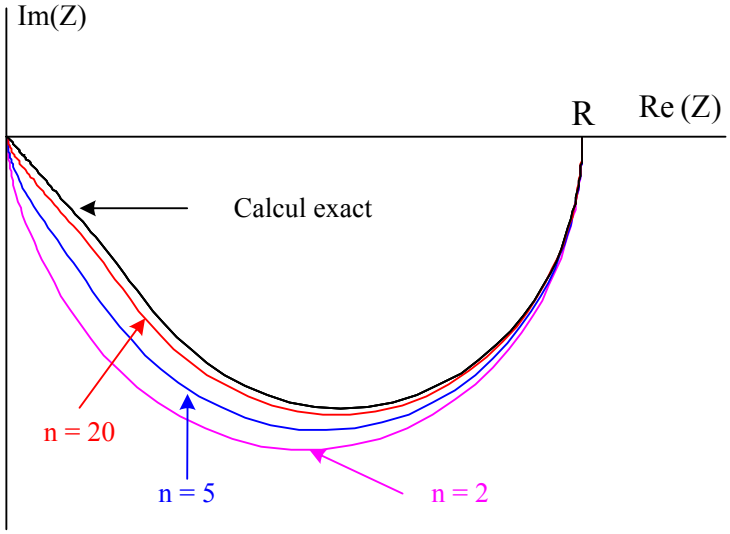

Figure 2.43 : Impédance de diffusion-convection en fonction du nombre de branches identiques n.

2.5.2.2. Modèle à deux branches différentes

L'objectif est l'obtention d'un modèle discret le plus simple possible. Pour faire, nous proposons de représenter l'impédance de diffusion-convection par deux branches RC (figure 2.44). Précédemment on a supposé les éléments des deux branches identiques. Afin d'améliorer ce modèle réduit, on peut prendre des éléments différents [Sad04]. On a alors quatre paramètres R_1, R_2, C_1 et C_2 dont les sommes des éléments résistifs et capacitifs sont respectivement égales à R et à C mais sur lesquels on peut agir pour améliorer le modèle à deux branches (figure 2.44).

La figure 2.45 montre que le choix pour le couple R_1, C_1 de la première branche de valeurs égales à R/5 et C/10 donne de meilleurs résultats. En effet l'écart pour ces

valeurs, entre la courbe représentative de l'impédance obtenue et celle correspondant à l'impédance théorique, est le plus faible.

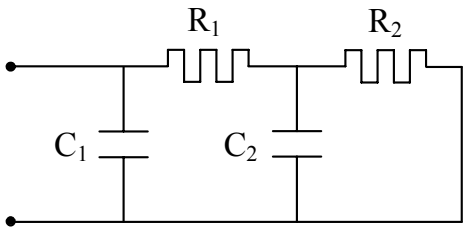

Figure 2.44 : Modèle réduit à deux branches différentes.

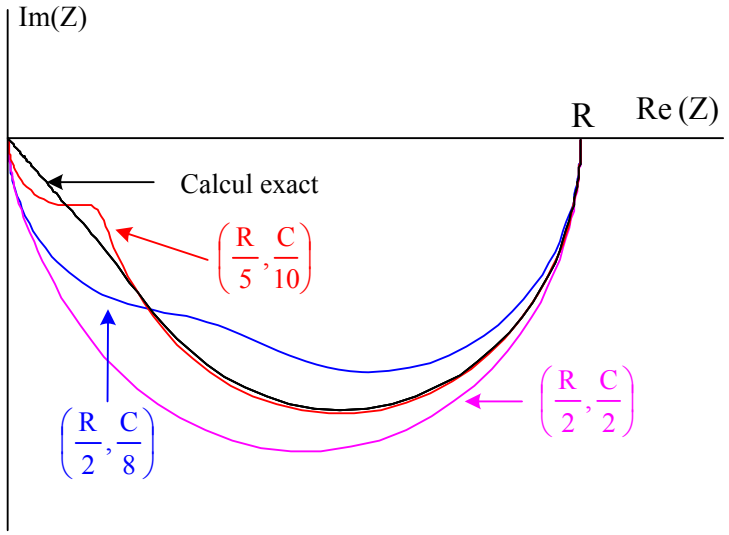

Figure 2.45 : Impédance de diffusion-convection, modèle réduit à deux branches (entre parenthèses, valeur des éléments de la première branche R_1-C_1).

Cet écart est considéré à partir de la forme des courbes, indépendamment de la fréquence correspondant aux points tracés. Si on tient compte de la fréquence et que l'on trace l'écart entre la valeur théorique et la valeur approchée divisée par la valeur de la résistance R (qui correspond au maximum du module de l'impédance théorique) :

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\left\| Z_L(\omega) - Z_{2\text{branches}}(\omega) \right\|}{R} \qquad (2.80)$$

on obtient un résultat différent en particulier à moyenne et à basse fréquence, zone où les phénomènes de diffusion interviennent (figure 2.46).

Afin de diminuer l'erreur apparaissant sur cette figure, on peut essayer de définir les quatre éléments du modèle à deux branches à l'aide d'une méthode d'identification en faisant coller le modèle au mieux à l'impédance (2.81) sur une plage de fréquence donnée.

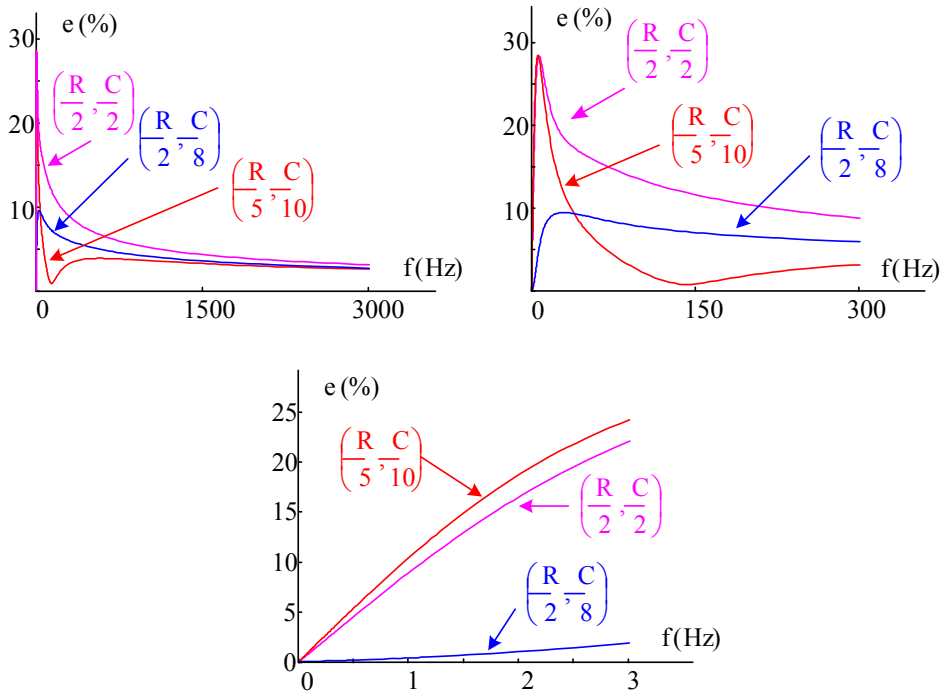

Figure 2.46 : Erreur du modèle en fonction de la fréquence (entre parenthèses, valeur des éléments de la première branche R_1-C_1).

Si l'on prend par exemple un couple R-C où R = 0,1 Ω et C = 0,3 F et que l'on identifie les valeurs des éléments du modèle à deux branches sur différentes plages de fréquence, on obtient les valeurs données dans le tableau 2.6 et les différents tracés des figures 2.47 et 2.48.

Plage de fréquence (Hz)	R1	R2	C1	C2
0 - 100	0,0274	0,0726	0,0285	0,1353
0 - 500	0,0232	0,0768	0,0234	0,1278
0 - 2 000	0,0212	0,0788	0,0206	0,1255
0 - 10 000	0,0208	0,0792	0,0198	0,1251

Tableau 2.6 : Valeurs des paramètres en fonction de la plage de fréquence d'identification.

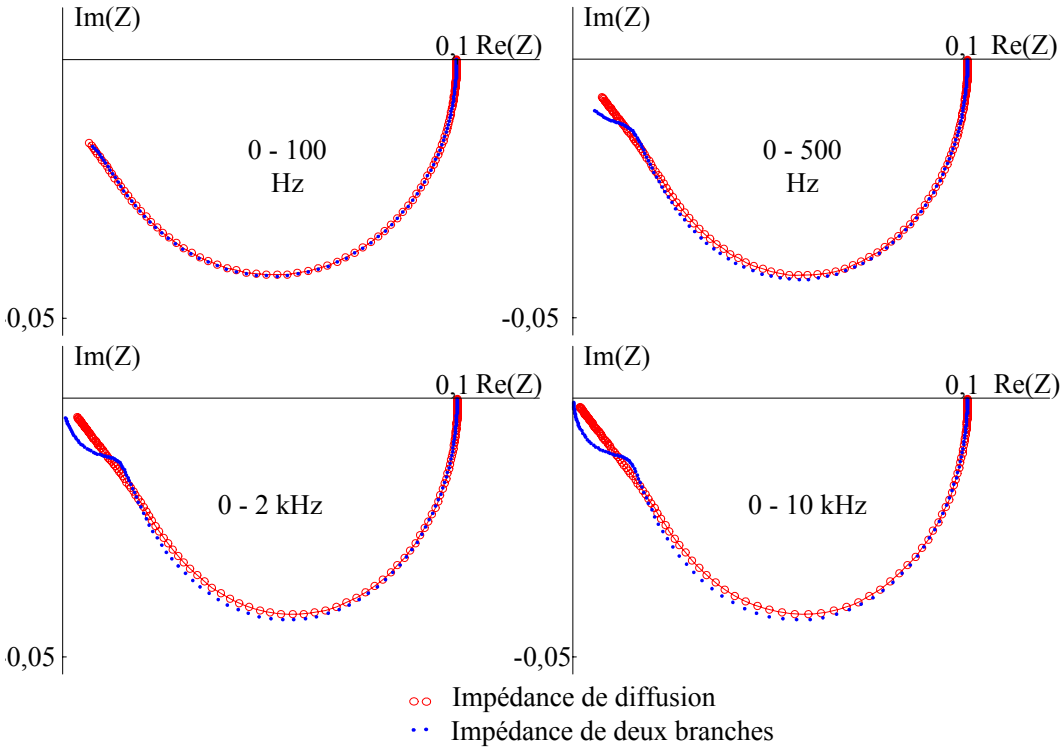

Figure 2.47 : Comparaison du modèle de diffusion-convection avec le modèle à deux branches selon la plage de fréquence d'identification.

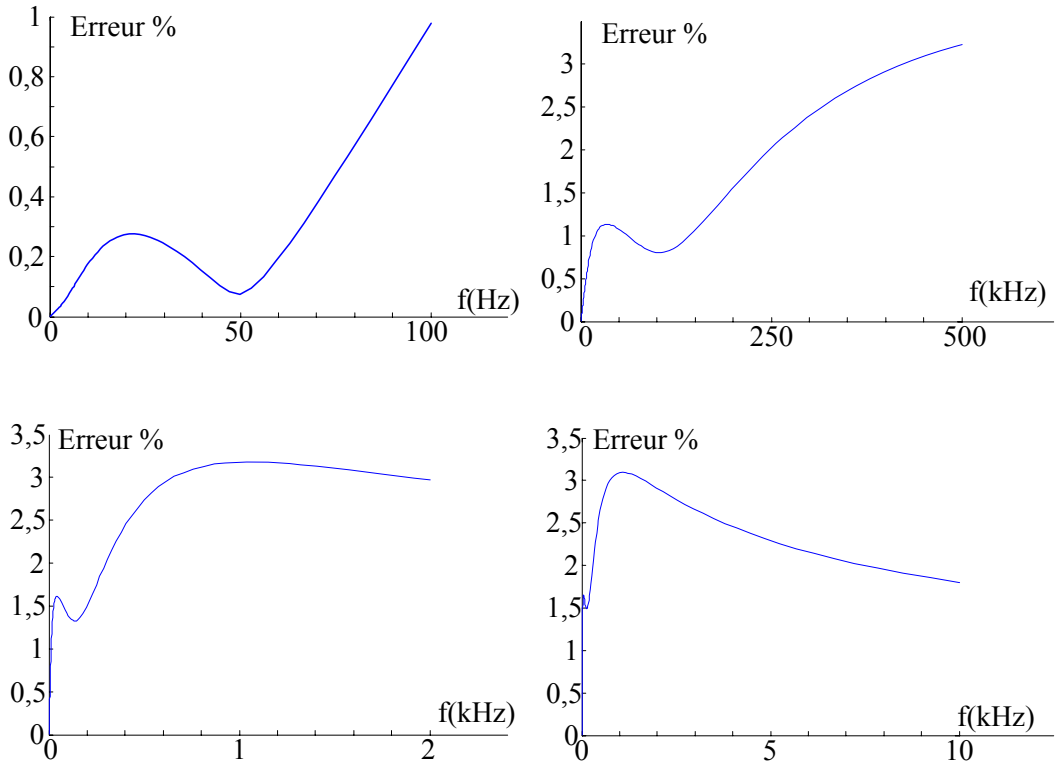

Figure 2.48 : Erreur du modèle en fonction de la plage de fréquence utilisée pour l'identification des paramètres.

On peut constater sur ces deux figures que l'erreur est plus faible à basse fréquence et que le modèle identifié est équivalent au modèle théorique lorsque l'identification est faite sur la plage 0-100 Hz. A haute fréquence, le nombre d'éléments n'est pas suffisant.

Si l'on veut obtenir un modèle valable à basse et à haute fréquence, il faut augmenter le nombre de branches. Avec trois branches on améliore le modèle sur toute la gamme 0-10 kHz, l'erreur étant inférieure à 2 % sur toute la gamme de fréquence (figure 2.49). On voit sur cette figure qu'avec quatre branches, elle est inférieure à 1%.

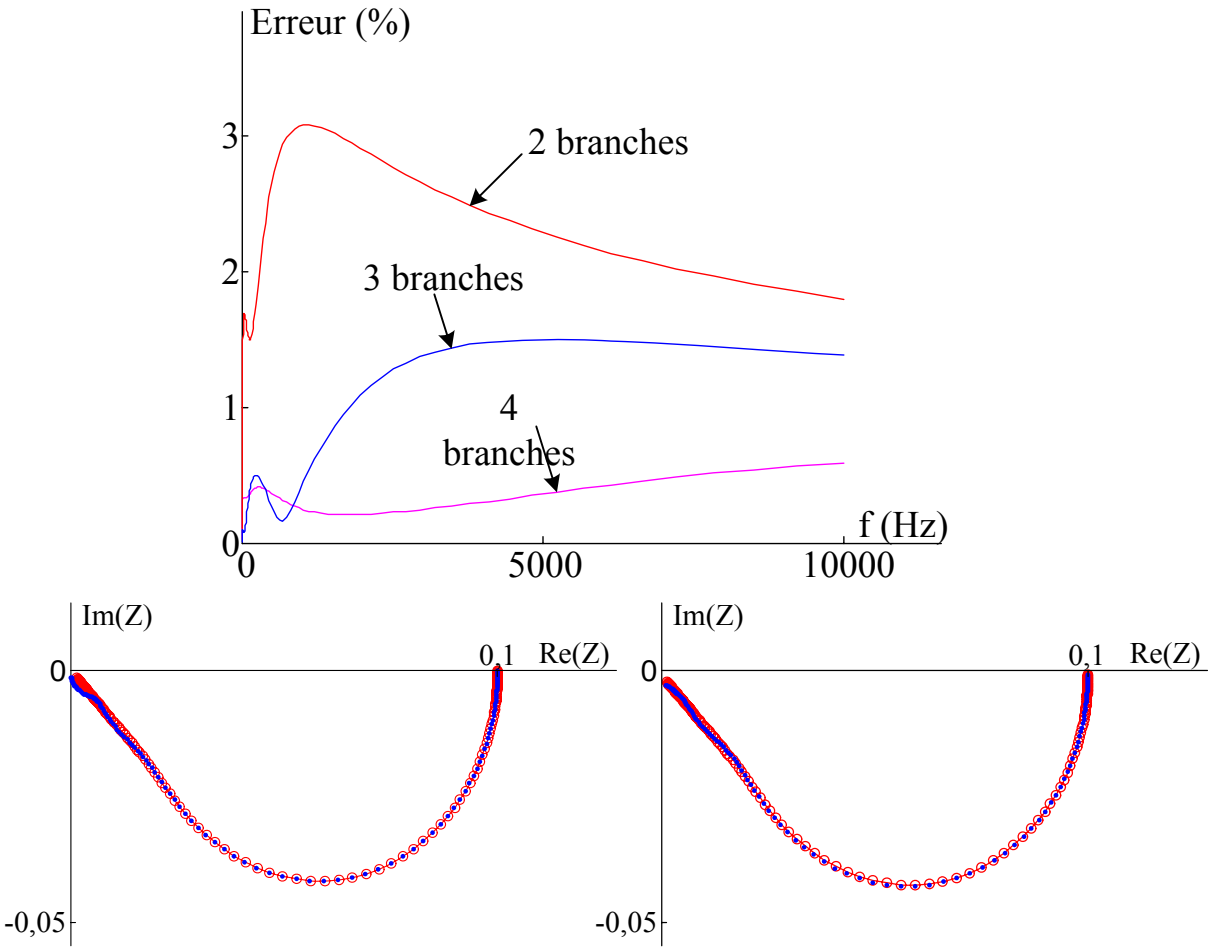

Figure 2.49 : Comparaison du modèle de diffusion-convection avec le modèle à trois (en bas, à gauche) et quatre (en bas, à droite) branches. En haut, comparaison des erreurs pour les modèles à deux, trois et quatre branches (identification sur la plage 0 - 10 kHz).

2.5.2.1. Modèle global avec des éléments discrets

Le modèle global avec des éléments discrets peut être représenté par le schéma de la figure 2.35 avec une représentation de l'impédance de diffusion-convection par deux branches différentes ou plus (figure 2.50). Il contient la résistance de la membrane R_M, la résistance de transfert R_T, un condensateur à double couche C_{DC} et deux branches R_1, C_1 et R_2, C_2 différentes ou plus si l'on utilise trois ou quatre branches.

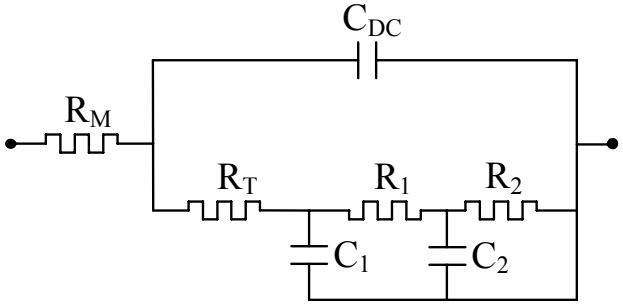

Figure 2.50 : Modèle d'impédance de la pile avec des éléments discrets.

L'impédance correspondant au modèle de la figure 2.50 a pour valeur :

$$Z(\omega) = R_M + \cfrac{1}{jC_{DC}\cdot\omega + \cfrac{1}{R_T + \cfrac{1}{jC_1\cdot\omega + \cfrac{1}{R_1 + \cfrac{1}{jC_2\cdot\omega + \cfrac{1}{R_2}}}}}} \qquad (2.81)$$

2.5.2.2. Comportement fréquentiel du modèle global avec des éléments discrets

L'influence des paramètres du modèle sur le comportement fréquentiel est donnée sur les figures 2.51 à 2.57.

La résistance de l'ensemble membrane contact, ne modifie pas la forme de la courbe, mais ne fait que la translater (figure 2.51). La résistance R_T intervient essentiellement en hautes et basses fréquences, elle modifie le rayon des courbes et décale le point d'intersection avec les basses fréquences (figure 2.52). La capacité de double couche intervient dans la modification de l'intersection des arcs et le déplacement des points par rapport à une fréquence donnée (figure 2.53).

On essaye de montrer l'influence des deux branches qui modélise l'impédance de diffusion-convection sur le modèle complet. Dans un premier temps, on montre l'effet des constantes de temps de chaque branche (figure 2.54). On remarque que lorsque la constante de temps d'une branche est nettement inférieure (1/10) à l'autre, le point et l'arc des basses fréquences diminuent.

Dans un deuxième temps, on fixe les valeurs des capacités $C_1 = C_2$ et $R_1 << R_2$ ou

$R_2 << R_1$ (figure 2.55). Même remarque que précédemment et une légère variation de l'intersection des arcs.

En dernier lieu on essaye de fixer les résistances $R_1 = R_2$ et $C_1 << C_2$, une modification de l'arc des moyennes et des basses fréquences est remarquable, mais le point d'intersection avec les basses fréquences n'a pas bougé (figure 2.56). Une remarque aussi est tirée, lorsque $C_2 << C_1$ la courbe s'apparente au cas de branches identiques (figure 2.56).

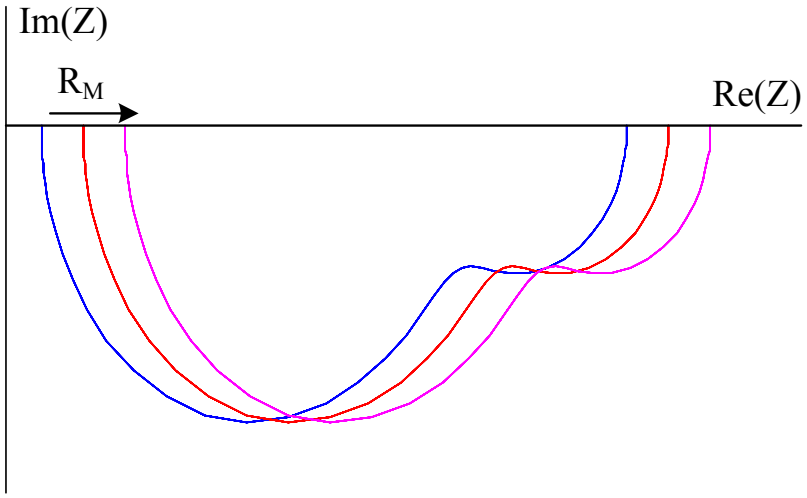

Figure 2.51 : Influence de la valeur de la résistance de la membrane R_M sur la valeur de l'impédance.

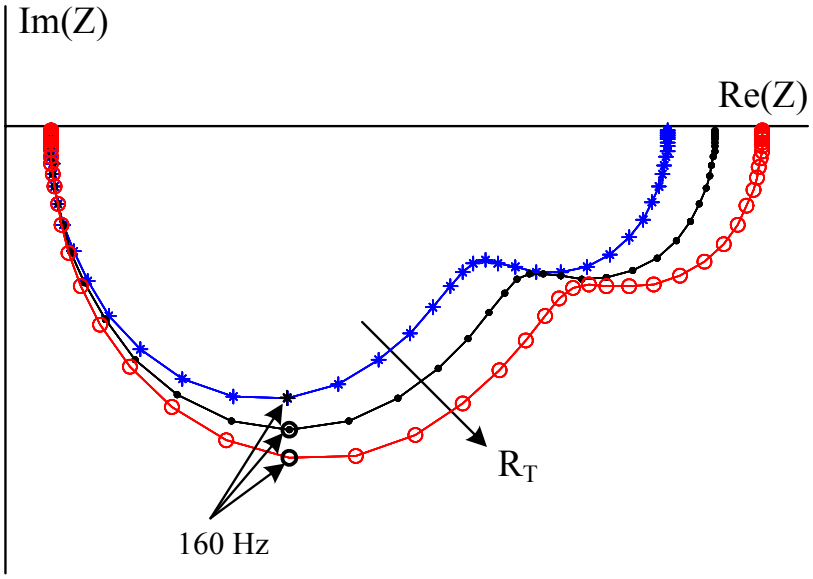

Figure 2.52 : Influence de la valeur de la résistance de transfert de charges R_T sur la valeur de l'impédance.

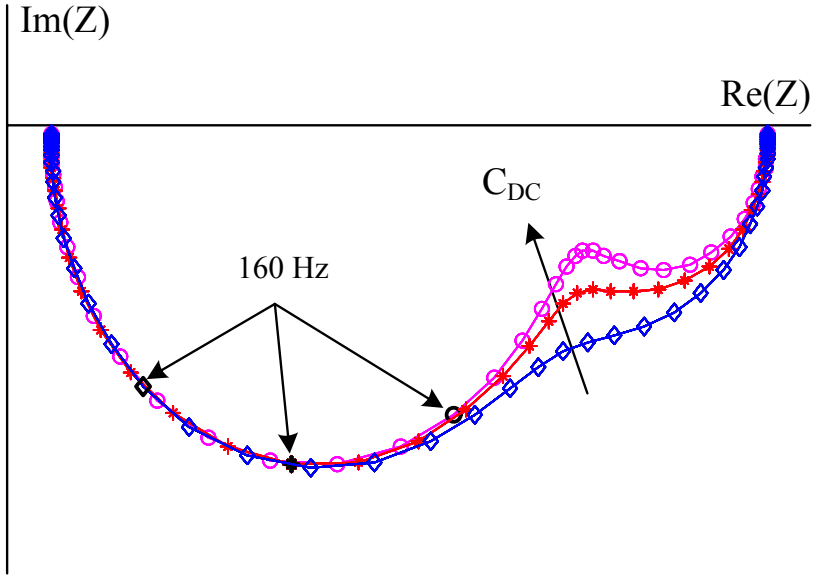

Figure 2.53 : Influence de la valeur de la capacité de double couche C_{DC} sur la valeur de l'impédance.

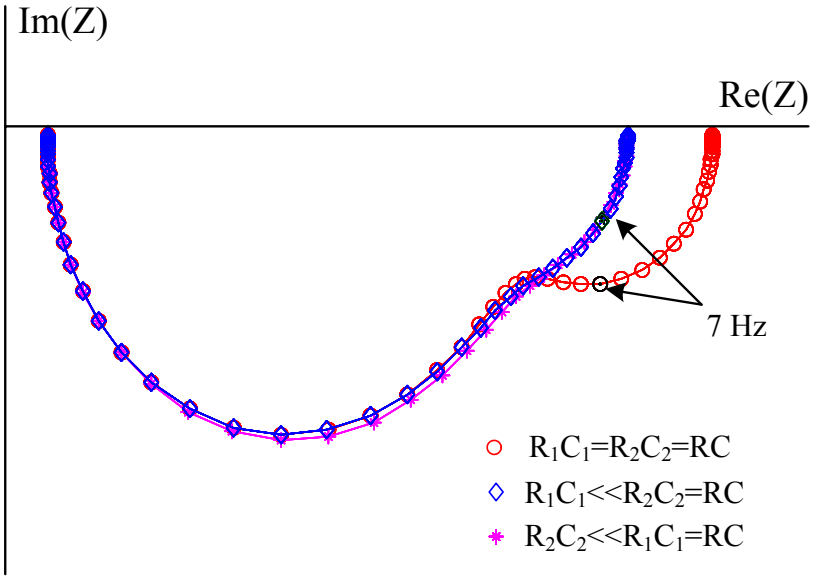

Figure 2.54 : Influence des valeurs des éléments des deux branches RC sur la valeur de l'impédance.

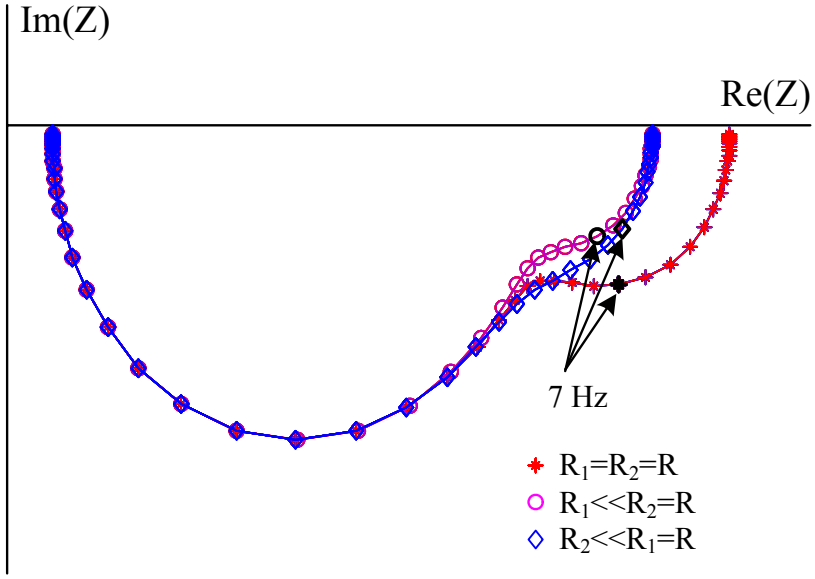

Figure 2.55 : Influence des valeurs des éléments des deux branches RC sur la valeur de l'impédance ($C_1 = C_2$ et $R_1 << R_2$ et $R_2 << R_1$).

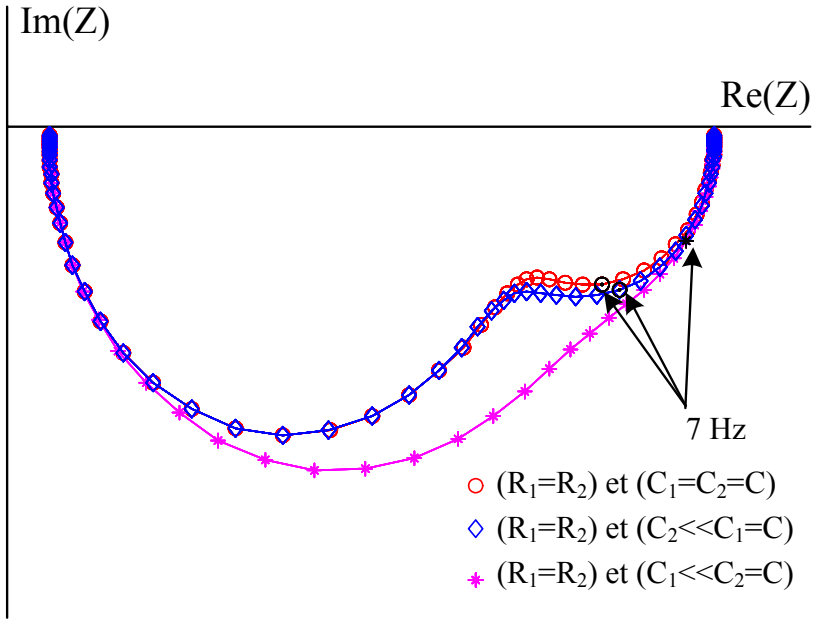

Figure 2.56 : Influence des valeurs des éléments des deux branches RC sur la valeur de l'impédance ($R_1 = R_2$ et $C_1 << C_2$ et $C_2 << C_1$).

2.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fait un rappel sur la caractéristique stationnaire de la tension de la pile à combustible en fonction du courant débité et une relation empirique a été donnée. Ensuite, nous avons établi un modèle d'impédance basé sur des éléments discrets tels que des résistances et des capacités. Pour cela, partant d'une modélisation électrochimique nous avons montré qu'une réaction redox peut être représentée par une ligne de transmission de type RC court-circuitée à son extrémité. Cette ligne est ensuite discrétisée en un nombre fini de branches. Nous avons montré que selon la plage de fréquence considérée deux, trois ou quatre branches conduisaient à des résultats satisfaisants.

Chapitre 3

Validation expérimentale et applications

Nous avons présenté dans le chapitre précédent, un modèle d'impédance de la pile à combustible PEM. Dans le présent chapitre, nous cherchons à valider ce modèle par des essais expérimentaux. Nous disposons dans notre laboratoire d'un banc de tests qui permet de réaliser des essais sur la pile à combustible. Tout d'abord, nous commençons par une description générale de ce banc de tests et de ses différents organes. Puis nous décrivons brièvement les différentes méthodes de mesure utilisées en régime stationnaire et dynamique.

Plusieurs mesures statiques et dynamiques sont effectuées sur un stack de pile à combustible PEM de 500 W disponible au GREEN et sur la pile de 5 kW du projet EPACOP.

Nous complétons ce chapitre par une application de notre modèle en électronique de puissance. Cette dernière consiste à utiliser un ensemble convertisseur statique - charge électrique associé à une pile à combustible afin d'analyser le comportement de la tension de sortie de la pile pour de fortes variations du courant [Sad05a]. Les résultats des simulations réalisées sont comparés aux résultats expérimentaux.

Nous terminons ce chapitre par des essais sur l'assèchement de la membrane et montrons que les variations haute fréquence du courant d'entrée du convertisseur statique peuvent être utilisées pour caractériser le niveau d'humidification de la membrane.

3.1. Dispositif expérimental (banc de tests du GREEN)

Le banc de tests disponible au GREEN est équipé d'une pile PEM de 500 W (figure 3.1). Il permet d'étudier le comportement de la pile à combustible avec des conditions opératoires variables. La température du stack est réglable par l'intermédiaire d'un circuit d'eau de refroidissement. Seul l'air alimentant la cathode est humidifié, l'humidificateur permettant aussi de régler la température de l'air injecté. Les débits des gaz et leur pression sont aussi réglables. La figure 3.2 illustre le schéma fonctionnel de l'installation et la position des différents auxiliaires.

Ce banc de tests est associé à un convertisseur statique permettant d'imposer le courant délivré par la pile. Ce courant peut être constant, sinusoïdal (de 0,05 Hz à 2 kHz) ou suivre des transitoires. Ces possibilités sont utilisées pour élaborer les modèles ou les valider.

Le système est commandé par un automate programmable gérant la sécurité (surintensité, dépassement de température, dépassement de pression…) et permettant d'imposer les références. La plupart des grandeurs physiques sont mesurées par les capteurs du système et sont accessibles de l'extérieur. Un système d'acquisition avec des cartes National Instrument permet l'extraction des grandeurs mesurées.

3.1.1. Gestion des gaz

L'hydrogène pur provient de bouteilles à 220 bars. Il arrive via des conduites équipées par deux détendeurs qui abaissent la pression à l'entrée du banc de tests. Cet hydrogène est fourni sec à l'anode de la pile.

L'air est comprimé dans un réservoir sous pression de 7 bars pour avoir une source permanente à pression constante. Il est ensuite filtré et séché avant qu'un détendeur abaisse sa pression.

Pour les deux gaz, cette pression peut évoluer entre 1 et 3 bars. Les différents essais réalisés dans cette thèse ont été réalisés à pression atmosphérique.

L'humidification a lieu du côté de la cathode et c'est l'air qui traverse un humidificateur à bulles. Il existe sur le banc une possibilité, contrôlée par l'automate,

de shunter l'humidificateur et de fournir de l'air sec à température ambiante à la pile.

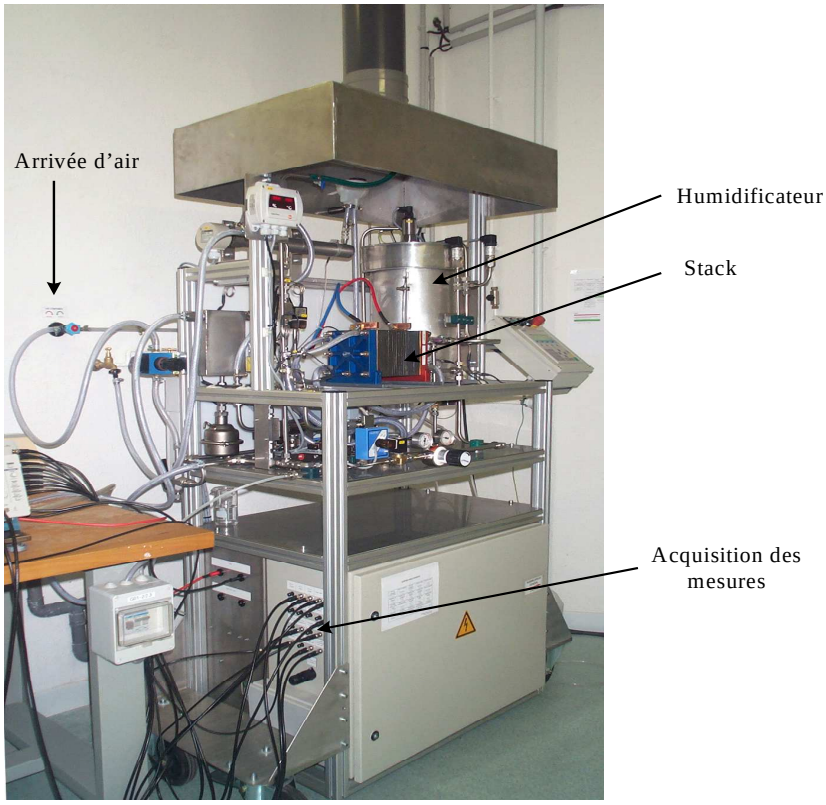

Figure 3.1 : Banc de tests à pile à combustible du GREEN.

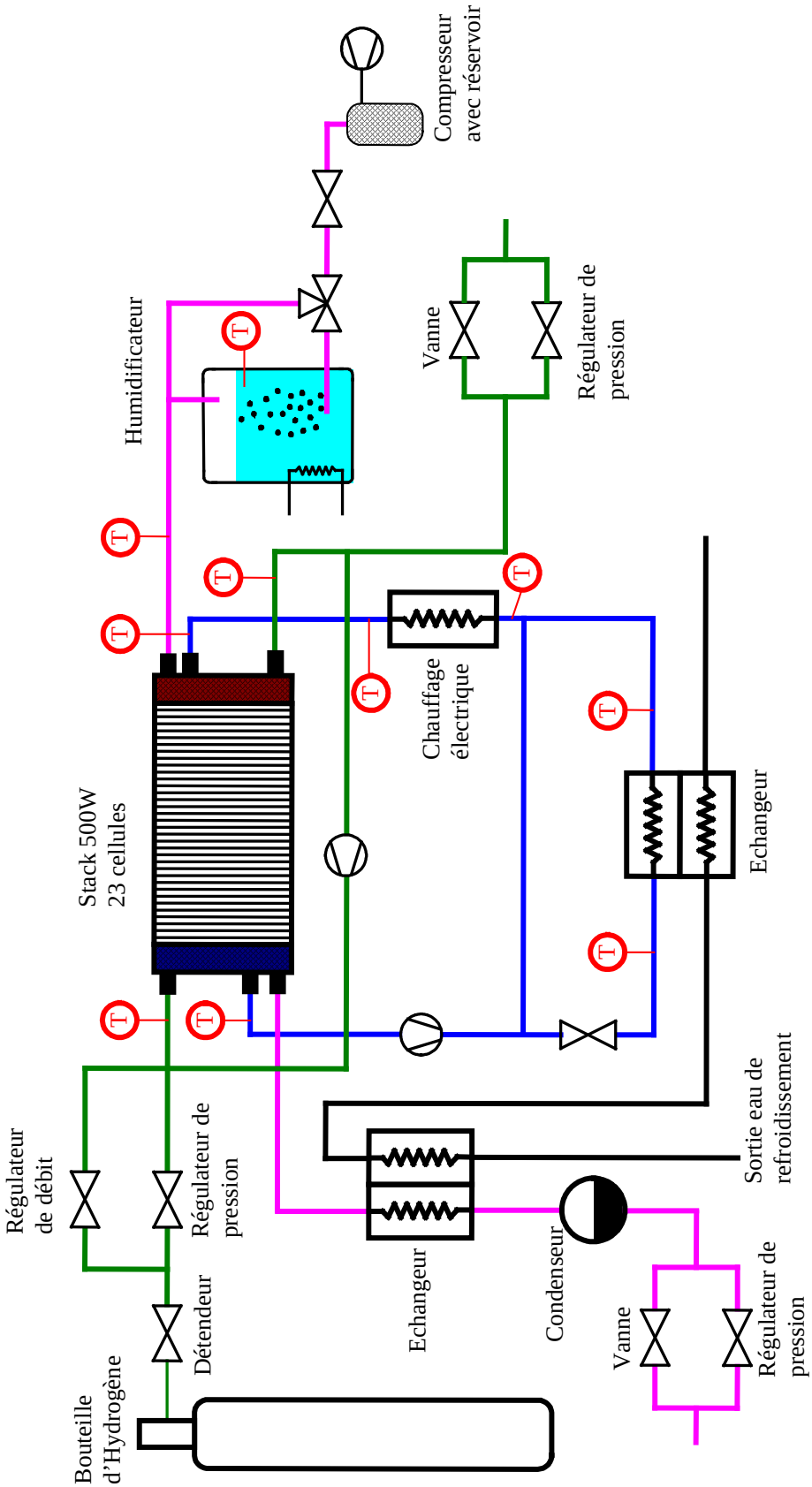

Figure 3.2 : Schéma fonctionnel simplifié de la pile à combustible du GREEN avec ses auxiliaires.

La commande du débit des gaz est assurée par l'automate programmable. L'utilisateur a accès uniquement aux facteurs d'utilisations ut_{H2} et ut_{air}, les débits sont directement liés à la valeur du courant donnée par un afficheur ou bien par une référence externe. Les relations définissant les débits sont de la forme :

$$\begin{aligned} d_{H_2} &= N \cdot \frac{I}{2 \cdot F} \cdot \frac{R \cdot T_o}{p_o} \cdot \frac{1}{ut_{H_2}} && \left[\frac{m^3}{s}\right] \\ d_{air} &= N \cdot \frac{I}{4 \cdot F} \cdot \frac{R \cdot T_o}{p_o} \cdot \frac{1}{x_{O2} \cdot ut_{air}} && \left[\frac{m^3}{s}\right] \end{aligned} \qquad (3.1)$$

où N est le nombre de cellules total du stack et p la pression. L'indice 0 fait références aux conditions normales (p_0 = 1,013 MPa, T_0 = 0 °C, x_{O2} = 0,21).

Le système tient compte d'une valeur minimale de gaz à fournir pour la pile. Cette valeur est accessible pour l'utilisateur. On a alors une relation linéaire courant-débit de gaz telle que celle représentée sur la figure 3.3.

L'autre mode de commande consiste à imposer un débit correspondant au courant affiché sur le pupitre de commande. Le système vérifie alors que le courant effectif est bien inférieur à cette référence de débit.

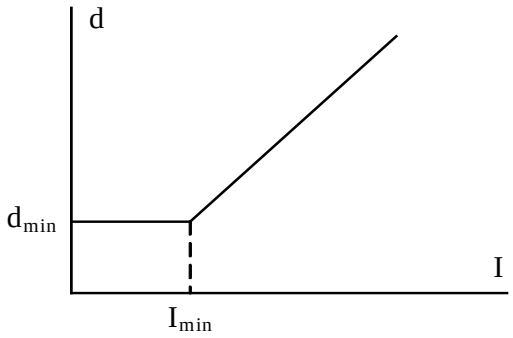

Figure 3.3 : Débit des gaz en fonction de la référence du courant.

3.1.2. Humidificateur

Pour le bon fonctionnement de la pile, une humidification externe des gaz est nécessaire. Le présent banc de tests dispose d'un humidificateur à bulles. Il est constitué d'un récipient isolé thermiquement rempli d'eau (environ 7 litres) régulé en température. L'air traverse ce récipient et sort saturé en eau à la température de

l'humidificateur. L'eau utilisée est pure et sa conductivité électrique doit être inférieure à 5 µS. Le niveau d'eau est contrôlé par l'automate.

Le maintien d'une température constante est délicat et la température de l'air entrant à la cathode est régulée à 2° près. A la cathode, l'air entre à une température donnée, si cette température dépasse celle du stack, il peut y avoir un effet de condensation de l'eau. Pour éviter tous risques de condensation, il est préférable de réguler la température de l'humidificateur 10°C en dessous de celle de la pile [Fri03].

3.1.3. Circuit de refroidissement

Le banc de tests est équipé d'un système de refroidissement. Ce dernier est basé sur la régulation, à une valeur de référence, de la température de l'eau qui circule au dos de chaque cellule du stack. Il contient un élément de chauffage, qui permet de chauffer la pile au démarrage à une température de référence fixée par l'utilisateur. Le temps de préchauffage dépend de la valeur de la température fixée. A titre d'exemple, pour 55°C le temps nécessaire est environ de 15 min.

3.1.4. Cœur de pile

Le stack de la pile à combustible est composé de 23 cellules dont la surface active est de 100 cm² (figure 3.4). Sa puissance électrique est de 500 W, sa puissance thermique de 600 W. Ce stack a été réalisé par ZSW (Zentrum für Sonnenergie-und Wasserstoff-Forschung, ZSW, Ulm, Allemagne). Ses dimensions extérieures sont de 230 x 140 x 140 mm^3.

Les plaques bipolaires sont à base de carbone. Elles contiennent des canaux pour permettre le passage des gaz d'un côté et de l'eau de refroidissement de l'autre. Le dessin des canaux permet une distribution homogène des gaz sur la surface des électrodes (figure 3.5).

Les membranes utilisées dans ce stack sont de type Gore [Liu01], leur épaisseur est de 30 µm (figure 3.6). Les plaques de diffusion destinées à amener les gaz vers les électrodes, tout en assurant leur répartition optimale, sont réalisées à base de matériaux carbonés et ont une épaisseur de 180 µm.

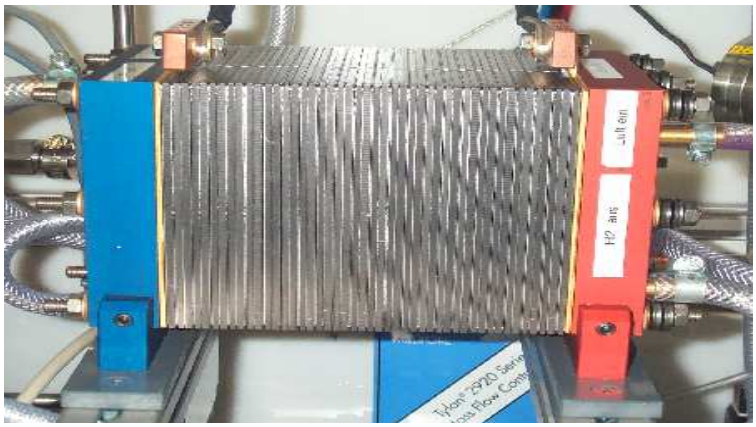

Figure 3.4 : Stack de la pile ZSW, 500W, 23 cellules.

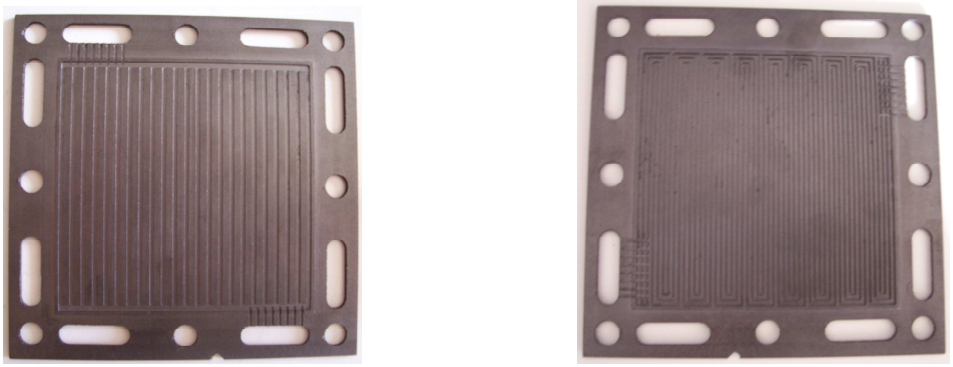

Figure 3.5 : Photo de la plaque bipolaire de la pile à combustible ZSW. A gauche, face des canaux pour la circulation de l'eau de refroidissement et à droite, face des canaux pour la circulation des gaz.

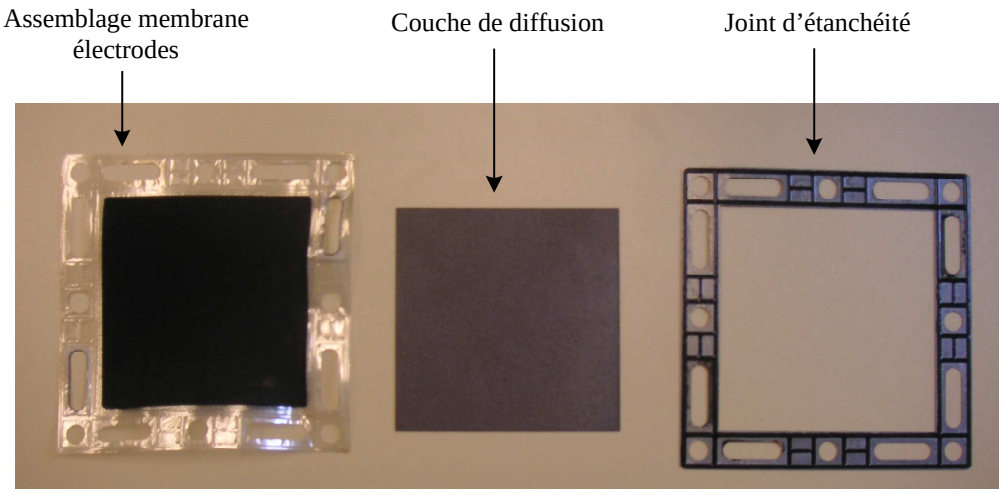

Figure 3.6 : Assemblage membrane – électrodes, couche de diffusion et joint d'étanchéité de la pile ZSW.

3.1.5. Charge active

La charge active (figure 3.7) se comporte comme une source de courant permettant d'asservir le courant débité par la pile à un courant de référence. La charge a été réalisée au laboratoire à partir de transistors fonctionnant en mode d'amplification linéaire. L'avantage de cette charge est qu'elle permet d'imposer un courant constant ou sinusoïdal. Elle permet également de réaliser des échelons de courant.

L'interrupteur en série avec la source de courant est toujours passant sauf en cas de défaut (surintensité) où il s'ouvre pour protéger la pile. Le courant maximum autorisé est limité à 50 A en régime permanent. Il s'agit du courant maximal de la pile.

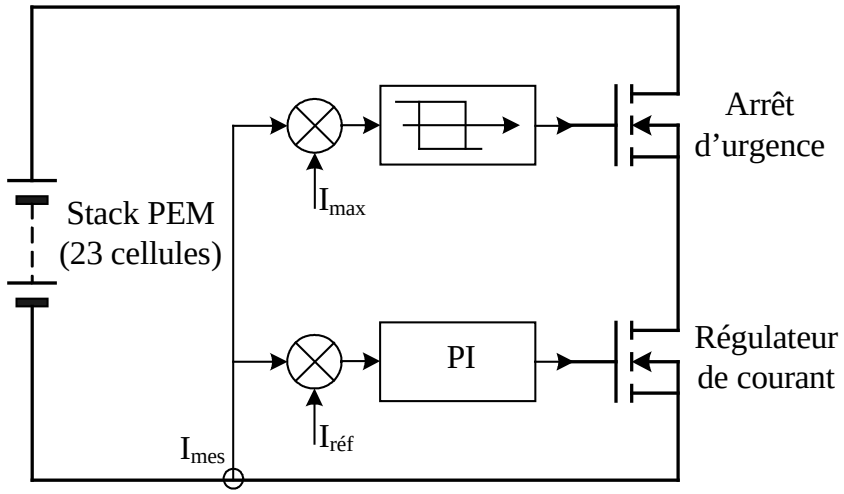

Figure 3.7 : Charge active.

3.1.6. Schéma du système d'acquisition de mesures

La figure 3.8 montre, de manière générale, le schéma fonctionnel de la centrale de mesures. L'automate programmable agit directement sur la gestion de la périphérie du stack selon les références fixées par l'utilisateur : débits des gaz, température de fonctionnement et température de l'humidificateur.

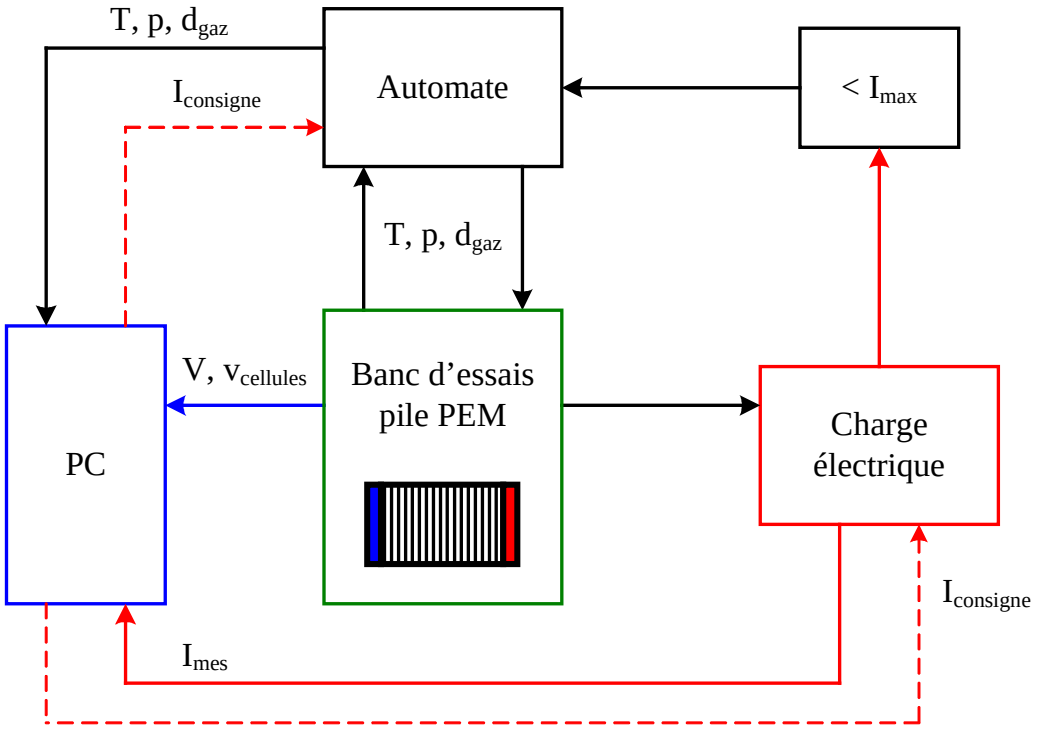

Figure 3.8 : Schéma synoptique de la centrale de mesures.

3.2. Modélisation statique

Des mesures ont été effectuées en statique sur la pile ZSW pour différentes valeurs de la température de fonctionnement. Quelques mesures ont été possibles sur la pile 5 kW du projet EPACOP et sont données à la fin de ce paragraphe.

L'objectif de la mesure de la caractéristique statique est d'une part de mettre en évidence la relation entre la tension de sortie de la pile à combustible et le courant débité et, d'autre part, de déterminer les paramètres de l'équation analytique approchant au mieux cette caractéristique.

3.2.1. Méthode de mesure et relevés expérimentaux

Plusieurs techniques existent pour le prélèvement de la caractéristique statique [Boi02, Fri03, Fon05].

La première méthode consiste à balayer automatiquement et périodiquement la plage de courant désirée à conditions opératoires fixées [Boi02, Fon05]. La fréquence de balayage doit être plutôt basse (inférieure à quelques Hz) pour tendre vers le

régime permanent. Elle ne doit pas être trop basse (de quelques dizaines de mHz à quelques centaines de mHz) afin d'avoir des durées de mesure limitées. Le motif de balayage en courant peut être sinusoïdal ou linéaire [Fon05]. D'autres motifs périodiques peuvent également être envisagés. On mesure simultanément la tension délivrée par la pile à combustible et le courant qui lui est imposé : on obtient une courbe tension-courant [Fon05]. Dans ce mode de mesure, les débits des réactifs sont obligatoirement constants [Boi02], car le système de régulation des débits de gaz peut ne pas suivre les références variables. Le défaut de cette méthode est une dépendance de la mesure vis-à-vis de la vitesse de balayage [Boi02].

Pour notre part suite aux travaux de W. Friede nous préférons relever à courant constant la tension d'une cellule élémentaire ou d'un groupe de cellules [Fri03]. Notons qu'entre deux mesures il est nécessaire d'attendre la stabilisation de la tension.

La figure 3.9 donne la tension aux bornes des différentes cellules pour quatre températures différentes. On peut remarquer que ce n'est qu'à 55°C que la pile délivre le courant maximum. A des températures plus basses une limitation du courant est imposée, car l'échangeur disponible sur ce banc de tests n'arrive pas à évacuer la chaleur produite à partir d'un certain courant et ne peut plus imposer la température.

La dispersion des tensions en fonction du courant apparaît bien sur la figure 3.10 où sont représentées les tensions aux bornes des cellules pour quatre niveaux de courant pour la température optimale de fonctionnement de 55°C. L'homogénéité des tensions se perd lorsque le courant augmente.

Sur la figure 3.11, c'est la tension totale qui est représentée pour les quatre cas déjà cités. Même si une légère influence de la température est notable sur cette figure, la faiblesse de l'écart ne permet pas de conclusion évidente.

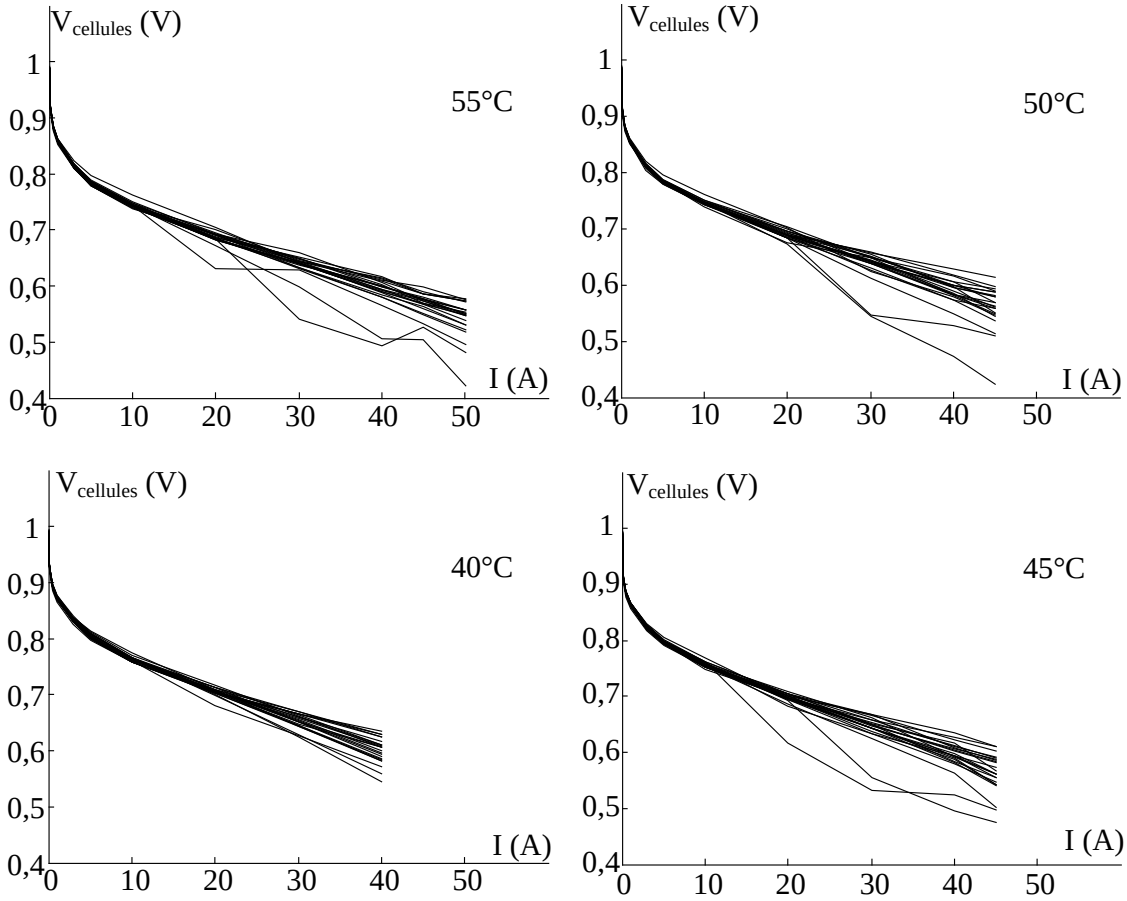

Figure 3.9 : Tension aux bornes des différentes cellules pour différentes températures de fonctionnement (pression atmosphérique, utilisation des gaz 50% de H_2 et 25% d'air).

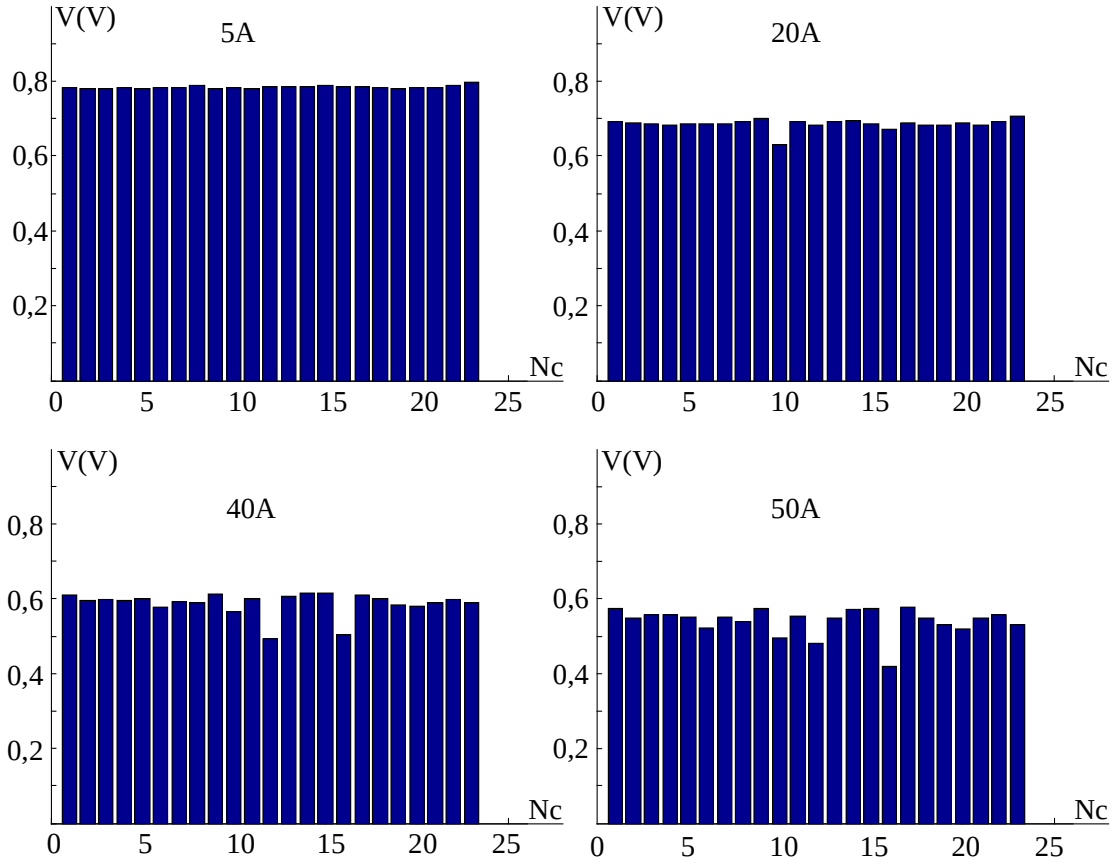

Figure 3.10 : Tension aux bornes des différentes cellules pour différents courants (T = 55°C, pression atmosphérique, utilisation des gaz 50% de H_2 et 25% d'air).

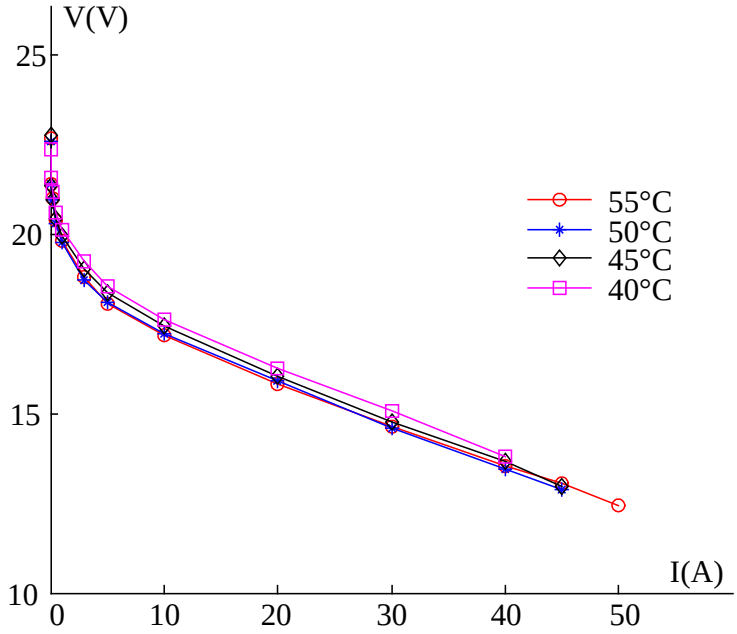

Figure 3.11 : Tension totale pour différentes températures de fonctionnement (pression atmosphérique, utilisation des gaz 50% de H_2 et 25% d'air).

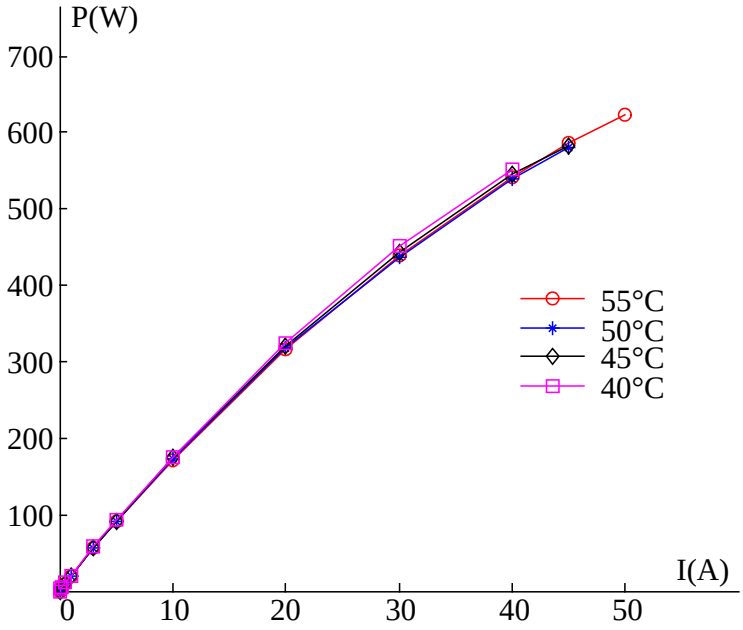

Figure 3.12 : Puissance délivrée pour différentes températures de fonctionnement (pression atmosphérique, utilisation des gaz 50% de H_2 et 25% d'air).

La puissance délivrée est donnée sur la figure 3.12. Le maximum de puissance est de 620 W à 55°C et de 540 W à 40°C pour une puissance donnée par le constructeur de 500 W. Cet écart provient de la limitation en courant imposé par la température de fonctionnement.

3.2.2. Identification des paramètres de l'expression analytique

Ces différents résultats permettent d'identifier les paramètres du modèle statique défini au chapitre 2 par la relation (2.2).

3.2.2.1. Méthode d'identification

L'identification des paramètres est effectuée par la méthode des moindres carrés. Elle consiste à minimiser la somme des carrés des distances entre les tensions mesurées et les tensions de l'expression analytique dont on cherche à identifier les éléments :

$$\lambda = \sum_{j}^{N} (Vm - Vc)^2 \qquad (3.2)$$

Pour valider cette méthode d'identification, on essaye de faire le chemin inverse

pour identifier les paramètres de la caractéristique plausible déjà tracée dans le chapitre 2 (figure 2.2). L'objectif est de vérifier à la fois, la fidélité de la courbe identifiée avec la caractéristique originale, ainsi que l'exactitude des paramètres identifiés par rapport aux paramètres originaux (les paramètres plausibles).

Dans un premier temps, on fait l'identification de tous les paramètres de l'expression 2.14 en choisissant 1000 points régulièrement repartis tout au long de la courbe, de 0 A à 100 A le courant limite. Le résultat de l'identification est donné dans le tableau 3.1 et les paramètres identifiés sont pratiquement identiques aux paramètres originaux à l'exception de E_0 et i_0 dont les valeurs présentent un certain écart. En fait malgré le nombre important de points, rien n'indique que la solution est unique et la petite diminution de E_0 est compensée par une augmentation de i_0. Par contre, la courbe tracée avec les paramètres identifiés se superpose parfaitement avec la courbe initiale (figure 3 .13).

Dans un deuxième temps, on refait la même identification des paramètres mais en se limitant au début de la courbe, de 0 à 50 A, zone correspondant à la plage de mesure utilisable sur la pile ZSW. Le nombre de points considérés est limité. Il s'agit des points utilisés lors des mesures sur cette pile (un peu plus d'une dizaine de points). Les paramètres donnés dans le tableau 3.1 présentent, pour certains, une différence notable alors que la comparaison des courbes donnée sur la figure 3.13 donne de bon résultat. En fait comme différents termes de l'équation 2.14 concourent à diminuer la tension, une identification sur une portion de la courbe peut, en réduisant un terme, conduire à un résultat d'ensemble correct si un autre est augmenté. C'est ce qui arrive aux termes B et R_m dans ce cas.

Pour lever cette ambiguïté, on peut essayer de fixer certains paramètres de façon plus ou moins arbitraire. Il peut s'agir de la tension à vide E_0, valeur théoriquement connue et dépendant de la température. Le tableau 3.1 montre que dans ce cas, on se rapproche des paramètres initiaux. On peut fixer arbitrairement un courant limite et dans ce cas, les résultats sont encore meilleurs. On peut fixer aussi la valeur de la résistance que l'on peut avoir mesurée par d'autres méthodes. Dans ce dernier cas, l'identification conduit aux paramètres initialement choisis.

En conclusion, la méthode d'identification a montré sa robustesse sur le pouvoir

de retrouver les paramètres originaux d'une courbe donnée et peut être employée pour l'identification des paramètres de l'expression analytique à partir des résultats expérimentaux. Le résultat sera d'autant meilleur que l'on aura fixé les paramètres dont les valeurs sont connues ou plausibles.

Paramètres	E_0(V)	A(V)	i_0(A)	B(V)	I_L(A)	R_m(Ω)
Plausibles	1,202 x 23 = 27,646	0,06 x 23 = 1,38	$0{,}05.10^{-3}$ x 100 = 0,005	0,05 x 23 = 1,15	100	0,04
Identification tous paramètres de 0 à 100A	27,504	1,38	0,0055	1,15	100	0,04
Identification tous paramètres (0 à 50A)	27,7262	1,3802	0,0046	1,4254	107,75	0,0381
Identification avec E_0 fixe (0 à 50A)	27,646*	1,38	0,005	1,1093	98,784	0,0403
Identification avec E_0 et I_L fixes (0 à 50A)	27,646*	1,38	0,005	1,1501	100*	0,04
Identification avec E_0, R_m et I_L fixes (0 à 50A)	27,646*	1,38	0,005	1,15	100*	0,04*

Tableau 3.1 : Paramètres identifiés par rapport aux paramètres plausibles (* valeurs imposées).

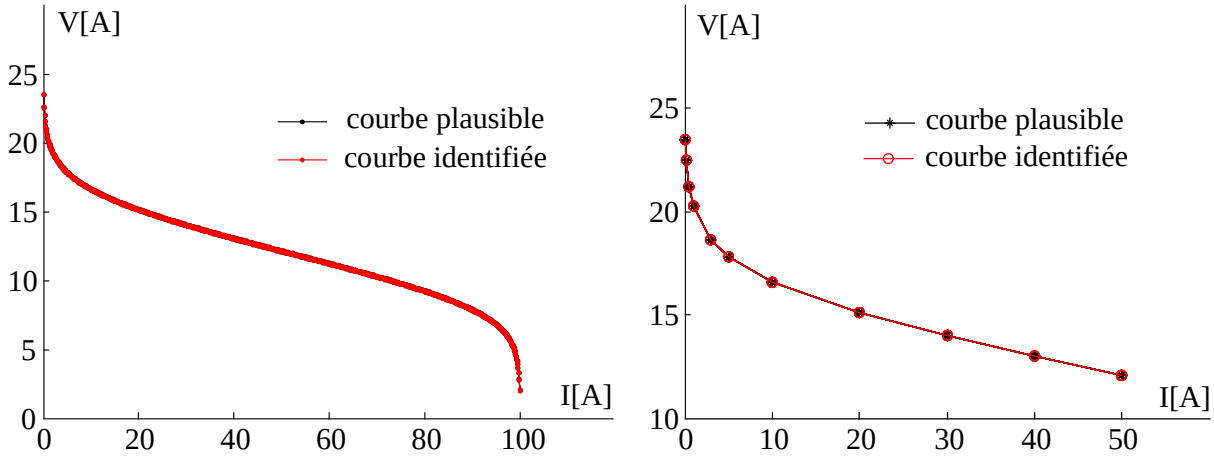

Figure 3.13 : Comparaison de la courbe plausible à celle identifiée avec identification de tous les éléments de l'expression 2.14. A gauche identification sur la plage 0-100 A, à droite sur 0-50 A.

3.2.2.2. Identification des paramètres

Les caractéristiques de polarisation de la pile ZSW de 500 W ont été mesurées pour différentes températures de fonctionnement. Ces mesures sont limitées à 50 A afin de ne pas endommager la pile. Le tableau 3.2 donne les valeurs mesurées en début de vie de la pile pour différentes températures de fonctionnement.

I (A)	V (V) T= 40° C	V (V) T= 45° C	V (V) T= 50° C	V (V) T= 55° C
0	22,75	22,73	22,56	22,65
0,1	21,55	21,35	21,39	21,39
0,2	21,14	20,95	20,92	20,99
0,5	20,59	20,40	20,29	20,36
1	20,09	19,91	19,73	19,79
3	19,21	18,99	18,72	18,77
5	18,55	18,35	18,07	18,06
10	17,58	17,43	17,21	17,16
20	16,26	16,02	15,91	15,81
30	15,04	14,75	14,59	14,64
40	13,80	13,65	13,46	13,54
45	-	12,95	12,88	13,05
50	-	-	-	12,44

Tableau 3.2 : Tension mesurée en fonction du courant pour la pile ZSW pour différentes valeurs de la température.

Si l'on prend par exemple les mesures effectuées à 55° C et que l'on néglige le terme de concentration sous prétexte que ce phénomène aura lieu vers 100 A et se place donc très en dehors de la zone de mesure, on obtient pour les paramètres les

valeurs données dans le tableau 3.3.

Paramètres	E_0(V)	A(V)	i_0(A)	R_m(Ω)
Identification tous paramètres	23,583	0,740	0,0061	0,0884
Identification avec E_0 fixé	27,6468	0,7402	0,000025	0,0884

Tableau 3.3 : Paramètres identifiés pour une température de 55° en négligeant les pertes de concentration.

L'absence du terme de concentration conduit à surévaluer la valeur de la résistance qui pour cette température vaut 0,0407 Ω. Si l'on introduit le terme de concentration, on obtient pour les différentes températures les valeurs des paramètres donnés dans le tableau 3.4. Par rapport aux valeurs plausibles définies précédemment, l'ordre de grandeur est vérifié pour les termes A et B. Par contre, A étant un peu faible, cela a tendance à diminuer assez fortement le courant d'équilibre i_0.

Paramètres	T = 55° C	T = 50° C	T = 45° C	T = 40° C
E_0 (V)	27,646	27,743	27,839	27,936
A (V)	0,781	0,747	0,6815	0,672
I_0 (μA)	40,757	22,527	8,685	8,665
B (V)	3,252	3,829	4,473	4,627
I_L (A)	100	100	100	100
R_m (mΩ)	40,7	39,2	37,9	37,2

Tableau 3.4 : Paramètres, tenant compte des pertes de concentration, pour différentes valeurs de la température.

Si l'on compare les courbes obtenues à l'aide de ces paramètres avec les mesures, les résultats sont corrects et l'identification obtenue est cohérente (figure 3.14).

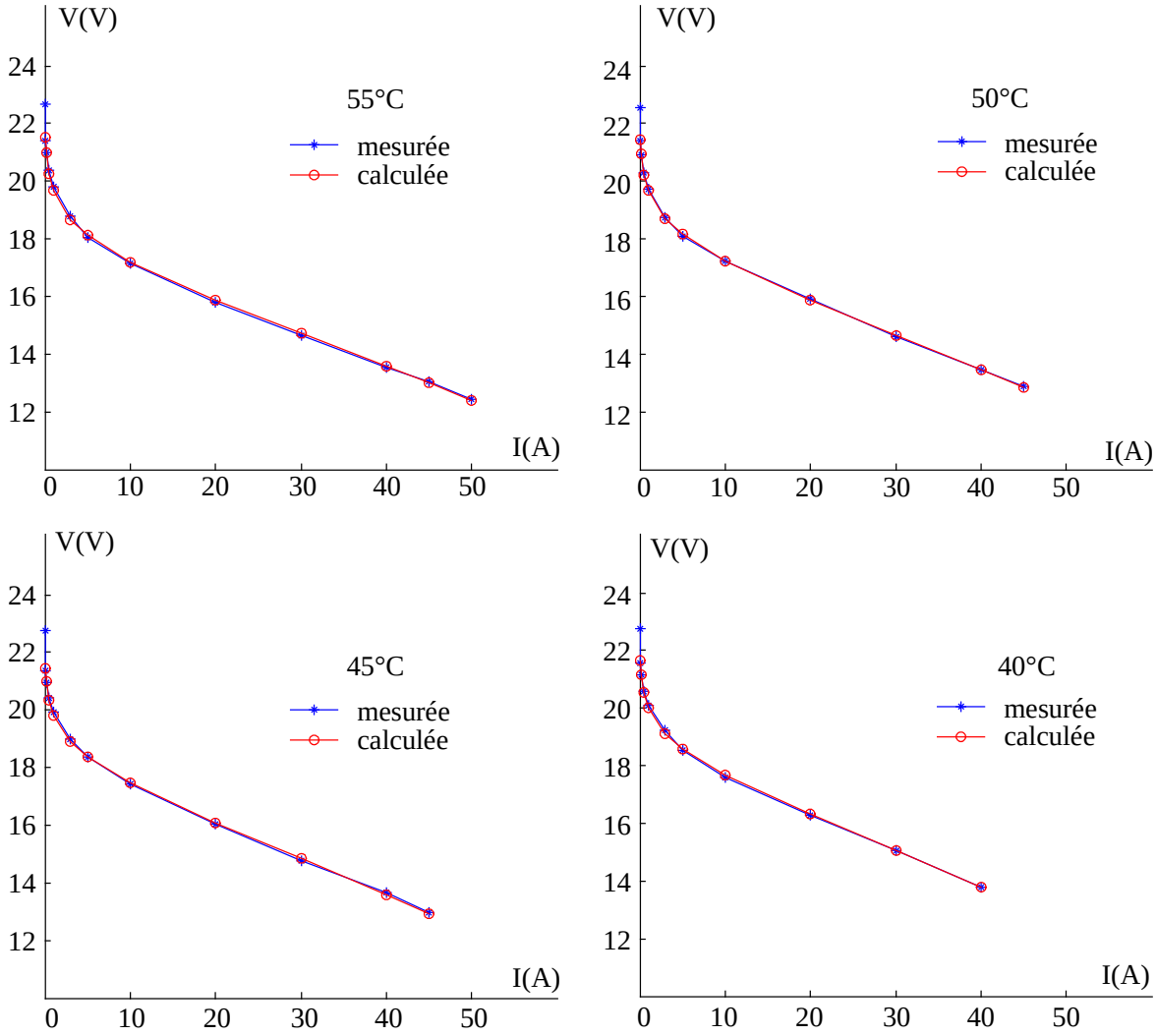

Figure 3.14 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux issus du modèle statique.

3.2.2.3. Influence de la température

Ayant déterminé les différents paramètres pour différentes température, on peut essayer sur la plage 40-55 °C de définir leur variation en fonction de la température. Ces variations représentées sur la figure 3.15 ont conduit à choisir des polynômes de degré 2 ou 3 pour représenter ces paramètres :

$$\begin{aligned} R_m(T) &= \rho_1 \cdot T^2 + \rho_2 \cdot T + \rho_3 \\ A(T) &= \alpha_1 \cdot T^3 + \alpha_2 \cdot T^2 + \alpha_3 \cdot T + \alpha_4 \\ B(T) &= \beta_1 \cdot T^3 + \beta_2 \cdot T^2 + \beta_3 \cdot T + \beta \\ i_0(T) &= \varepsilon_1 \cdot T^3 + \varepsilon_2 \cdot T^2 + \varepsilon_3 \cdot T + \varepsilon_4 \end{aligned} \qquad (3.3)$$

L'identification des coefficients dont la valeur est :

$\rho_1 = 0{,}008.10^{-3}$ $\rho_2 = -\ 0{,}\ 524.10^{-3}$ $\rho_3 = 45{,}34.10^{-3}$

$\alpha_1 = -\ 0{,}00011667$ $\alpha_2 = 0{,}01687$ $\alpha_3 = -0{,}79913$ $\alpha_4 = 13{,}112$

$\beta_1 = 0{,}00074267$ $\beta_2 = -\ 0{,}11006$ $\beta_3 = 5{,}2953$ $\beta_2 = -\ 78{,}621$

$\varepsilon_1 = -\ 0.012579.10^{-6}$ $\varepsilon_2 = 1{,}9746.10^{-6}$ $\varepsilon_3 = -\ 99{,}594.10^{-6}$ $\varepsilon_4 = 1638.2.10^{-6}$

conduit à une bonne représentation des variations des paramètres (figure 3.15) et peut permettre de représenter la courbe de polarisation en fonction de la température dans la plage de température considérée :

$$V(i,T) = E_0(T) - A(T)\cdot\log\left(\frac{i}{i_0(T)}\right) - R_m(T)\cdot i + B(T)\cdot\log\left(1-\frac{i}{i_L}\right) \qquad (3.4)$$

Les lois obtenues sont un peu complexes et d'autres mesures auraient peut-être permis d'obtenir des lois de variation plus simple ou de déterminer avec plus de précision le courant d'échange i_0.

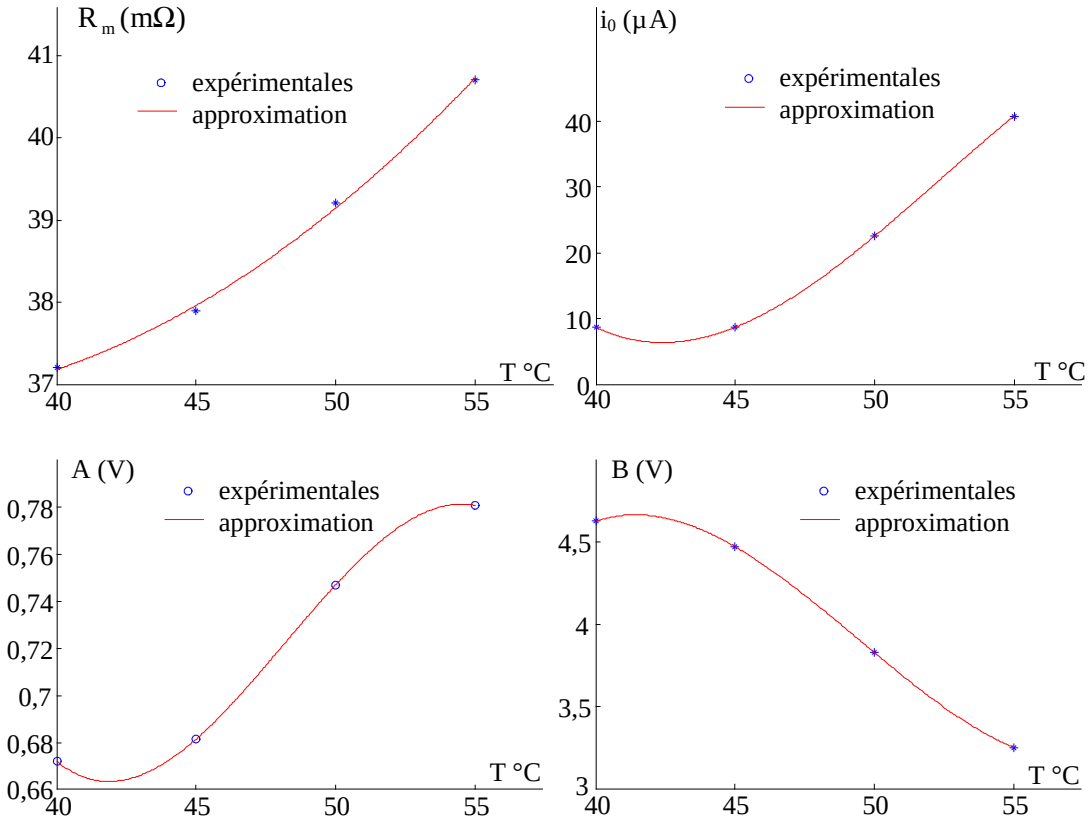

Figure 3.15 : Comparaison entre les paramètres identifiés et approximés en tenant compte de la température.

3.2.3. Pile PEM 5 kW du projet EPACOP

Quelques mesures ayant pu être effectuées sur la pile PEM de 5 kW du projet EPACOP, nous allons présenter celles-ci afin de souligner les points communs que l'on rencontre indépendamment de la puissance de la pile considérée.

La source de courant disponible au laboratoire est basée sur l'utilisation d'un interrupteur de puissance fonctionnant en mode linéaire. Elle est donc limitée en puissance et permet un fonctionnement fort courant - basse tension ou faible courant - tension élevée. Les niveaux de tension et de courant de la pile RCU 4500 étant incompatibles avec cette source, une résistance réglable lui a été associée afin d'atteindre la tension de sortie de la pile à combustible (figure 3.16).

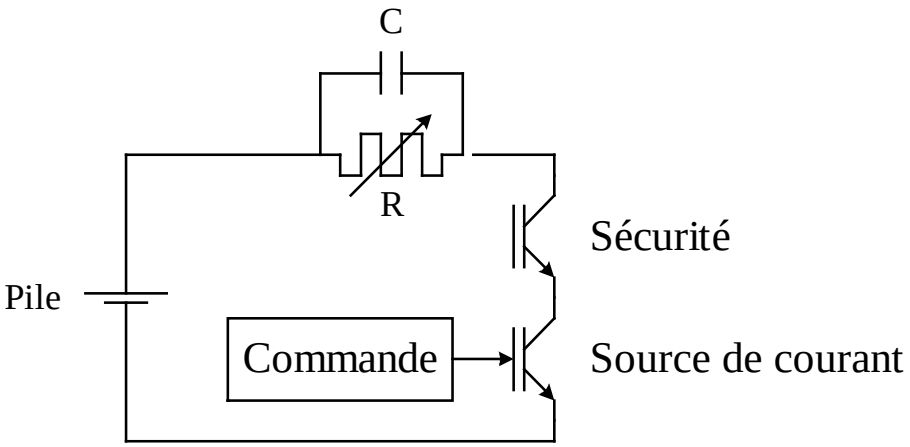

Figure 3.16 : Charge électronique pour les mesures sur la pile de 5 kW.

La source de courant réglable d'une tenue en tension de 20 V pour 80 A peut délivrer un courant constant ou sinusoïdal (autour d'une référence continue) de 0,1 Hz à 2 kHz. L'interrupteur en série avec la source de courant est toujours passant sauf en cas de défaut (surintensité) où il s'ouvre protégeant ainsi la pile. Le courant est limité à 60 A en régime permanent. Il s'agit de la limite de fonctionnement de la résistance R, limite que l'on peut franchir de façon transitoire. La résistance variable permet d'ajuster la tension aux bornes de la source de courant (en fonction de la valeur de R et de la tension de sortie de la pile). La capacité filtre la tension alternative et évite que celle-ci vienne perturber le fonctionnement des interrupteurs.

Une partie de l'installation de mesure apparaît sur la figure 3.17. Le banc de résistances constitue la partie de réglage par saut de la résistance, un rhéostat de réglage fin qui n'apparaît pas sur la figure est aussi utilisé. Le générateur de signaux permet de créer les sinusoïdes utilisées pour la commande de la charge active en spectroscopie d'impédance. Pour ces essais, la pile fonctionne en mode manuel et est déconnectée de son convertisseur de sortie.

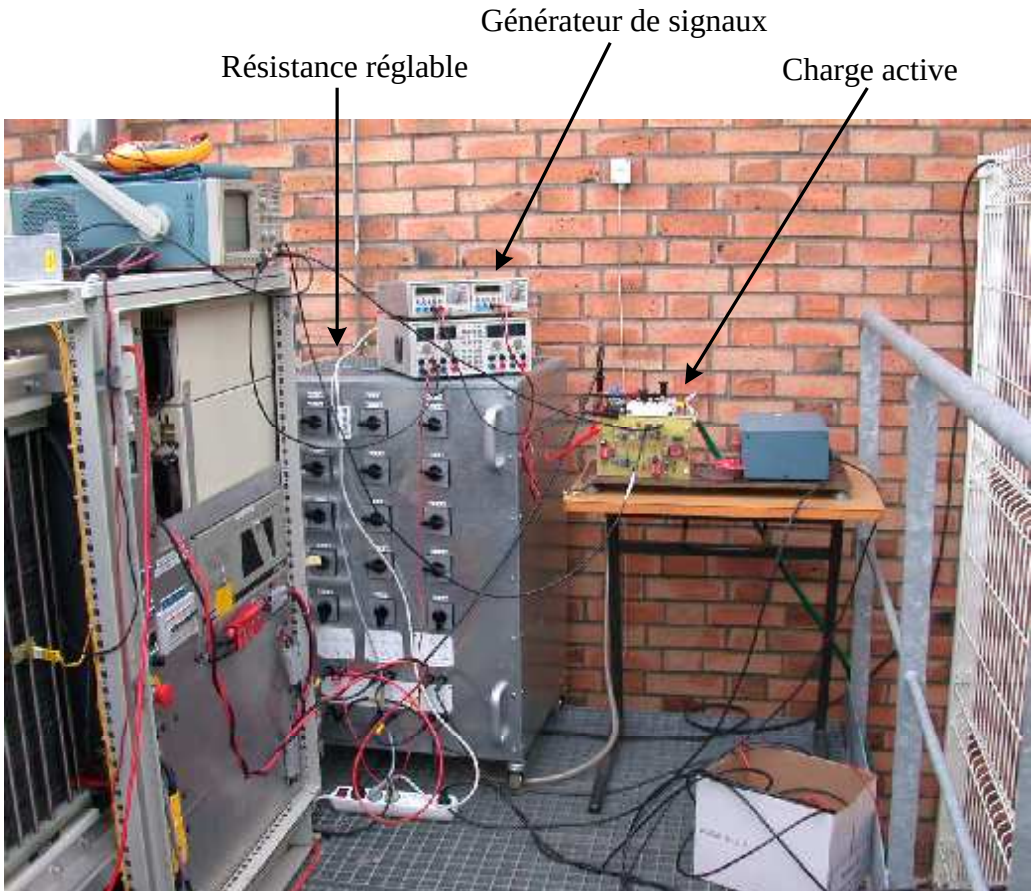

Figure 3.17 : Dispositif de mesure pour la pile de 5 kW.

Comme pour la pile ZSW, on retrouve une dispersion des tensions mesurées aux bornes des différentes cellules, en particulier du côté de l'anode située en haut du stack (figure 3.18). A 80 A, la première cellule présente même une tension négative (figure 3.19).

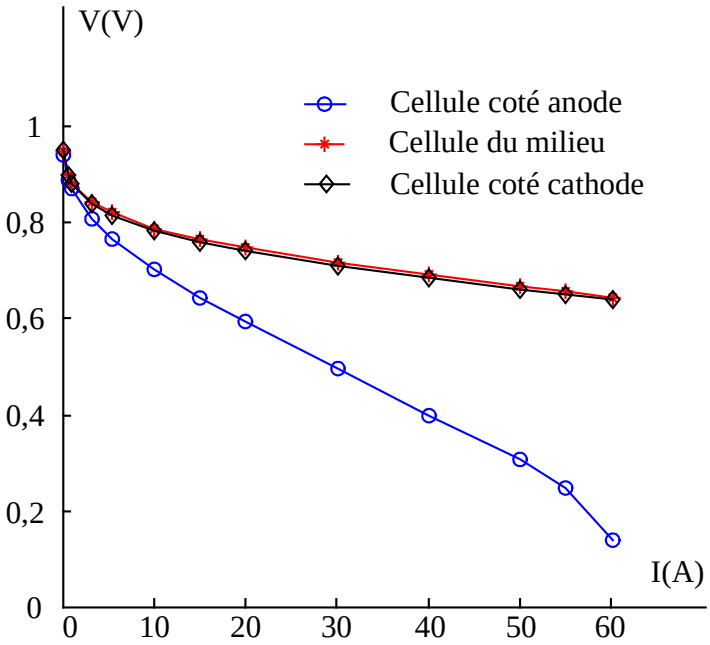

Figure 3.18 : Caractéristique courant tension de différentes cellules de la pile PEM de 5 kW.

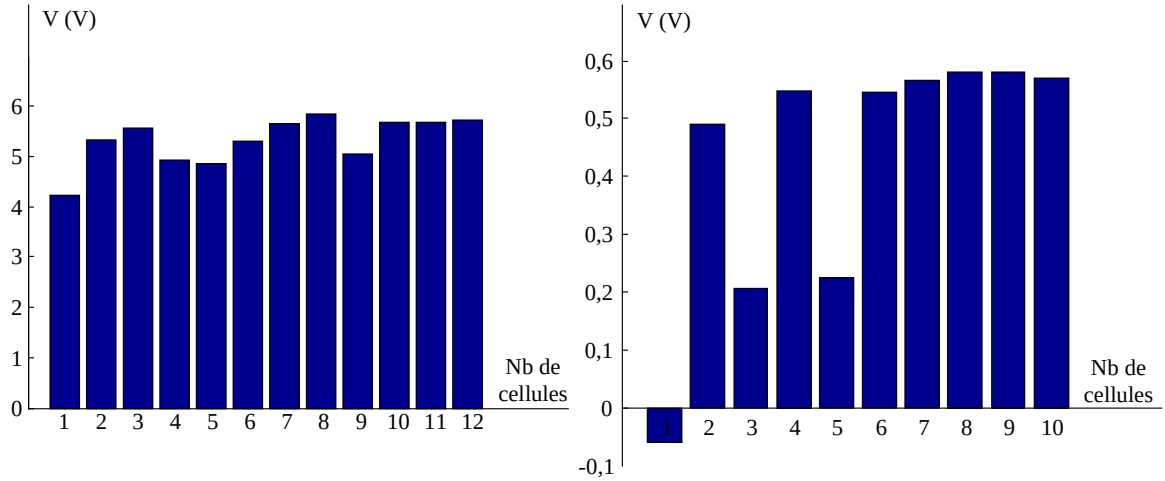

Figure 3.19 : Pile de 5 kW, I = 80 A, T = 65° C. A gauche tension aux bornes des cellules par paquets de dix cellules, de l'anode vers la cathode. A droite tension aux bornes des dix premières cellules côté anode.

Si l'on effectue l'identification des paramètres à partir de la caractéristique globale, en imposant comme précédemment les valeurs de E_0, R_m et I_L on obtient les résultats suivants :

A = 4,523 V i_0 = 277,77 µA I_L = 210 A

B = 25,32 V R_m = 0,1 Ω E_0 = 1,1937 x 120 V (à 65°C)

La caractéristique obtenue est comparée avec les mesures expérimentales sur la figure 3.20.

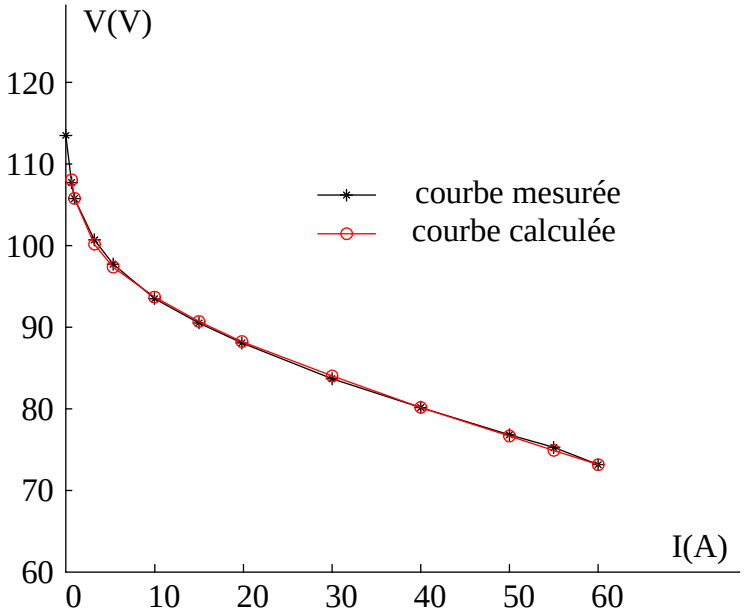

Figure 3.20 : Caractéristique courant-tension de la pile PEM 5 kW mesurée à 65°C et comparer à l'équation analytique.

Si on fait une comparaison entre les paramètres obtenus pour cette pile et ceux de la pile du GREEN, on trouve une certaine similitude entre les paramètres. Dans le tableau 3.5 nous avons présenté les paramètres ramenés à une cellule élémentaire sur une surface de 1 cm². Certaines différences sont dues à la différence de température de fonctionnement. Le terme E_0 est obtenu théoriquement, il dépend de la température. Le courant I_L est fixé par rapport à la surface active de l'électrode, sa valeur est prise égale à 1 $A.cm^{-2}$ [Lar00].

La résistance R_m est mesurée expérimentalement [Sad04, Bin04]. Les valeurs des résistances sont similaires et à comparer aux 0,245 $\Omega.cm^2$ donnés pour la pile Ballard Mark V [Lar00].

Paramètres	E_0 (V)	A (V)	i_0 (μA. cm^{-2})	B (V)	I_L (A.cm^{-2})	R_m (Ω.cm^2)
Pile ZSW 500 W (55°C)	1,202	0,0340	0,408	0,141	1	0,177
Pile 5 kW (65°C)	1,194	0,0377	1,32	0,211	1	0,175

Tableau 3.5 : Comparaison des paramètres identifiés pour les deux piles à combustible de 500 W et de 5 kW ramenés à une cellule et un cm².

3.3. Etablissement du modèle à deux branches

Le modèle à deux branches présenté au chapitre 2 (figure 2.50) va être établi pour les piles à combustible de 500 W et 5 kW à partir de mesures d'impédance. Ce modèle représente l'impédance de diffusion-convection par deux branches R-C différentes et comporte trois autres éléments, une capacité de double couche C_{DC}, une résistance R_T qui caractérise les phénomènes de transfert de charges aux électrodes et une résistance R_m représentant la membrane et les différentes résistances de connexion.

Comme précédemment c'est surtout avec la pile ZSW de 500 W que sont établis les modèles. Pour ceux-ci, nous essayons, d'une part, de rattacher les valeurs des résistances mesurées à celles déduites de la caractéristique statique et, d'autre part, de paramétrer l'influence du courant ou de la température. Pour la pile à combustible de 5 kW, les résultats sont moins nombreux et sont destinés à illustrer la méthode de modélisation.

L'identification des paramètres des modèles à partir des résultats expérimentaux est effectuée avec la méthode des moindres carrés. Il s'agit de minimiser la somme des carrés des distances entre les impédances mesurées et les impédances du modèle dont on cherche à identifier les éléments [Bou04] :

$$\lambda = \sum_{j}^{N} \left(\mathrm{Re}\left(Z_{mes}\right) - \mathrm{Re}\left(Z_{Cal}\right) \right)^2 + \left(\mathrm{Im}\left(Z_{mes}\right) - \mathrm{Im}\left(Z_{Cal}\right) \right)^2 \qquad (3.4)$$

Pour la mesure des impédances, il est nécessaire de bien maîtriser le processus de mesure et de se méfier des appareils ou des montages donnant automatiquement une valeur d'impédance sans une vérification de la qualité des signaux de mesure utilisés.

Le principe de la mesure d'impédance consiste à appliquer une perturbation sinusoïdale dans une large gamme de fréquences autour d'une valeur continue. Notre dispositif permet des mesures de 0,05 Hz à 2 kHz. Pour chaque fréquence, on relève en même temps les amplitudes de la tension, du courant ainsi que leur déphasage. Le rapport des deux amplitudes donne la valeur du module de l'impédance de la pile, le déphasage est son argument.

Le courant est imposé par la charge active et il est sinusoïdal autour d'une valeur de référence. L'amplitude de l'oscillation est faible afin de rester dans l'hypothèse des petits signaux. La figure 3.21 montre un exemple de réponse en tension pour une excitation sinusoïdale de 0,5 A d'amplitude autour d'une référence de 10 A.

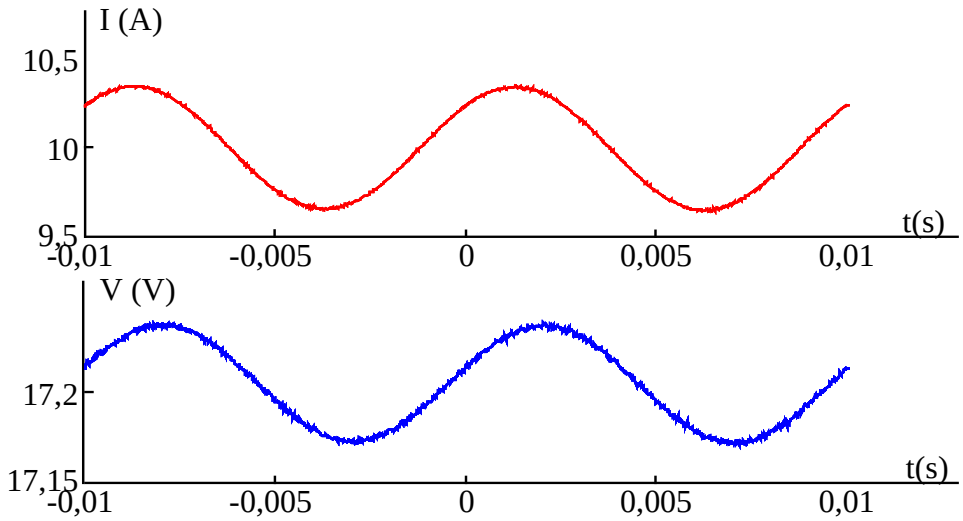

Figure 3.21 : Pile ZSW de 500 W. Formes d'onde de la mesure d'impédance à 10 A et 100 Hz.

Au-delà de quelques hertz, la réponse en tension de la pile est pratiquement sinusoïdale autour de sa valeur continue, les formes d'onde présentant de faibles harmoniques d'amplitude inférieure à 0,5 % du fondamental (figure 3.22).

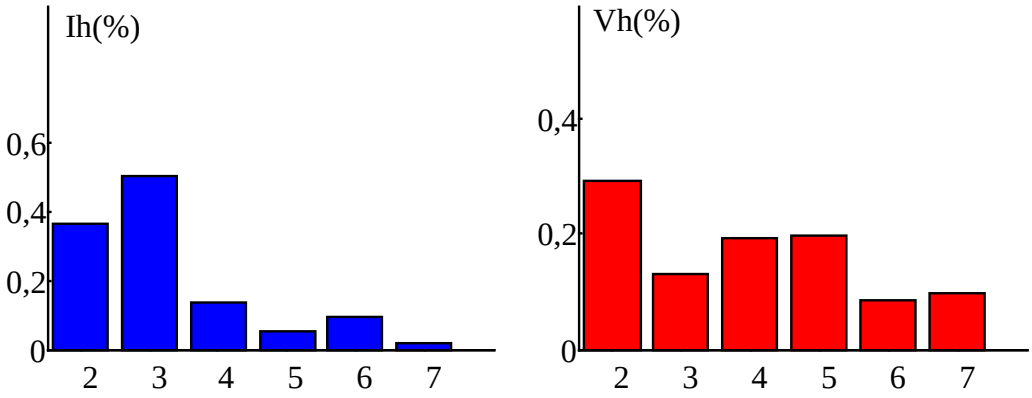

Figure 3.22 : Pile ZSW de 500 W. Analyse des formes d'onde de la mesure d'impédance à 10 A et 100 Hz.

Aux très basses fréquences par contre, les formes d'onde sont beaucoup plus bruitées (figure 3.23) et les harmoniques présents dans l'onde de courant se retrouvent sur la tension (figure 3.24).

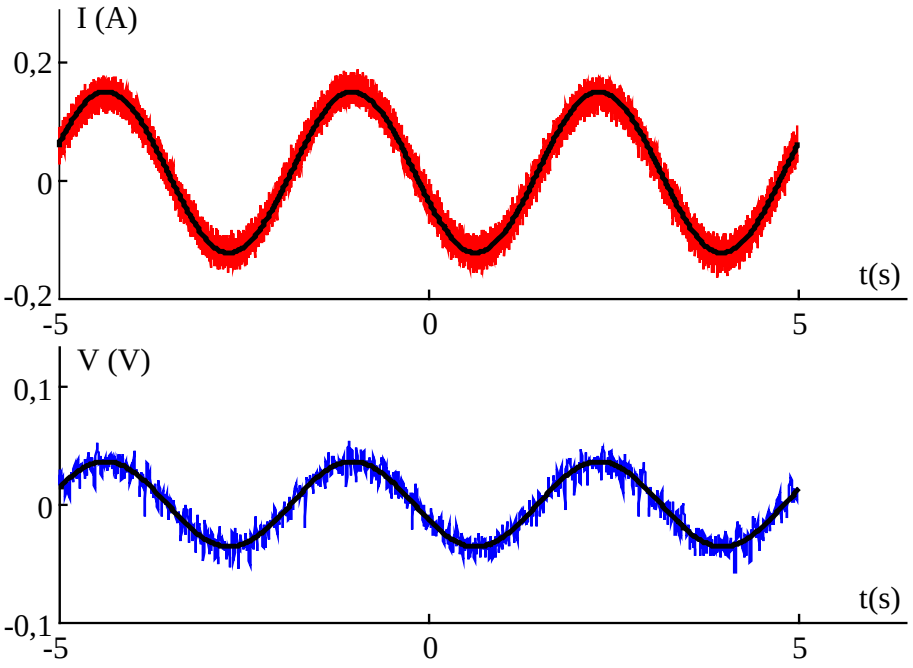

Figure 3.23 : Pile ZSW de 500 W. Formes d'onde de la mesure d'impédance à 10 A et 0,3 Hz (mesure des variations du courant et de la tension).

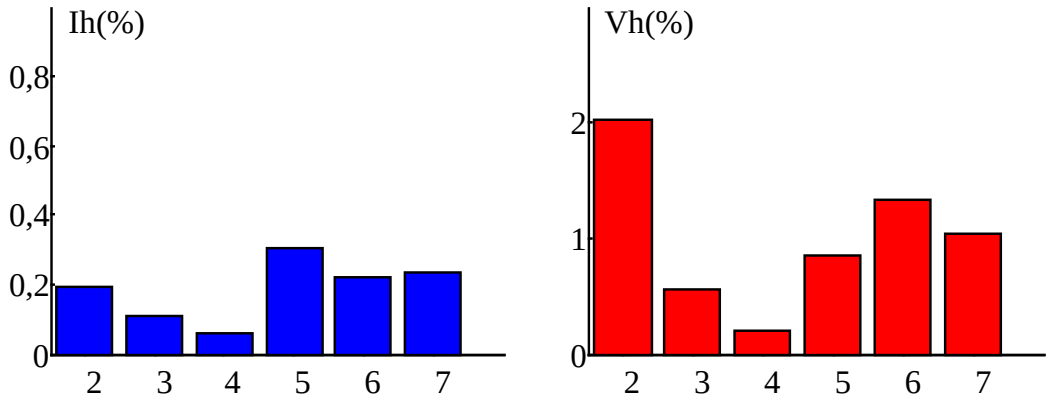

Figure 3.24 : Pile ZSW de 500 W. Analyse des formes d'onde de la mesure d'impédance à 10 A et 0,3 Hz.

Le bruit sur les formes d'onde rend difficile l'extraction des valeurs des éléments de l'impédance et il est alors nécessaire de faire un traitement de mesure afin d'améliorer la détermination de celle-ci. Ce traitement des mesures associe chaque point de mesure à une fonction sinusoïdale par une méthode des moindres carrés. Cette méthode de traitement est illustrée par les courbes noires qui apparaissent sur les mesures bruitées de la figure 3.23 et qui correspondent aux termes sinusoïdaux contenus dans les ondes bruitées.

3.3.1. Impédance d'une cellule élémentaire

Les mesures de tension en statique effectuées précédemment ont montré la dispersion que peuvent présenter les différentes cellules d'une pile à combustible. En dynamique, cette dispersion a tendance à s'accentuer et si l'on mesure la courbe d'impédance de trois cellules d'une pile à combustible, on obtient des courbes d'allure semblable mais présentant, en particulier aux basses fréquences, des différences notables (figure 3.25).

Ces courbes d'impédance sont assez différentes les unes des autres. Par contre, la cellule 1 peut être considérée comme la cellule ''moyenne'' puisque la multiplication par 23 (nombre de cellules du stack) de ses caractéristiques est proche de l'impédance du stack complet (figure 3.26).

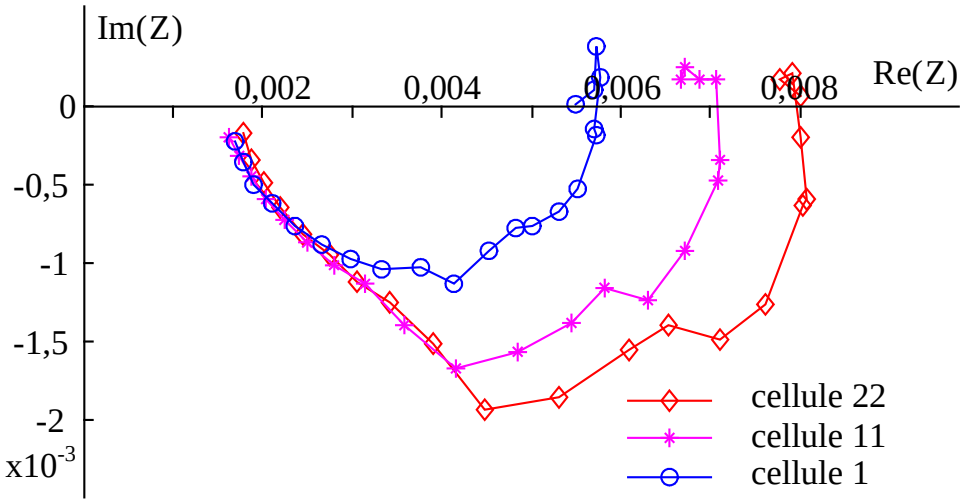

Figure 3.25 : Pile ZSW de 500 W. Impédances à 40 A des cellules n° 1, 11 et 22 (de l'anode vers la cathode). Gamme de fréquence de 0,05 Hz à 2 kHz. Conditions d'utilisations de la pile : T_{stack} = 55°C, T_{hum} = 45°C, ut_{H2} = 50 % et ut_{air} = 25 %.

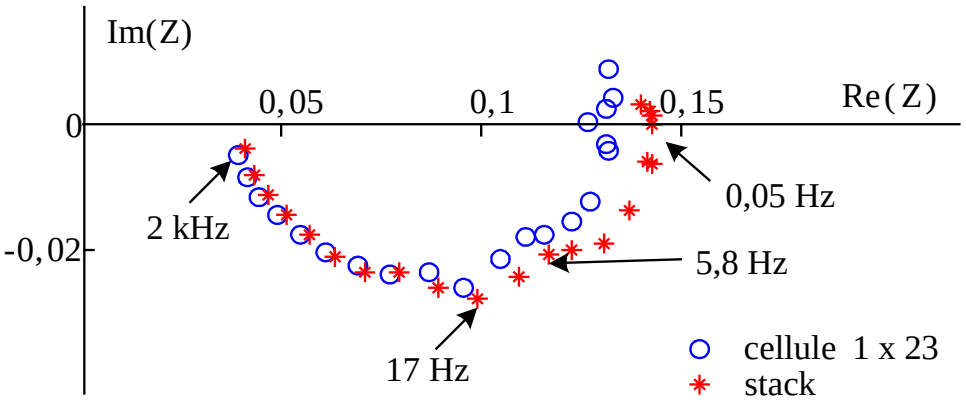

Figure 3.26 : Pile ZSW de 500 W. Impédances à 40 A du stack et de 23 cellules n° 1 (côté anode). Mêmes conditions opératoires que sur la figure 3.25.

3.3.2. Impédance du stack complet et modélisation

La figure 3.27 donne la mesure d'impédance réalisée pour une excitation sinusoïdale avec une amplitude de 1,5 A autour de 20 A et une gamme de fréquences variant de 0,05 Hz à 2 kHz. Les mesures sont effectuées à pression atmosphérique. La température de fonctionnement est de 55°C, la température de l'humidificateur est de 45°C, le taux d'utilisation d'hydrogène est de 50 % et celui de l'air de 25 %.

Sur cette figure, on a comparé l'impédance calculée avec celle du modèle

présenté sur la figure 2.35 et utilisant une impédance de diffusion-convection $Z_{W\delta}$ de la forme $R_d \cdot \frac{\text{th}\sqrt{\tau_d \cdot j \cdot \omega}}{\sqrt{\tau_d \cdot j \cdot \omega}}$ définie à partir de deux paramètres R_d et τ_d. On peut remarquer que les phénomènes de diffusion à basses fréquences sont bien représentés. Par contre à moyennes et hautes fréquences, l'écart entre les impédances est plus important.

On peut donc avoir intérêt à discrétiser l'impédance de diffusion-convection en la représentant par deux branches R-C différentes, de façon à approcher au mieux la courbe d'impédance mesurée, en décrivant le comportement fréquentiel tant en basses fréquences qu'en hautes fréquences (figure 3.28).

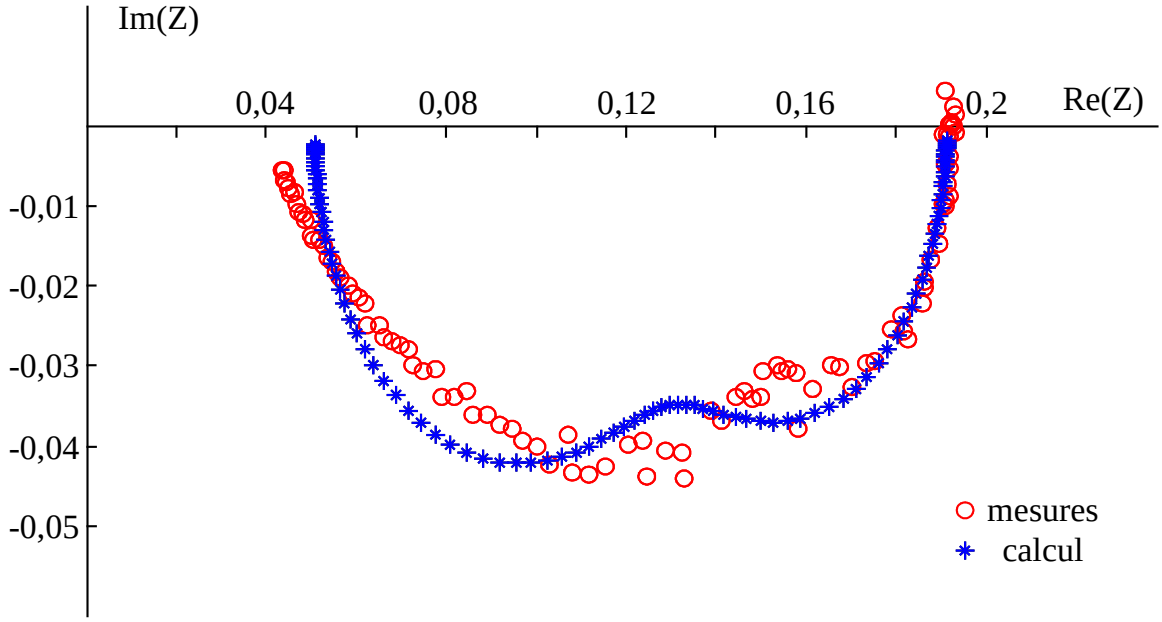

Figure 3.27 : Pile ZSW de 500 W, impédance à 20 A. Mesures expérimentales et modèle comportant l'impédance de diffusion-convection. Gamme de fréquences de 0,05 Hz à 2 kHz. Conditions d'utilisations de la pile : T_{stack} = 55°C, T_{hum} = 45°C, ut_{H2} = 50 %, ut_{air} = 25 %.

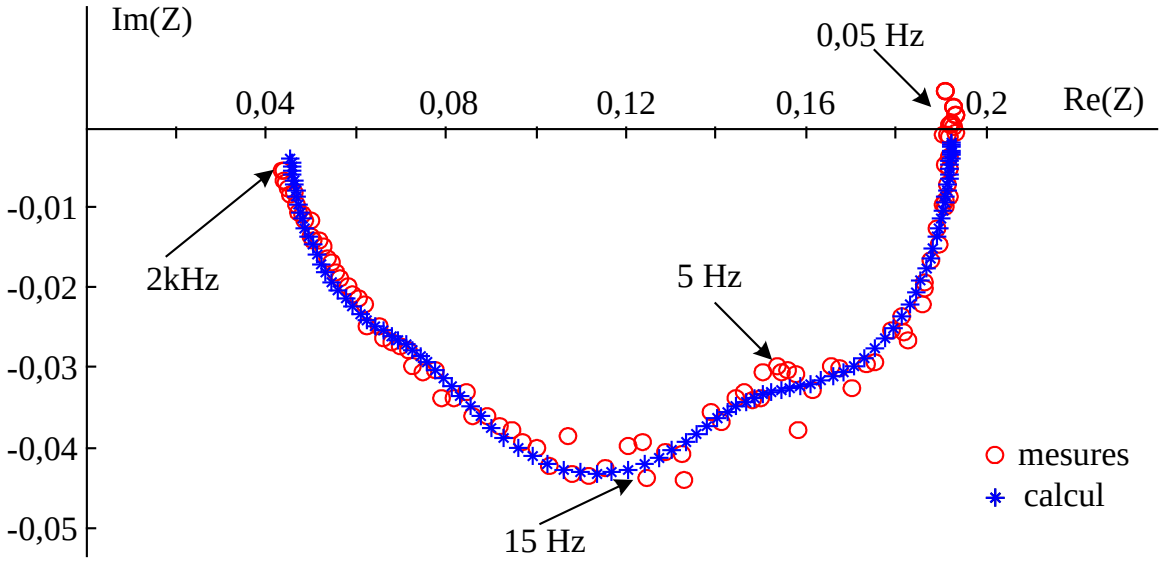

Figure 3.28 : Pile ZSW de 500 W, impédance à 20 A. Mesures expérimentales et modèle de diffusion-convection à deux branches. Gamme de fréquences de 0,05 Hz à 2 kHz. Mêmes conditions opératoires que sur la figure 3.23.

3.3.3. Influence du courant sur les paramètres du modèle

Pour les mêmes conditions opératoires que précédemment, on a relevé les courbes d'impédance pour plusieurs valeurs du courant (figure 3.29). Sur cette figure, on a représenté les impédances calculées à partir du modèle à deux branches dont les sept paramètres sont donnés dans le tableau 3.6.

I A	R_m Ω	R_t Ω	C_{dc} F	R_1 Ω	C_1 F	R_2 Ω	C_2 F
3	0,051	0,095	0,011	0,20	0,058	0,162	0,34
5	0,052	0,085	0,014	0,15	0,064	0,071	0,58
10	0,047	0,066	0,017	0,087	0,089	0,025	1,70
20	0,042	0,044	0,016	0,056	0,095	0,027	2,60
30	0,041	0,039	0,018	0,047	0,115	0,025	2,28
40	0,0407	0,038	0,019	0,040	0,151	0,022	2,37
50	0,042	0,035	0,018	0,04	0,146	0,024	1,86

Tableau 3.6 : Paramètre du modèle à deux branches en fonction du courant (T = 55 °C).

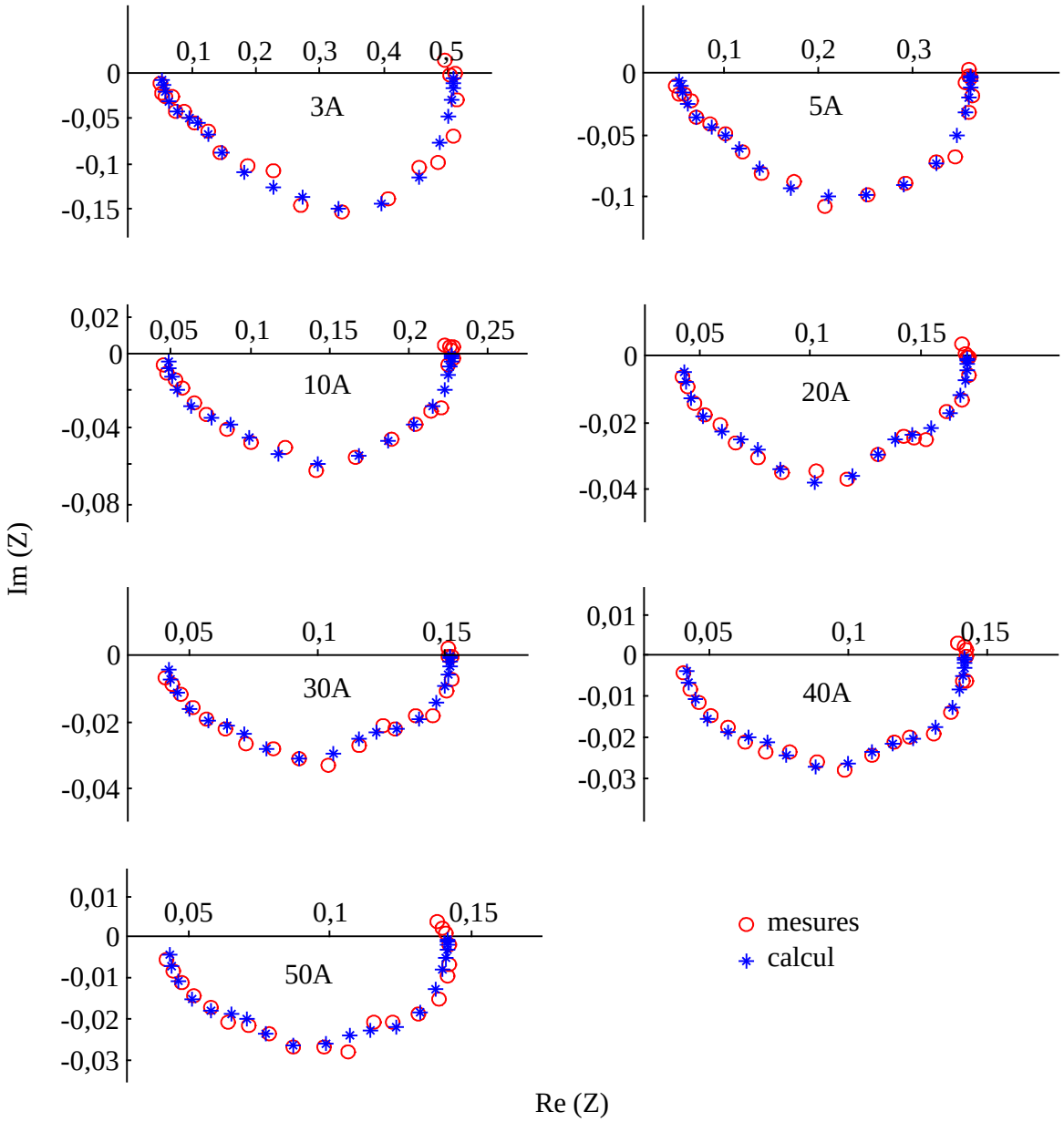

Figure 3.29 : Pile ZSW de 500 W, impédance pour différentes valeurs du courant. Mesures expérimentales et modèle de diffusion-convection à deux branches. Gamme de fréquences de 0,05 Hz à 2 kHz. Conditions d'utilisation de la pile : T_{stack} = 55°C, Thum = 45°C, ut_{H2} = 50 % et ut_{Air} = 25 %.

Ces différentes courbes d'impédance peuvent être représentées sur une même figure (figure 3.30). On remarque que le rayon des courbes diminue fortement avec l'augmentation du courant débité. Aux hautes fréquences, lorsqu'on tend vers un fonctionnement où seule intervient la résistance de la membrane et des connexions, le niveau de courant intervient peu si la membrane est correctement hydratée. Par contre aux basses fréquences les phénomènes de transfert, au niveau de la cathode, sont

fortement liés à la valeur du courant débité. Cette dépendance des courbes d'impédance du courant de charge conduit à une forte dépendance des paramètres du modèle vis-à-vis du courant débité.

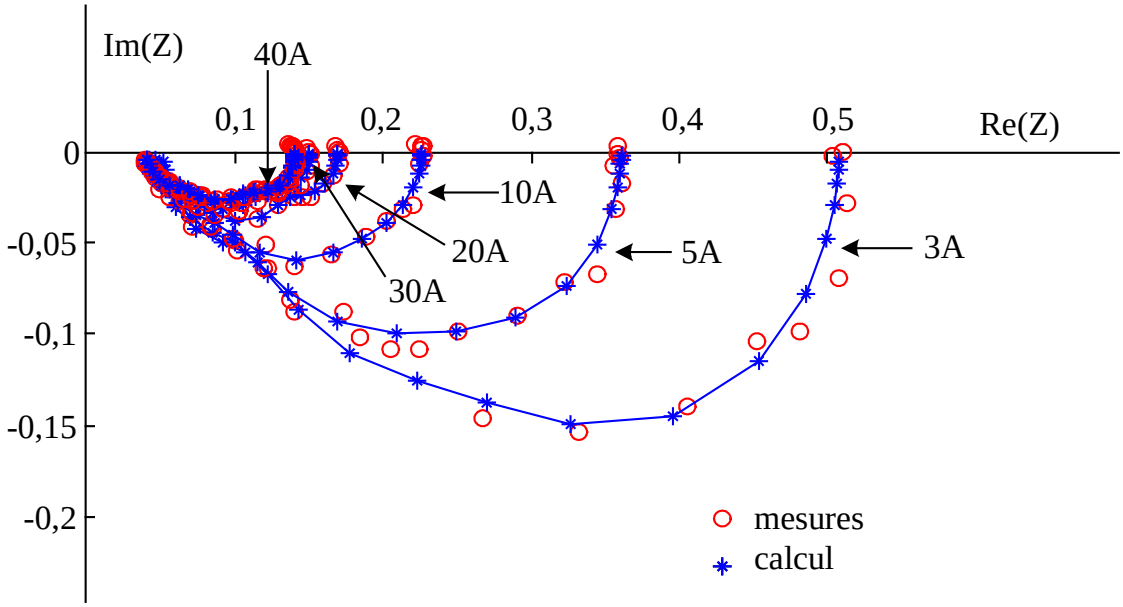

Figure 3.30 : Pile ZSW de 500 W, impédance pour différentes valeurs du courant. Mêmes conditions d'utilisation que sur la figure 3.29.

Cette dépendance des courbes d'impédance avec le niveau du courant a été mise en évidence par de nombreux auteurs [Spr96, Pag98, Yua06a]. Ceux-ci soulignent un phénomène que l'on observe sur la figure 3.30 : le diamètre des arcs suivis par la caractéristique diminue lorsque le courant augmente. Pour les faibles courants ce phénomène est très marqué. A basses fréquences l'arc reflète le comportement de la cathode de la pile PEM. Cet arc correspond aux phénomènes de transfert de charges de la réaction de réduction de l'oxygène [Fre01, Yua06a, Yua06b]. Son amplitude dépend fortement de la capacité de double couche et de la résistance de transfert de charge [Pag98, Fre01].

A fort courant, ce phénomène de diminution forte de la résistance à basses fréquences lorsque le courant augmente est moins marqué. La résistance à basses fréquences pourrait même augmenter avec l'augmentation des densités de courant lorsqu'il y a des baisses de concentration d'oxygène dans les couches des catalyseurs [Spr96, Pag98]. Cela peut s'expliquer par les limitations de transport de charges dans l'électrode lorsque l'on s'approche de la limite diffusionnelle.

A partir des valeurs des paramètres donnés dans le tableau 3.6 on peut essayer de définir la variation de ceux-ci en fonction du courant en établissant pour chacun une loi de variation. Deux approches sont possibles. La première consiste à approcher les variations des paramètres en fonction du courant par des polynômes ayant le degré nécessaire pour suivre au mieux les variations. La deuxième prend acte d'un certain nombre d'erreurs de mesure pour rechercher des lois de variation simple.

Dans le premier cas, on obtient les expressions suivantes :

$$R_m = -3{,}355\cdot10^{-7}\cdot I^3 + 3{,}857\cdot10^{-5}\cdot I^2 - 14\cdot10^{-4}\cdot I + 57{,}5\cdot10^{-3}$$

$$R_T = -1{,}565\cdot10^{-6}\cdot I^3 + 17{,}07\cdot10^{-5}\cdot I^2 - 61{,}613\cdot10^{-4}\cdot I + 0{,}112$$

$$R_1 = -1{,}1276\cdot10^{-8}\cdot I^5 + 1{,}7713\cdot10^{-6}\cdot I^4 - 10{,}652\cdot10^{-5}\cdot I^3 + 30{,}751\cdot10^{-4}\cdot I^2 - 43{,}710^{-3}\cdot I + 0{,}30537$$

$$R_2 = 18{,}8\cdot10^{-3}\cdot\exp(6{,}4674/I) \qquad (3.5)$$

$$C_{dc} = 2{,}0284\cdot10^{-9}\cdot I^5 - 2{,}9416\cdot10^{-7}\cdot I^4 + 1{,}5629\cdot10^{-5}\cdot I^3 - 37{,}114\cdot10^{5}\cdot I^2 + 38{,}937\cdot10^{-4}\cdot I + 21{,}82\cdot10^{-4}$$

$$C_1 = -2{,}4833\cdot10^{-7}\cdot I^4 + 2{,}554\cdot10^{-5}\cdot I^3 - 85{,}57\cdot10^{-5}\cdot I^2 + 12{,}4\cdot10^{-3}\cdot I + 25{,}07\cdot10^{-3}$$

$$C_2 = 2{,}228\cdot10^{-8}\cdot I^6 - 3{,}798\cdot10^{-6}\cdot I^5 + 24{,}681\cdot10^{-5}\cdot I^4 - 75{,}199\cdot10^{-4}\cdot I^3 + 0{,}10282\cdot I^2 - 0{,}396\cdot I + 0{,}78634$$

où les expressions polynomiales peuvent être de degré 6, à l'exception de R_2 qui est aisément représenté par une exponentielle.

Avec ces expressions, on suit les variations des paramètres en fonction du courant (figure 3.31).

Dans le deuxième cas, on essaie de déterminer des expressions plus simples permettant de suivre au mieux les variations des paramètres (figure 3.32) :

$$R_m = 1{,}0526 .10^{-5}. I^2 – 0{,}00075079 . I + 0{,}05391$$

$$R_t = 0{,}1524 . I^{(-0{,}3899)}$$

$$R_1 = 0{,}4125 .I^{(-0{,}651)} + 0{,}002$$

$$R_2 = 18{,}8 . 10^{-3} . \exp(6{,}4674/I) \qquad (3.6)$$

$$C_{dc} = - 4{,}969 .10^{-6}. I^2 + 0{,}00037634 . I + 0{,}011577$$

$$C_1 = 0{,}0019656 . I + 0{,}058205$$

$$C_2 = - 0{,}002687. I^2 + 0{,}16959 . I – 0{,}027923$$

Dans les deux cas, les mesures sont comparées aux modèles sur les figures 3.33 et 3.34 qui montrent que les résultats obtenus sont globalement comparables.

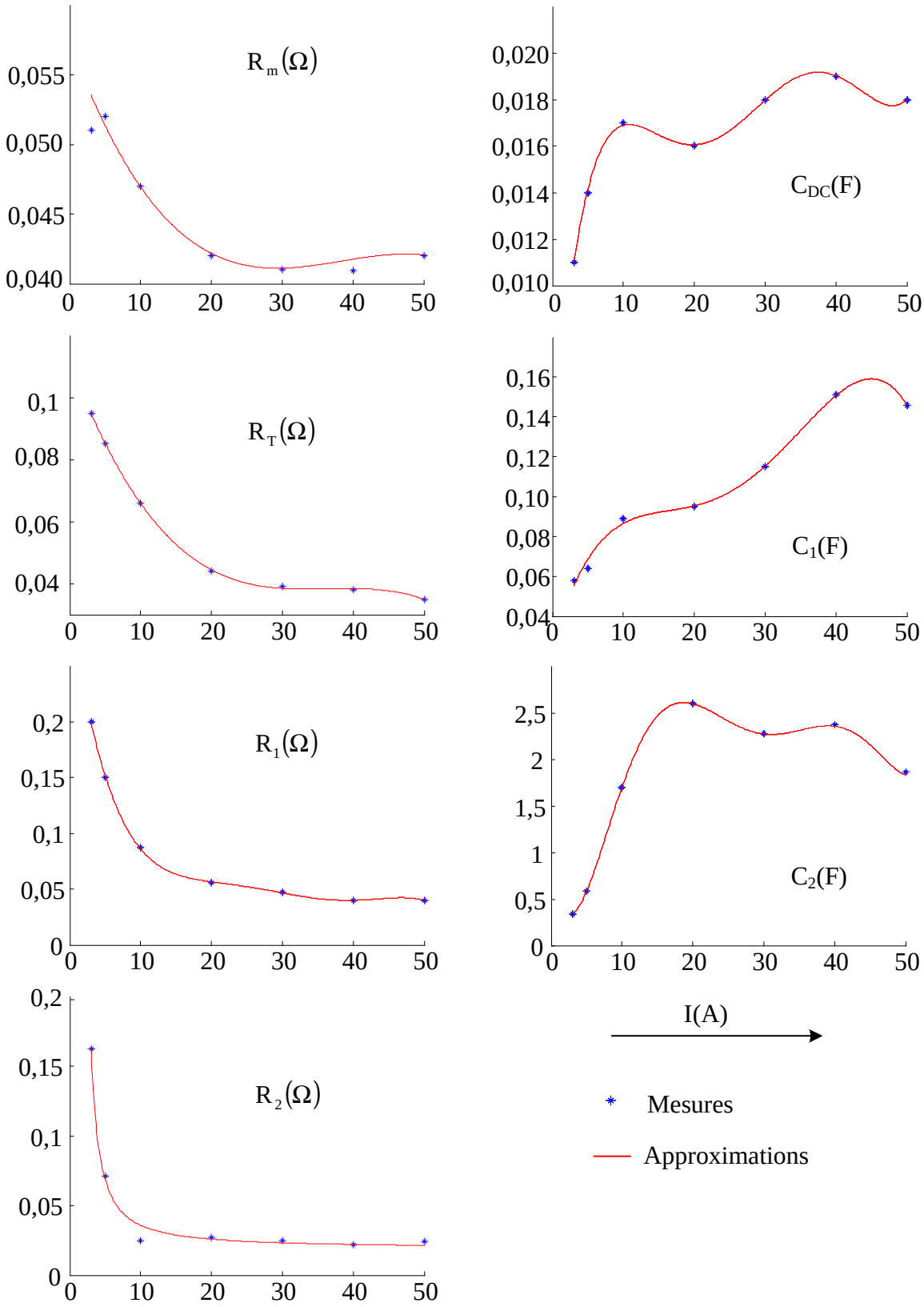

Figure 3.31 : Pile ZSW de 500 W. Approximation des paramètres du modèle à deux branches en fonction du courant (expressions 3.5).

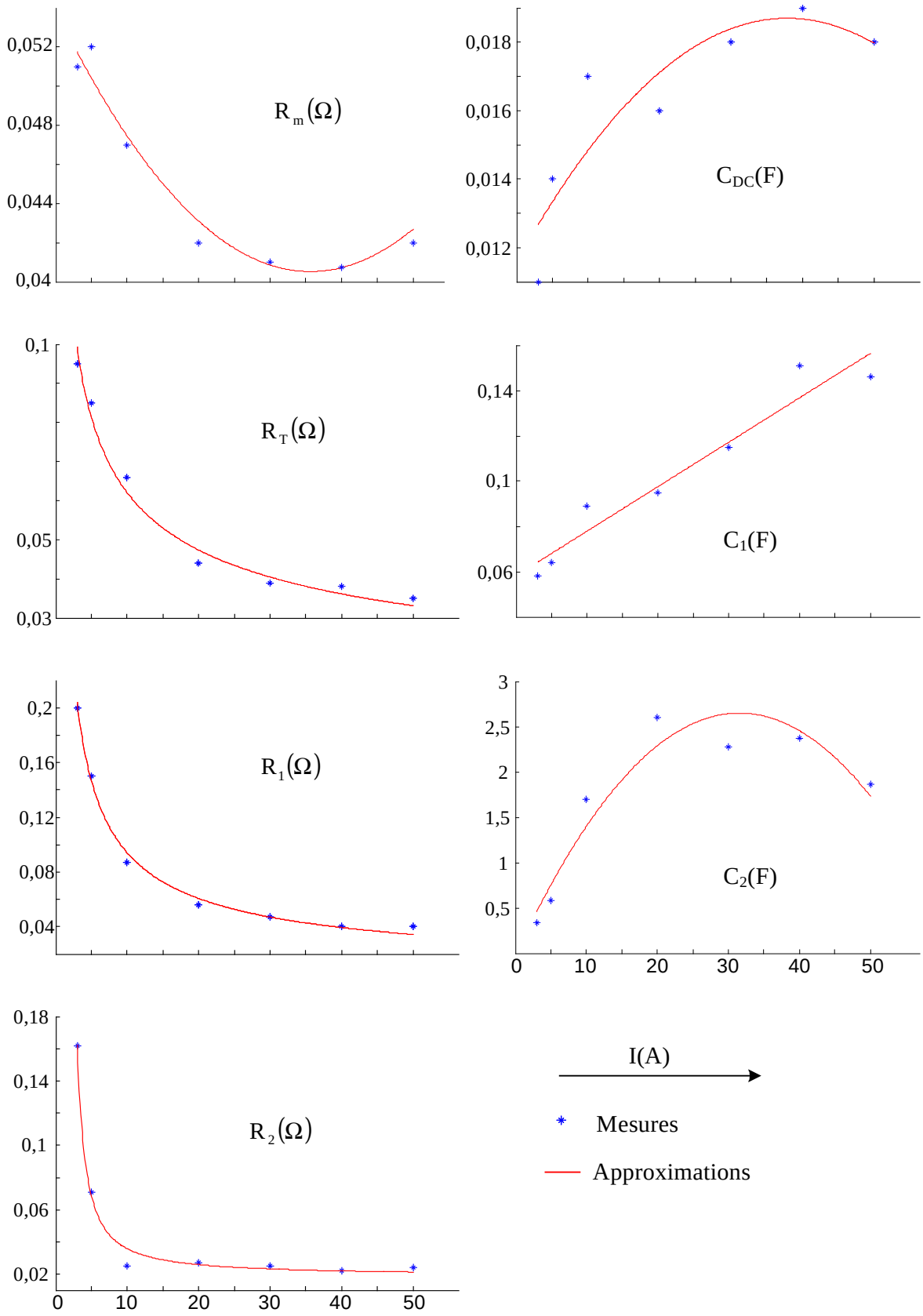

Figure 3.32 : Pile ZSW de 500 W. Approximation des paramètres du modèle à deux branches en fonction du courant (expressions simplifiées 3.6).

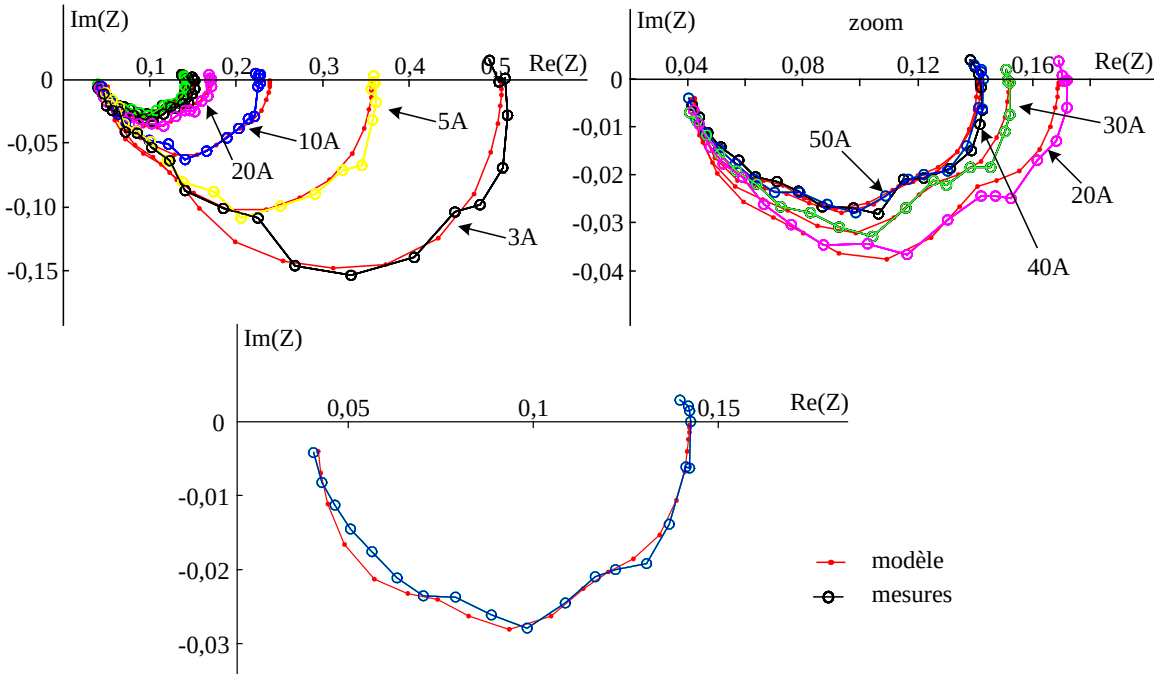

Figure 3.33 : Pile ZSW de 500 W, comparaison avec le modèle donné par les expressions (3.5). En haut à gauche : impédance pour différentes valeurs du courant, en haut à droite effet de zoom pour les fortes valeurs de courant, en bas : comparaison pour 40 A.

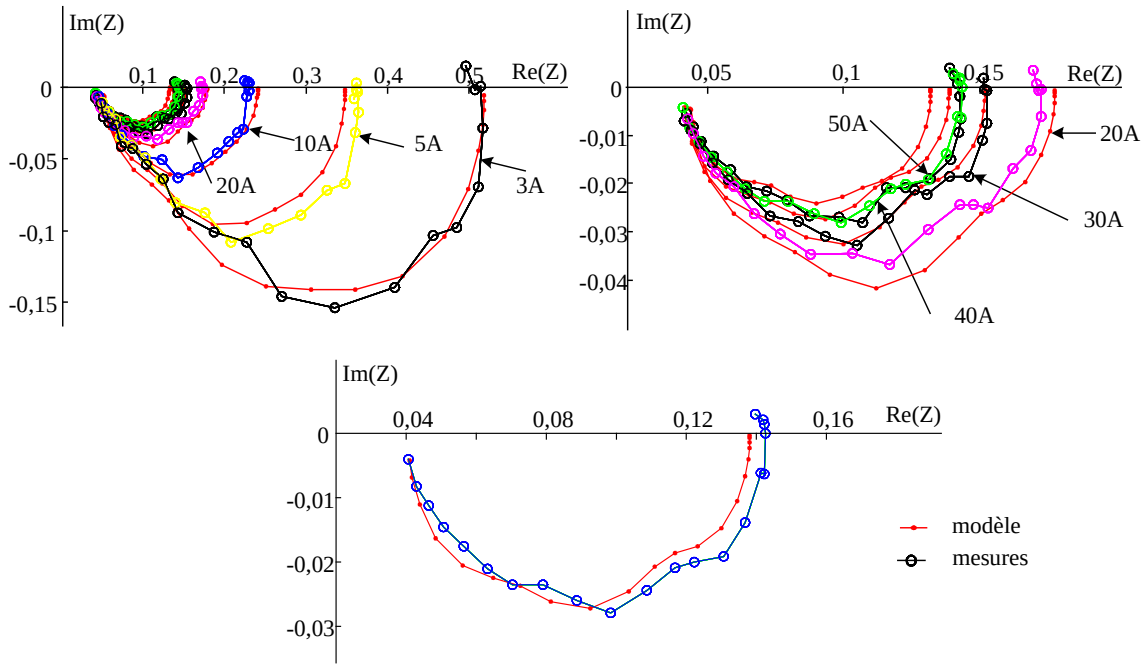

Figure 3.34 : Pile ZSW de 500 W, comparaison avec le modèle simplifié donné par les expressions (3.6). En haut à gauche : impédance pour différentes valeurs du courant, en haut à droite effet de zoom pour les fortes valeurs de courant, en bas : comparaison pour 40 A.

3.3.4. Comparaison des valeurs des résistances

Les mesures d'impédance permettent de faire apparaître deux résistances de part et d'autre de la courbe d'impédance. La résistance R_m de la membrane et des connexions, peu dépendante du courant et qui correspond au point haute fréquence à gauche de la caractéristique et le point à très basse fréquence à droite de la caractéristique correspondant à la somme de toutes les résistances, R_T, R_m, R_1 et R_2.

Cette résistance correspond à la résistance de polarisation que l'on peut mesurer sur la caractéristique statique (figure 3.35). Cette résistance varie de façon non linéaire avec le courant.

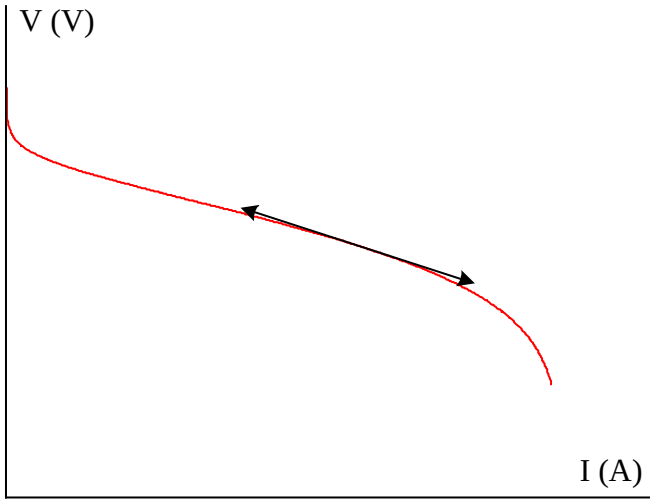

Figure 3.35 : Pente de la caractéristique statique définissant la résistance de polarisation.

L'équation 2.14 donnant l'expression analytique de la tension en statique en fonction du courant permet de déterminer cette résistance :

$$R_P = -\frac{\partial v}{\partial i} = \frac{A}{i} + R_m + \frac{B}{i_L - i} \qquad (3.7)$$

où apparaît outre la résistance R_m, deux termes correspondant à une résistance d'activation et à une résistance de concentration :

$$R_{tc} = \frac{A}{i}$$
$$R_c = \frac{B}{i_L - i} \qquad (3.8)$$

Ces expressions permettent de souligner l'importance de chacun des termes (figure 3.36) et de retrouver la remarque souvent effectuée lors de la mesure de courbes d'impédance : la diminution forte de la résistance aux faibles valeurs de courant et une augmentation de celle-ci lorsque le courant atteint des valeurs importantes. Ce dernier phénomène n'a pas été mis en évidence sur les courbes mesurées car nous sommes restés à des niveaux de courant raisonnables.

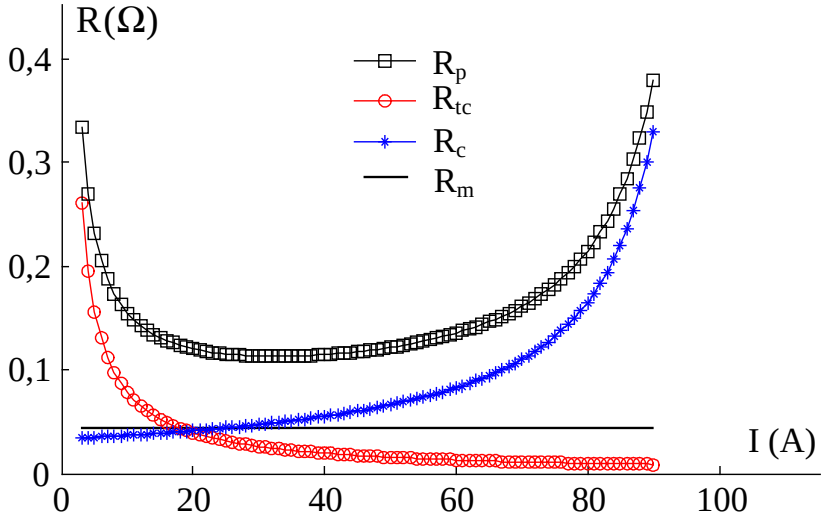

Figure 3.36 : Evolution en fonction du courant des différentes résistances déduites de l'expression analytique de la courbe de polarisation.

L'expression ainsi obtenue à partie des paramètres de la caractéristique statique donnés dans le tableau 3.4 permet une comparaison entre la résistance de polarisation issue de cette modélisation et la valeur obtenue à très basse fréquence (0,05 Hz) par spectroscopie d'impédance (figure 3.37).

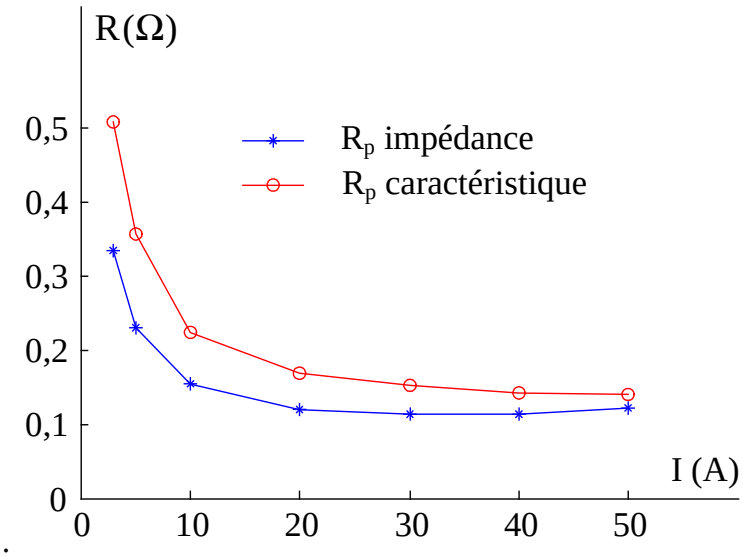

Figure 3.37 : Pile ZSW de 500 W. Résistances de polarisation issues de la caractéristique statique et des mesures d'impédance.

Si les courbes ont même évolution, celles-ci présentent un écart pouvant avoir plusieurs origines :

- les conditions de mesure tant en dynamique qu'en statique qui peuvent conduire à une certaine incertitude de mesure ;
- la température de fonctionnement qui n'est pas parfaitement stable, la précision de la régulation étant de ± 2,5 °C ;
- l'état d'hydratation de la pile qui peut être différent d'un essai à l'autre ;
- le délai entre les mesures effectuées en statique et en dynamique. La lourdeur des mesures et les temps de mesure nécessaires font que celles-ci ont été effectuées à plusieurs jours, voire à plusieurs semaines d'intervalle et que le système complet n'était plus le même (la pile à combustible a vieilli entre temps).

Si l'on trace le terme $R_p.i$, on a une évolution quasi-linéaire (droite de Tafel) qui ne passe pas par l'origine, ayant en 0 pour valeur A, le coefficient des pertes d'activation (figure 3.38).

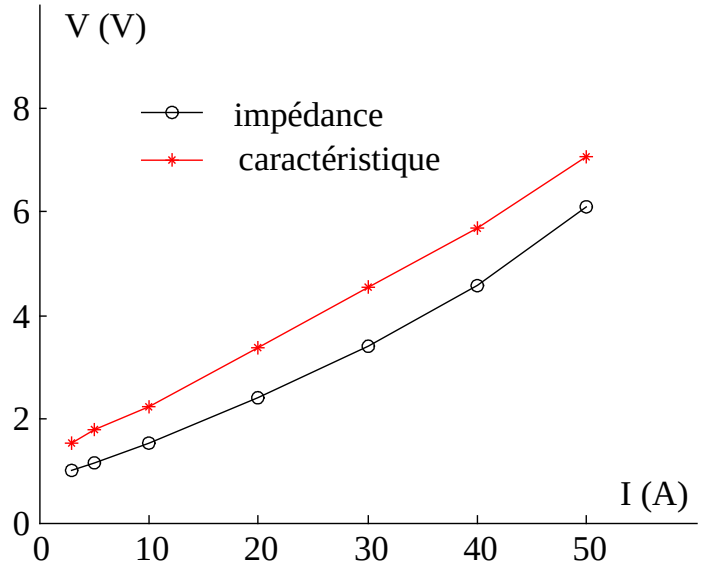

Figure 3.38 : Pile ZSW de 500 W. Chute de tension due à la résistance de polarisation.

3.3.5. Influence de la température

Comme la tension à vide ou la courbe de polarisation, les courbes d'impédance dépendent de la température. La courbe d'impédance est ainsi tracée pour un courant de 40 A et différentes valeurs de la température sur la figure 3.39.

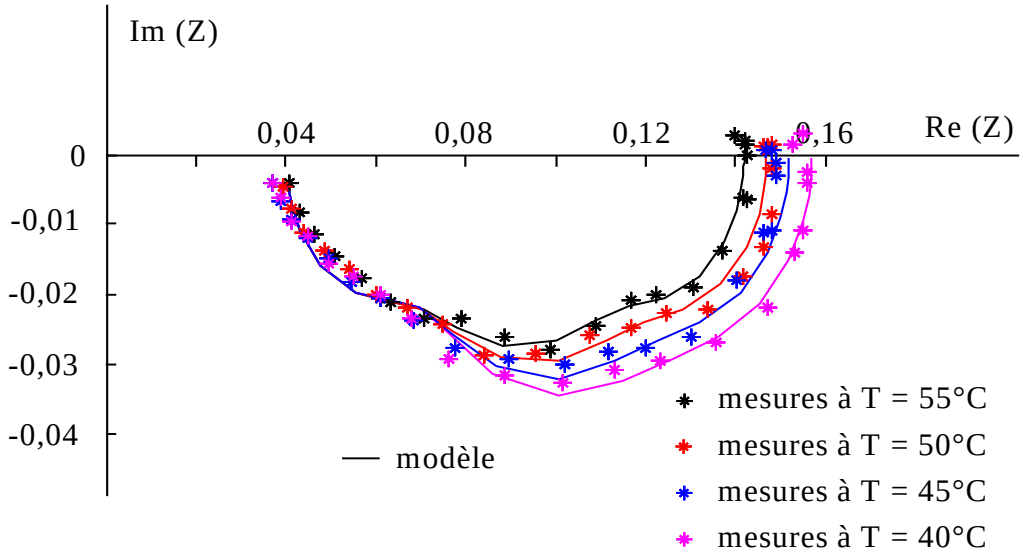

Figure 3.39 : Pile ZSW de 500 W. Impédance à 40 A pour différentes valeurs de la température. Gamme de fréquence de 0,05 Hz à 2 kHz. Utilisation des gaz : ut_{H2} = 50 % et ut_{Air} = 25 %.

On peut remarquer, pour la gamme de température considérée, que c'est surtout aux basses et très basses fréquences, lorsque les phénomènes de diffusion sont prépondérants que la température a une influence. L'augmentation du diamètre des arcs lorsque la température diminue est due à la lenteur de la réaction de l'oxygène à basses températures [Yua06a]. Par contre comme cela est signalé par de nombreux auteurs, la température de fonctionnement, dans la plage considérée, a peu d'influence sur la résistance de la membrane.

A partir de ces mesures, on a déterminé les paramètres du modèle à deux branches en fonction de la température pour le courant de 40 A (tableau 3.7).

T °C	R_m Ω	R_t Ω	C_{dc} F	R_1 Ω	C_1 F	R_2 Ω	C_2 F
40	0,0372	0,031	0,024	0,050	0,142	0,035	1,50
45	0,0379	0,032	0,024	0,047	0,147	0,031	1,83
50	0,0392	0,035	0,020	0,046	0,146	0,026	2,39
55	0,0407	0,038	0,019	0,040	0,151	0,022	2,37

Tableau 3.7 : Pile ZSW de 500 W. Paramètres du modèle à deux branches pour un courant de 40 A et différentes valeurs de la température.

3.3.6. Impédance de la pile à combustible de l'unité RCU 5 kW

Les courbes d'impédance sont données sur la figure 3.40 pour deux valeurs du courant et les paramètres du modèle à deux branches sont donnés dans le tableau 3.8.

Sur les spectres, on remarque la présence d'un deuxième arc aux basses fréquences. Le premier arc reflète les phénomènes de transfert de charges et les phénomènes liés à la capacité de double couche. Le deuxième arc, situé aux basses fréquences et de diamètre plus important, souligne des difficultés de diffusion de l'oxygène dans la cathode [Spr96, Pag98]. Parmi les effets physiques qui limitent la concentration d'oxygène, on peut citer la présence de gaz inerte dans l'air, la porosité et la tortuosité de la couche du catalyseur [Spr96]. Pour une cathode fonctionnant avec de l'oxygène pur, cet arc situé aux basses fréquences est absent [Spr96]. Une

autre explication est parfois donnée et concerne la présence massive d'eau près de l'électrode, eau qui s'oppose au passage des molécules d'oxygène [Pag98].

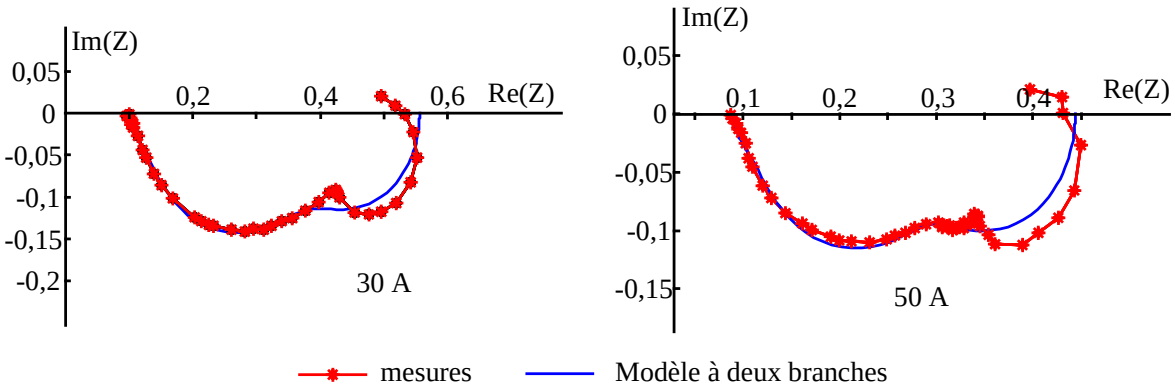

Figure 3.40 : Pile de 5 kW. Impédance en fonction de la fréquence pour des courants de 30 et de 50 A.

I (A)	R_M (Ω)	C_{DC} (F)	R_T (Ω)	C_1 (F)	R_1 (Ω)	C_2 (F)	R_2 (Ω)
30	0,102	0,0216	0,087	0,0344	0,22	0,904	0,146
50	0,0968	0,0232	0,0724	0,042	0,18	0,964	0,138

Tableau 3.8 : Pile de 5 kW. Paramètres du modèle à deux branches.

Afin de vérifier l'effet de la présence des gaz en excès ou en manque, des mesures d'impédance ont été réalisées sur la pile ZSW de 500 W du GREEN lorsque l'on diminue ou augmente les flux de gaz. Pour l'hydrogène, une variation du flux de gaz (sous réserve que celui-ci soit supérieur au flux minimal pour le courant considéré) a peu d'effet sur la valeur de l'impédance (figure 3.41). Par contre, pour l'air, on remarque bien la présence du deuxième arc et son rayon augmente en fonction de la diminution du flux de l'air (figure 3.41). Le phénomène observé est identique à celui observé pour la pile 5 kW.

Enfin, on peut remarquer sur la figure 3.40 que pour la pile de 5 kW, le modèle à deux branches ne donne pas une très bonne approximation des phénomènes basses fréquences ($f < 3$ Hz). On peut alors essayer d'améliorer le modèle en augmentant le nombre de branches. Avec quatre ou six branches pour représenter l'impédance de diffusion-convection, on obtient les paramètres donnés dans les tableaux 3.9 et 3.10

et les courbes d'impédance des figures 3.42 et 3.43.

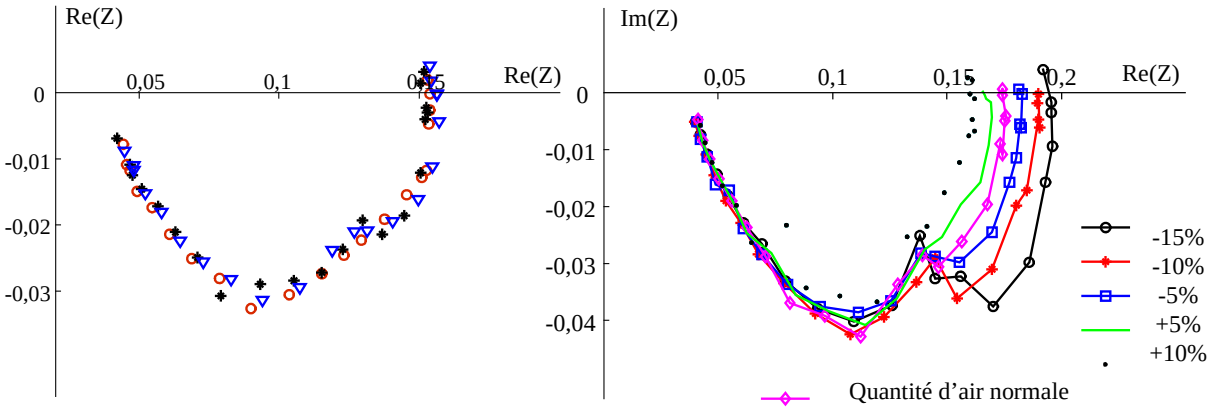

Figure 3.41 : Pile ZSW de 500 W. Impédance en fonction de la fréquence pour un courant de 30 A. Influence d'une variation du flux d'hydrogène (à gauche) et d'air (à droite).

I (A)	R_M (Ω)	C_{DC} (F)	R_T (Ω)	C_1 (F)	R_1 (Ω)	C_2 (F)	R_2 (Ω)	C_3 (F)	R_3 (Ω)	C_4 (F)	R4 (Ω)
30	0,1	0,0127	0,0101	0,01	0,08	0,033	0,195	0,1	0,028	1,3	0,18
50	0,1	0,02	0,01	0,015	0,061	0,04	0,125	0,13	0,055	1,3	0,17

Tableau 3.9 : Pile de 5 kW. Paramètres du modèle à quatre branches.

I (A)	R_M (Ω)	C_{DC} (F)	R_T (Ω)	C_1 (F)	R_1 (Ω)	C_2 (F)	R_2 (Ω)	C_3 (F)	R_3 (Ω)	C_4 (F)	R_4 (Ω)
30	0,1	0,014	0,018	0,015	0,08	0,03	0,195	0,15	0,02	0,8	0,01
50	0,098	0,02	0,01	0,015	0,061	0,04	0,125	0,13	0,04	0,3	0,013

I (A)	C_5 (F)	R_5 (Ω)	C_6 (F)	R_6 (Ω)
30	0,15	0,064	1,1	0,12
50	0,12	0,052	1,985	0,136

Tableau 3.10 : Pile de 5 kW. Paramètres du modèle à six branches.

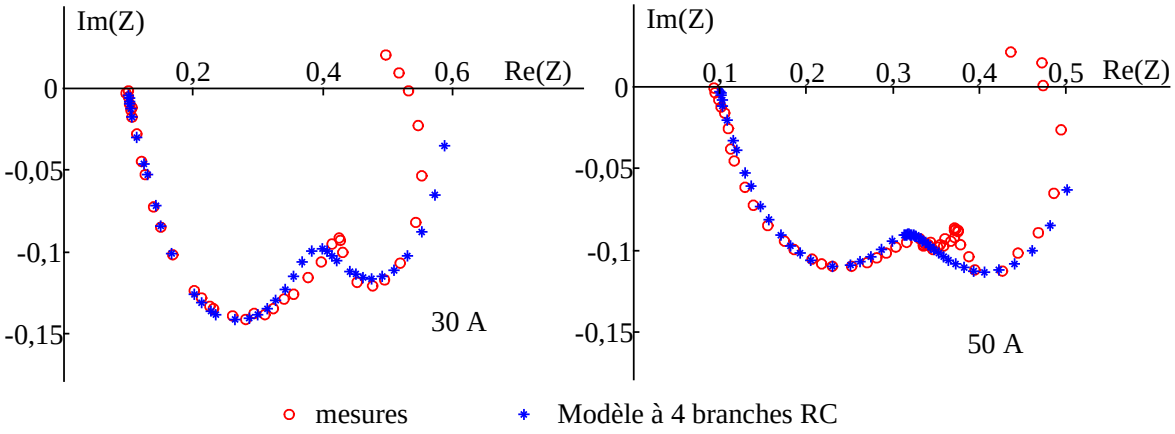

Figure 3.42 : Pile de 5 kW. Impédance pour des courants de 30 et de 50 A. Comparaison des courbes expérimentales avec le modèle à 4 branches.

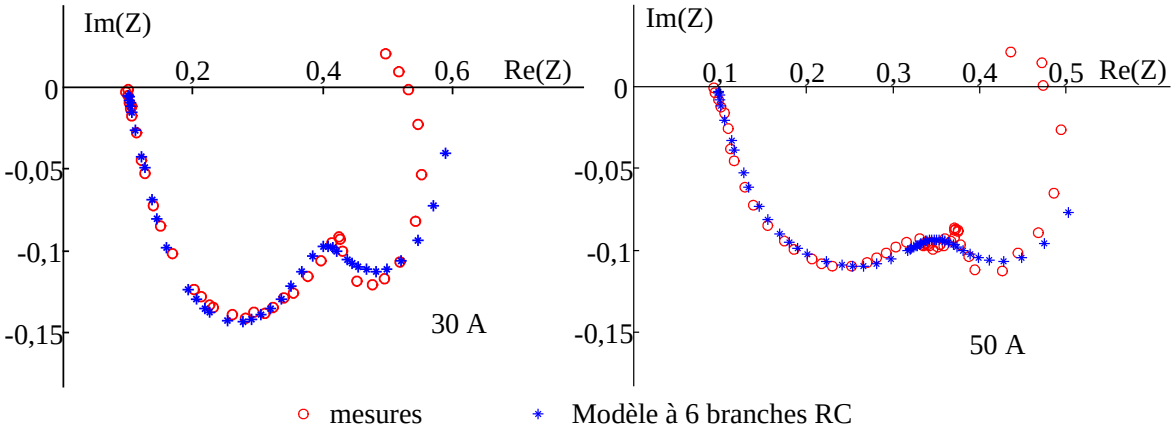

Figure 3.43 : Pile de 5 kW. Impédance pour des courants de 30 et de 50 A. Comparaison des courbes expérimentales avec le modèle à 6 branches.

Malgré tout, des écarts sont remarqués aux basses fréquences, les modèles à base de réseaux R-C semblent avoir du mal à représenter la diminution de la résistance observée à très basses fréquences. Pour représenter ce phénomène, il faut faire appel à d'autres types de modèle utilisant par exemple un élément à phase constante.

En revenant à l'impédance de diffusion-convection définie analytiquement et en ajoutant un élément à phase constante placée en parallèle sur une résistance, on obtient le modèle de la figure 3.44. On a alors un modèle comportant neuf paramètres donnés pour les deux courants considérés dans le tableau 3.10.

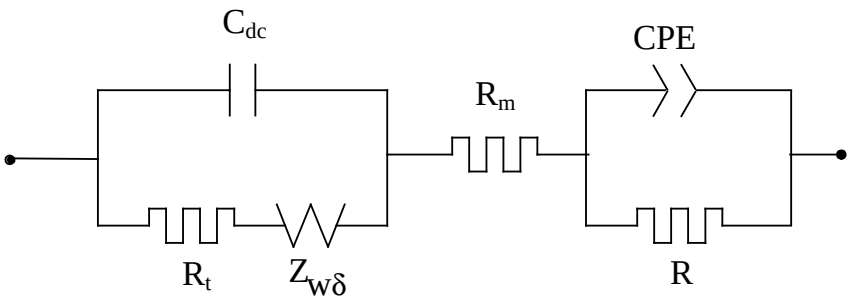

Figure 3.44 : Modèle comportant un élément à phase constante.

I (A)	Rm (Ω)	Rt (Ω)	Cdc (F)	Rd (Ω)	τd (s)	Q ($s^n.\Omega^{-1}$)	n (-)	R (Ω)
30 A	0,1067	0,2212	0,0342	0,1272	0,0592	1,0908	1,5144	0,0693
50 A	0,1075	0,1934	0,0425	0,1203	0,1357	1,5147	1,6226	0,0376

Tableau 3.10 : Pile de 5 kW. Paramètres du modèle avec CPE.

Avec l'élément à phase constante, les phénomènes aux très basses fréquences sont mieux représentés (figure 3.45). Par contre, un tel modèle est plus difficile à lier à un schéma équivalent de type électrique utilisable dans une modélisation de la pile à combustible et de son environnement électrique.

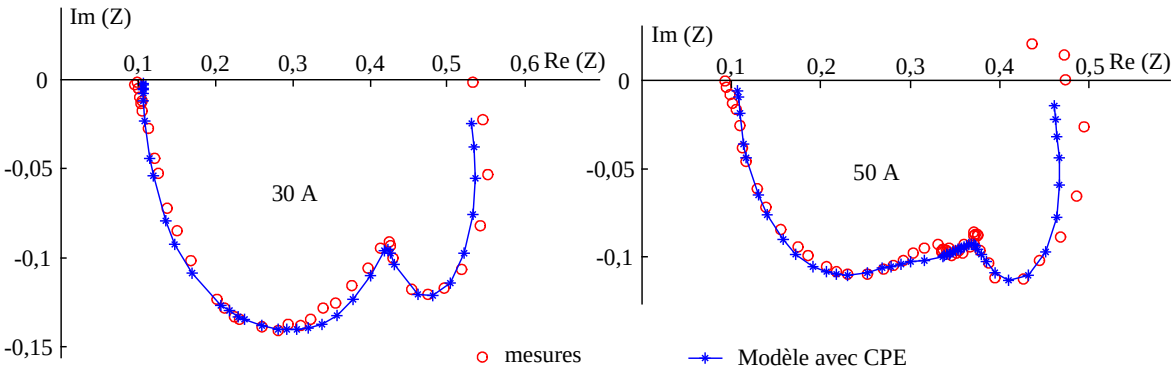

Figure 3.45 : Pile de 5 kW. Impédance pour des courants de 30 et de 50 A. Comparaison des courbes expérimentales avec le modèle comportant un CPE.

3.4. Réponse à des échelons de courant

Afin de vérifier la validité du modèle à deux branches nous allons comparer les résultats obtenus expérimentalement et par simulation lors d'échelons de courant. Ces essais ont été réalisés pour les deux piles de 500 W et de 5 kW.

Les régimes transitoires sont particulièrement intéressants. Les analyses du courant et de la réponse en tension peuvent nous renseigner sur certains paramètres internes de la pile comme la résistance haute fréquence ou la constante de temps de charge ou de décharge du condensateur de double couche. On peut aussi comprendre le comportement de la pile face à des appels aléatoires de puissance.

Pour la simulation, nous présentons dans la figure 3.46, le schéma représentant l'impédance de la pile à combustible associée à sa source de tension.

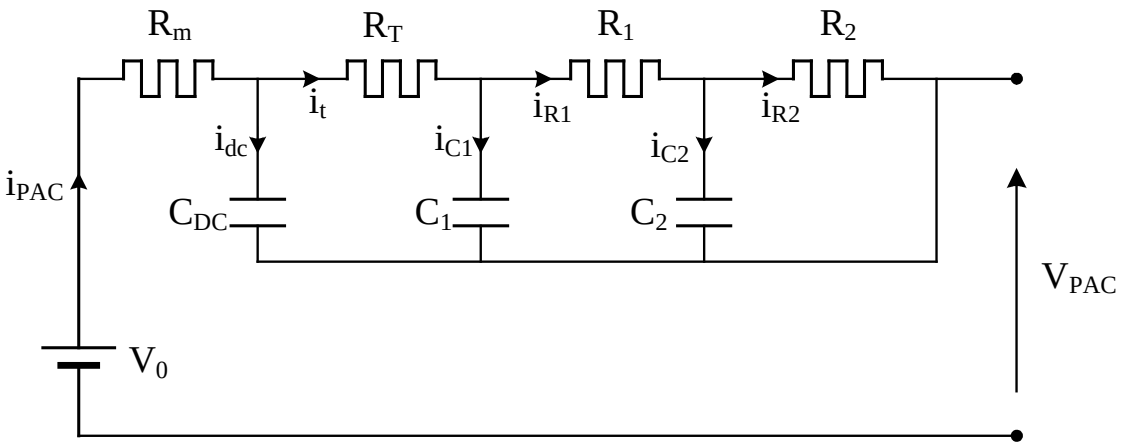

Figure 3.46 : Schéma du modèle électrique équivalent d'une pile à combustible PEM.

La tension aux bornes de la pile à combustible est définie par la relation :

$$V_{PAC}(t) = V_0 - R_m \cdot i_{PAC}(t) - V_{Cdc}(t) \qquad (3.9)$$

La tension V_0 qui apparaît dans cette expression et dans le schéma de la figure 3.46 est la tension permettant de définir la tension autour d'un point de fonctionnement sur la caractéristique statique. Pour un courant i voisin de I, la tension peut s'écrire :

$$\begin{aligned} V_{PAC}(i) &= V_{PAC}(I) - R_p(I)\cdot(i-I) = V_{PAC}(I) + R_p(I)\cdot I - R_p(I)\cdot i \\ &= V_0(I) - R_p(I)\cdot i \end{aligned} \qquad (3.10)$$

Cette tension V_0, qui correspond en chaque point de la caractéristique statique à la projection de ce point sur l'axe des ordonnés le long de la tangente à la courbe en ce point, dépend du courant mais est en fait pratiquement constante sur une plage importante de la caractéristique statique (figure 3.47).

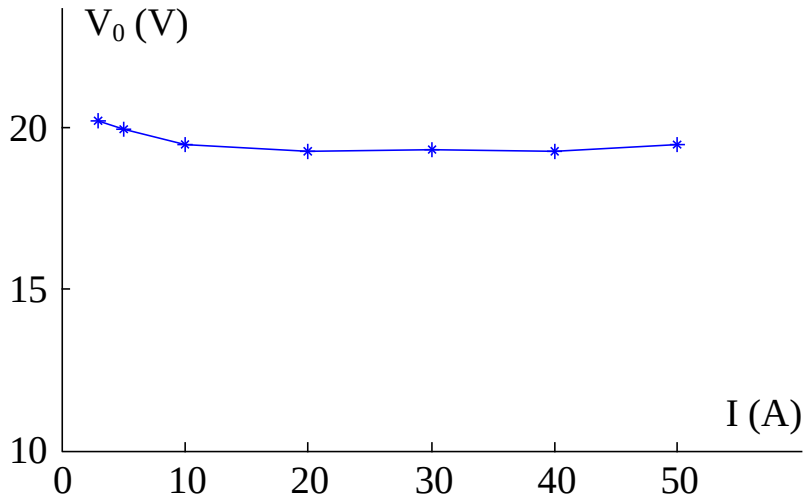

Figure 3.47 : Tension V_0, projection des points de la caractéristique statique sur l'axe des tensions le long de la tangente.

Pour les autres variables d'état du schéma, on a les relations :

$$\begin{aligned} \frac{dV_{Cdc}(t)}{dt} &= \frac{i_{dc}(t)}{C_{DC}} \\ \frac{dV_{C1}(t)}{dt} &= \frac{i_{C1}(t)}{C_1} \\ \frac{dV_{C2}(t)}{dt} &= \frac{i_{C2}(t)}{C_2} \end{aligned} \qquad (3.11)$$

avec : $\begin{cases} i_{dc}(t) = i_{PAC}(t) - i_t(t) \\ i_{C1}(t) = i_t(t) - i_{R1}(t) \\ i_{C2}(t) = i_{R1}(t) - i_{R2}(t) \end{cases}$ et : $\begin{cases} i_t(t) = \dfrac{V_{Cdc}(t) - V_{C1}(t)}{R_T} \\ i_{R1}(t) = \dfrac{V_{C1}(t) - V_{C2}(t)}{R_1} \\ i_{R2}(t) = \dfrac{V_{C2}(t)}{R_2} \end{cases}$

Soit sous forme matricielle :

$$\frac{d}{dt}\begin{vmatrix} V_{Cdc}(t) \\ V_{C1}(t) \\ V_{C2}(t) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -\frac{1}{R_T \cdot C_{DC}} & \frac{1}{R_T \cdot C_{DC}} & 0 \\ \frac{1}{R_T \cdot C_1} & -\frac{1}{C_1}\cdot\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_T}\right) & \frac{1}{R_1 \cdot C_1} \\ 0 & \frac{1}{R_1 \cdot C_2} & -\frac{1}{C_2}\cdot\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right) \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} V_{Cdc}(t) \\ V_{C1}(t) \\ V_{C2}(t) \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \frac{i_{PAC}(t)}{C_{DC}} \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix} \quad (3.12)$$

3.4.1. Echelon de courant pour la pile ZSW de 500 W

Les mesures sont effectuées sous les conditions d'utilisation suivantes : T_{stack} = 55°C, T_{hum} = 45°C, ut_{H2} = 50%, ut_{Air} = 25%. L'hydrogène est délivré avec un débit fixe largement suffisant pour 40 A. L'étude à débit variable n'est pas considérée ici car on s'intéresse à la réponse électrique de la pile et non à la réponse des régulateurs de débit.

Pour un niveau de courant débité par la pile, des échelons de courant positif et négatif sont appliqués (figure 3.48). On remarque que la réponse en tension est plus lente que celle du courant. Le retard est dû à la capacité de double couche qui introduit une variation de la tension de forme exponentielle. La simulation suit les résultats expérimentaux de façon très satisfaisante.

Pour les éléments du schéma, une fois établies les conditions initiales, ceux-ci sont choisis à l'aide des expressions (3.5), l'établissement du courant d'une valeur à une autre étant supposé instantané dans la simulation.

3.4.2. Echelon de courant pour la pile de 5 kW

Pour cette pile pour laquelle les mesures ont été plus difficiles (deux campagnes de mesure ont permis d'obtenir quelques résultats expérimentaux), la figure 3.49 présente la réponse à un échelon de 1 A autour de 10 A et ont conduit comme précédemment à une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et les résultats obtenus par simulation avec le modèle à deux branches.

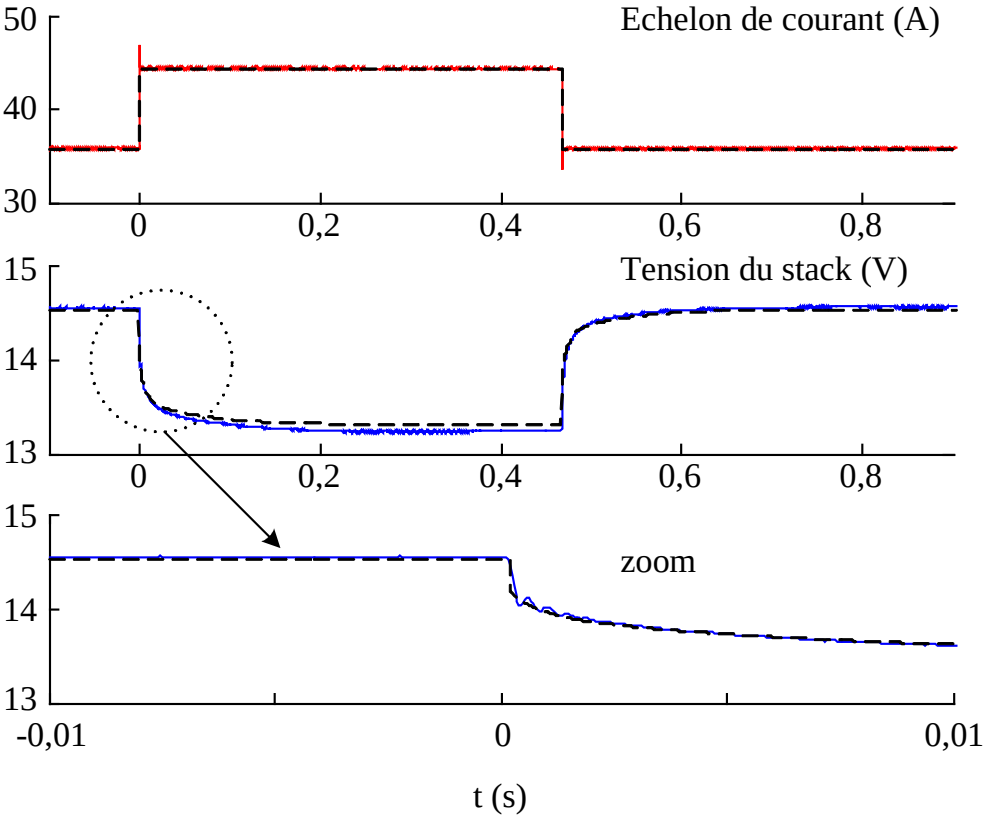

Figure 3.48 : Pile ZSW de 500 W. Réponse à un échelon de courant de 10 A autour de 40 A (en trait plein : mesure, en trait pointillés : simulation).

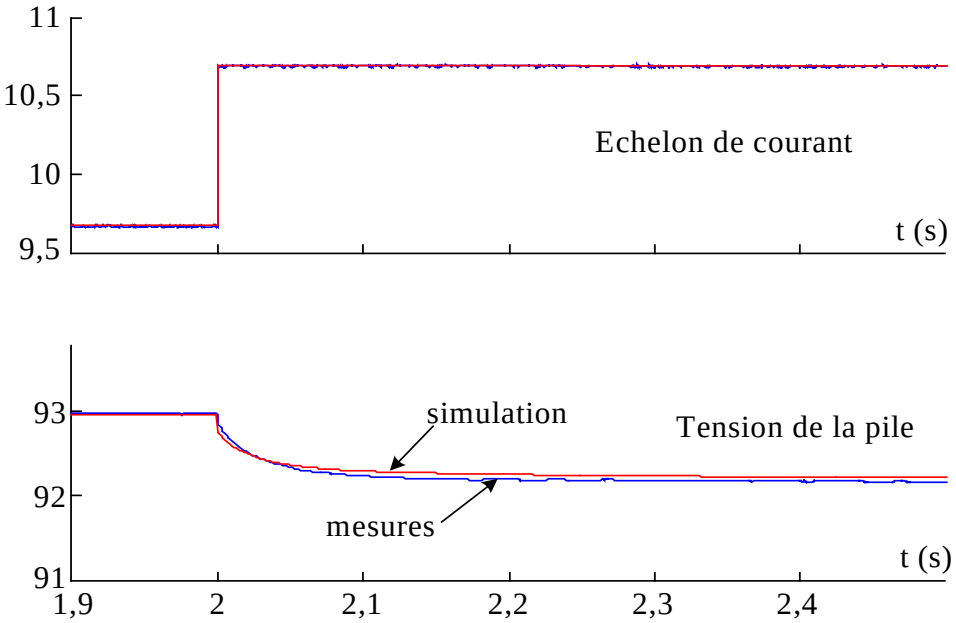

Figure 3.49 : Pile de 5 kW. Echelon de courant de 1 A autour de 10 A. Comparaison mesures et simulation.

3.5. Association de pile à combustible et de convertisseur statique

Pour adapter la tension de la pile à combustible à une tension de sortie fixe (bus continu par exemple), il est nécessaire d'insérer entre la pile et le bus un convertisseur continu-continu. Dans cette partie nous présentons un convertisseur statique réalisé au sein de notre laboratoire [Tho05]. Il permet d'adapter la tension de sortie de la pile à une tension de 42 V (tension standard pour les applications automobiles [Kei04, Lam05]). La figure 3.50 montre le schéma de principe de la mise en cascade d'une pile à combustible et d'un convertisseur statique alimentant une charge électrique.

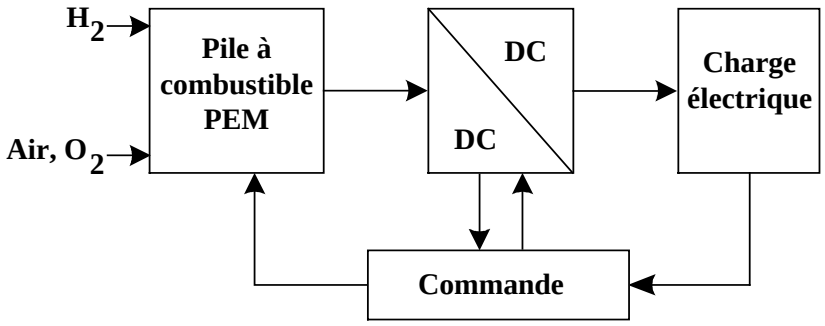

Figure 3.50 : Schéma synoptique de l'association d'une pile à combustible et d'un ensemble convertisseur statique - charge électrique.

3.5.1. Circuit de puissance [Tho05]

Le convertisseur représenté dans la figure 3.51 est composé d'une inductance L, d'une capacité de sortie C, d'une diode D et d'un interrupteur statique S_1 (transistor MOSFET). L'interrupteur S_2 assure la sécurité de la pile à combustible contre les surintensités de courant électrique et les courts-circuits en cas de défaut accidentel de S_1. Le circuit est alimenté par une pile à combustible, la sortie est chargée par une résistance R et débite un courant I_{out}.

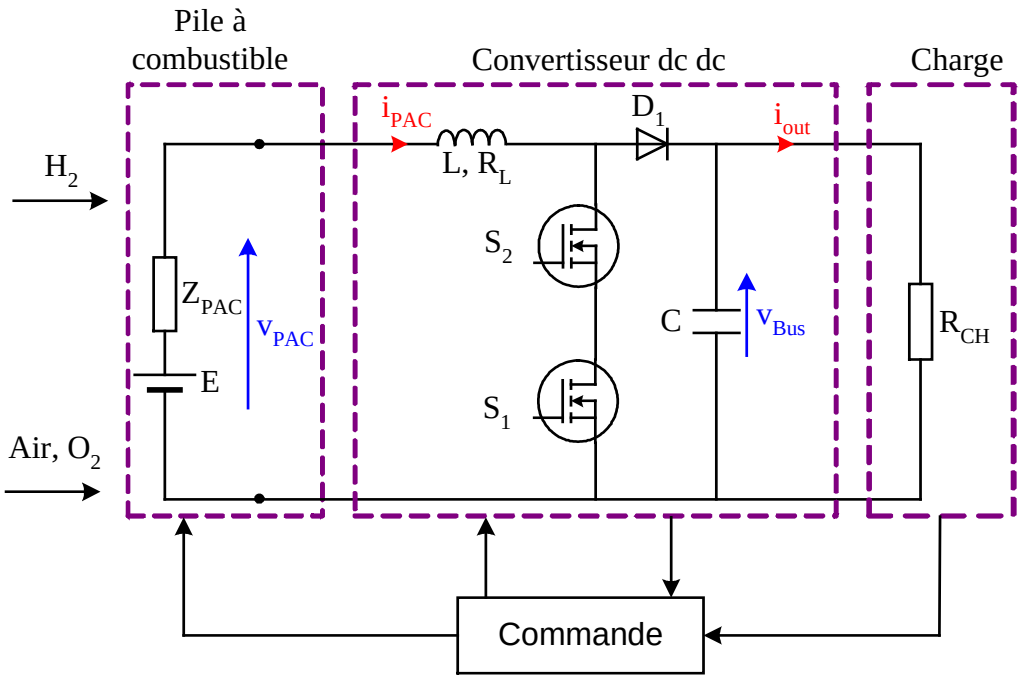

Figure 3.51 : Convertisseur élévateur.

Les puissances d'entrée et de sortie du convertisseur peuvent êtres exprimées par :

$$\begin{aligned} P_{PAC} &= V_{PAC} \cdot I_{PAC} \\ P_{out} &= P_{PAC} \cdot \eta_b \\ I_{out} &= \frac{P_{out}}{V_{Bus}} \end{aligned} \qquad (3.13)$$

où η_b est le rendement du convertisseur.

Le rapport cyclique D correspond à la durée relative sur la période de la conduction de l'interrupteur commandé S_1. Le rapport des tensions est lié au rapport cyclique par la relation :

$$\frac{V_{out}}{V_{PAC}} = \frac{1}{1-D} \qquad (3.14)$$

Cette relation suppose que l'on néglige les pertes dans les différents éléments du montage.

Lorsque la tension délivrée par la pile est minimale (12,5 V à 40 A pour la pile

de 500 W) la relation (3.14) conduit à un rapport cyclique maximal de 0,7.

La forme du courant dans les semi-conducteurs et délivré par la pile est représentée sur la figure 3.52.

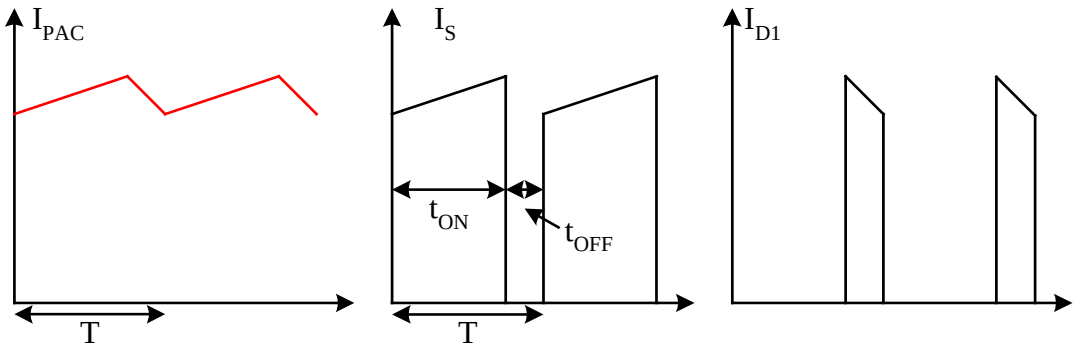

Figure 3.52 : Forme des courants dans les semi-conducteurs (transistor, diode) et à la sortie de la pile.

Si on néglige l'ondulation de courant de pile, les valeurs efficaces des courants sont liées au rapport cyclique par :

$$\begin{aligned} I_{S,eff} &= I_{PAC} \cdot \sqrt{D} \\ I_{D1,eff} &= I_{PAC} \cdot \sqrt{1-D} \end{aligned} \qquad (3.15)$$

Le choix de la capacité de filtrage dépend de l'ondulation de la tension de sortie :

$$C = \frac{I_{out} \cdot D}{\Delta V_{out} \cdot f} \qquad (3.16)$$

où f est la fréquence de commutation des semi-conducteurs.

Si on considère que tous les harmoniques du courant du convertisseur sont filtrés par le condensateur de sortie, la valeur efficace du courant dans la capacité peut s'écrire, si l'on suppose constant le courant de sortie :

$$I_{C,eff} = \sqrt{I_{D1,eff}^{\ 2} - I_{out,eff}^{\ 2}} \qquad (3.17)$$

L'inductance de fuite d'entrée est choisie en fonction de l'ondulation tolérée du

courant :

$$L = \frac{V_{PAC} \cdot D}{\Delta I_{PAC} \cdot f} \tag{3.18}$$

En régime nominal, la pile peut délivrer un courant de 40 A sous une tension de 12,5 V. Nous supposons que le rendement du convertisseur est de 90 % pour une fréquence de commutation de 25 kHz. En choisissant une ondulation de la tension du bus continu de 2 %, et une ondulation du courant d'entrée de 12 %, on obtient :

- puissance de sortie : 450 W,
- courant de sortie : 10,7 A,
- rapport cyclique : 0,7,
- courant efficace S_1 : 33,5 A,
- courant efficace D_1 : 21,9 A,
- courant efficace C : 19,0 A,
- courant maximal L : 42,4 A,
- capacité de sortie : 357 μF,
- inductance d'entrée : 72,9 μH.

Ces valeurs ont permis la réalisation du convertisseur représenté sur la figure 3.51. La capacité de sortie C est choisie de façon à pouvoir admettre le courant efficace i_C. Les critères de courant efficace et d'ondulation de tension ne sont pas compatibles, sauf à utiliser un composant spécialement conçu pour l'application. On a choisi des condensateurs électrolytiques de 10 mF, de tenue en tension 100 V, et de tenue en courant 7,3 A. La capacité C est constituée de trois de ces dispositifs en parallèle, ce qui permet de respecter la contrainte en courant efficace. L'ondulation de tension de sortie est, quant à elle, nettement inférieure aux 2 % initialement prévus. L'inductance L, a été faite sur mesure à l'aide d'un noyau magnétique.

3.5.2. Modèle du convertisseur

Afin de définir la commande du convertisseur il est nécessaire de modéliser celui-ci. Les semi-conducteurs sont supposés parfaits lorsqu'ils sont bloqués (circuit ouvert), lorsqu'ils sont passants, on tient compte de la chute de tension des MOS par l'intermédiaire d'une résistance R_M et de la diode par sa chute de tension V_D et sa résistance R_D. Des résistances série R_L et R_C améliorent les modèles de l'inductance et de la capacité. La charge de son coté est représentée par une résistance R_{CH}.

Les équations classiques qui régissent le fonctionnement du convertisseur sont déduites des deux séquences de fonctionnement représentées sur la figure 3.53 :

$$\begin{cases} L\cdot\dfrac{di_{PAC}}{dt} = V_{PAC} - R_L\cdot i_{PAC} - \left(R_M\cdot d + (1-d)\cdot R_D\right)\cdot i_{PAC} - (1-d)\cdot v_D - (1-d)\cdot V_{Bus} \\ C\cdot\dfrac{dV_C}{dt} = (1-d)\cdot \bar{i}_{PAC} - \dfrac{V_{Bus}}{R_{CH}} \\ V_{BUS} = V_C + R_C\cdot i_C \end{cases} \tag{3.19}$$

où d représente l'état de conduction de l'interrupteur S_1 (1 à l'état passant, 0 à l'état bloqué).

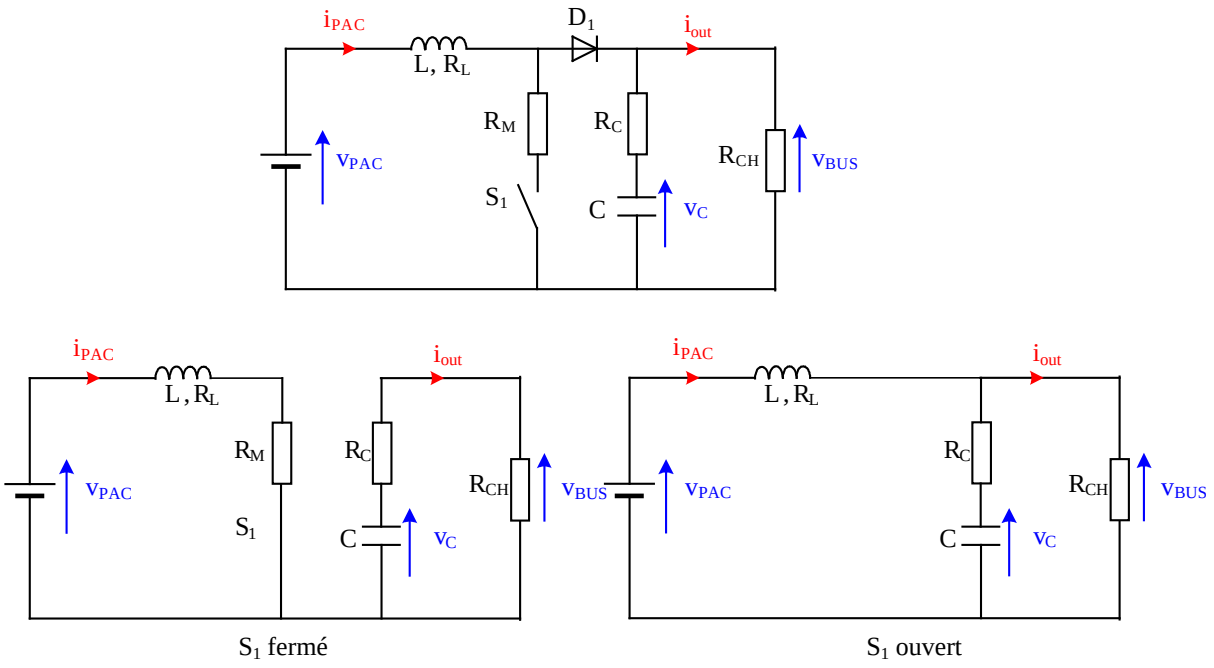

Figure 3.53 : Circuit de puissance du convertisseur en mode de conduction continue.

3.5.3. Structure de la commande [Tho05]

La commande utilisée pour ce convertisseur est une commande classique basée sur un régulateur de courant de type PID et un régulateur de tension de type PI. Son schéma de principe est représenté sur la figure 3.54.

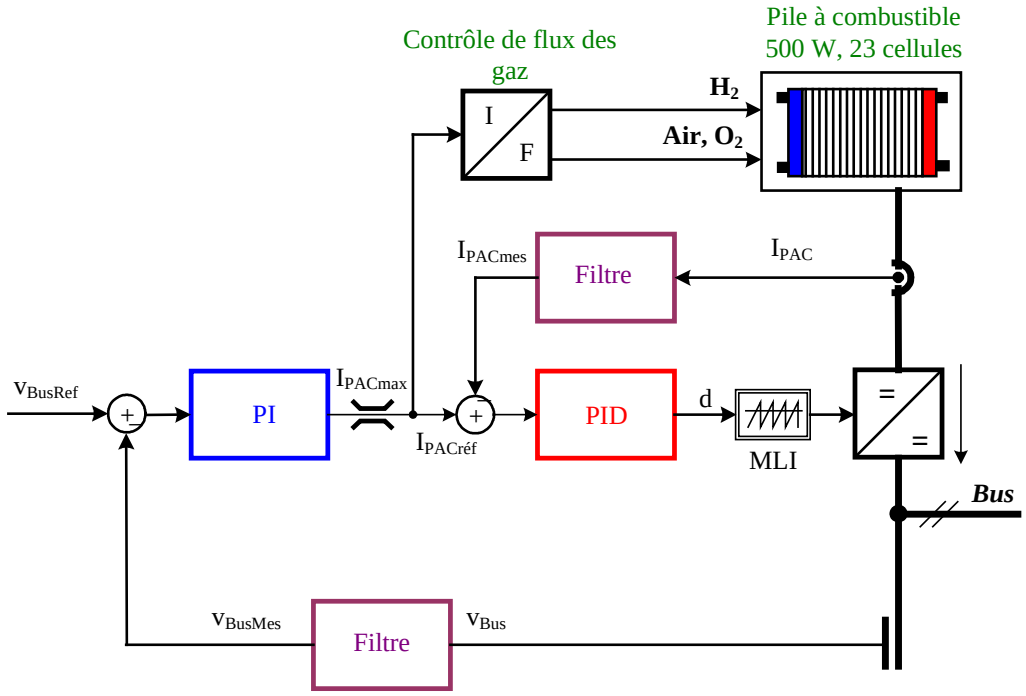

Figure 3.54 : Structure de commande de la tension et du courant du convertisseur.

Pour obtenir la fonction de transfert du convertisseur, on doit d'abord linéariser les équations différentielles du convertisseur. Au voisinage d'un point de fonctionnement, les variables sont décomposées en un terme constant associé au point de fonctionnement considéré, et un terme de variation. Si l'on ne conserve que les termes du premier ordre, le système, on obtient :

$$\begin{cases} L\dfrac{d\,\tilde{i}_{PAC}(t)}{dt} = \tilde{v}_{PAC}(t) - R_L\,\tilde{i}_{PAC}(t) - (1-D)\tilde{v}_{Bus}(t) + V_{Bus}\,\tilde{d}(t) \\ C\dfrac{d\tilde{v}_{Bus}(t)}{dt} = (1-D)\tilde{i}_{PAC}(t) - I_{PAC}\,\tilde{d}(t) - \dfrac{\tilde{v}_{Bus}(t)}{R_{CH}} \end{cases} \qquad (3.20)$$

où D est le rapport cyclique nominal du convertisseur, $\tilde{d}$ est sa variation, V_{Bus} est la tension nominale du bus continu, $\tilde{v}_{Bus}$ est sa variation, I_{PAC} est le courant nominal débité par la pile et $\tilde{I}_{PAC}$ est sa variation.

Afin de simplifier les calculs de la fonction de transfert du système, la résistance de fuite du condensateur et les résistances des semi-conducteurs sont négligées. A partir de l'équation (3.20), dans le domaine de Laplace, la boucle de régulation du courant peut être écrite sous forme d'une fonction de transfert en boucle ouverte :

$$\left.\frac{I_{PACmes}(p)}{I_{PACréf}(p)}\right|_{BO} = \overbrace{G_{Ci}\cdot\frac{(T_{Ci}\cdot p+1)\cdot(T_{Cd}\cdot p+1)}{T_{Ci}\cdot p}}^{\text{Contrôleur PID}}\cdot\overbrace{\frac{1}{V_P}}^{\text{MLI}}\cdot\overbrace{\frac{G_I\cdot(T_z\cdot p+1)}{\left(\frac{p}{\omega_n}\right)^2+\frac{2\cdot\zeta}{\omega_n}\cdot p+1}}^{I_{PAC}(p)/d(p)}\cdot\overbrace{\frac{K_1}{T_{fi}\cdot p+1}}^{\text{filtre}} \quad (3.21)$$

où V_p est l'amplitude du signal en dents de scies généré par la MLI, K_1 est le gain du courant mesuré, T_{fi} est la constante de temps du filtre de courant. Les paramètres de la fonction de transfert sont :

$$\left.\begin{aligned} G_I &= \frac{(1-D)\cdot R_{CH}\cdot I_{PAC}+V_{Bus}}{R_L+R_{CH}\cdot(1-D)^2},\ T_z = \frac{V_{Bus}\cdot R_{CH}\cdot C}{(1-D)\cdot R_{CH}\cdot I_{PAC}+V_{Bus}} \\ \omega_n &= \sqrt{\frac{R_L+R_{CH}\cdot(1-D)^2}{L\ \cdot C\ \cdot R_{CH}}},\ \zeta = \frac{1}{2}\cdot\frac{L+R_L\cdot R_{CH}\cdot C}{R_L+R_{CH}\cdot(1-D)^2}\cdot\omega_n \end{aligned}\right\} \quad (3.22)$$

Un régulateur analogique de type PID est sélectionné pour la commande du courant de la pile à combustible. La constante de temps de dérivation T_{Cd} est choisie de façon à compenser le retard causé par la constante de temps T_{fi} du filtre. Avec un régulateur PID classique, le gain G_{CI} et la constante de temps de l'intégration T_{Ci} sont définis avec une marge de phase de 55°C.

La boucle de régulation de la tension du bus continu est beaucoup plus lente par rapport à la boucle de régulation du courant, la fonction de transfert en boucle ouverte peut s'écrire :

$$\left.\frac{V_{BusMes}(p)}{V_{BusRéf}(p)}\right|_{BO} = \overbrace{G_{CV}\cdot\frac{(T_{Cv}\cdot p+1)}{T_{Cv}\cdot p}}^{\text{Régulateur PI}}\cdot\overbrace{\frac{1}{K_1}}^{\text{boucle de courant}}\cdot\overbrace{\frac{G_V\cdot(1-T_{Zv}\cdot p)}{(T_v\cdot p+1)}}^{V_{Bus}(p)/I_{FC}(p)}\cdot\overbrace{\frac{K_2}{T_{fv}\cdot p+1}}^{\text{filtre}} \qquad (3.23)$$

où K_2 est le gain de la tension du bus mesurée, T_{fv} est la constant de temps du filtre, et :

$$\left.\begin{aligned} G_V &= \frac{R_{CH}\cdot(V_{Bus}\cdot(1-D)-I_{FC}R_L)}{(1-D)R_{CH}I_{FC}+V_{Bus}}, \quad T_{Zv} = \frac{L\cdot I_{PAC}}{V_{Bus}\cdot(1-D)-I_{PAC}R_L} \\ T_v &= \frac{V_{Bus}\cdot R_{CH}\cdot C}{(1-D)\cdot R_{CH}\cdot I_{PAC}+V_{Bus}} \end{aligned}\right\} \qquad (3.24)$$

Un contrôleur de type PI est choisi pour la régulation de la tension du bus. Le gain G_{CV} et la constante de temps d'intégration T_{Cv} sont choisis avec la marge de phase de 55°.

3.5.4. Fonctionnement de l'ensemble

Nous présentons dans ce paragraphe deux types de fonctionnement de l'ensemble convertisseur statique pile à combustible. Le premier est sans boucle de régulation de tension. Le but est alors de tester la rapidité de la réponse du système pour des appels en puissance. Le deuxième est le fonctionnement avec boucle de régulation en tension. Pour la simulation, le modèle de la pile utilisé est celui de la figure 3.46, les paramètres sont issus des relations (3.5).

3.5.4.1. Régulation du courant

Afin de confirmer le fonctionnement de l'ensemble convertisseur – pile à combustible – charge électrique et de comparer les résultats de simulation aux résultats expérimentaux, une variation brusque du courant de charge de 10 à 40 A est présentée sur la figure 3.55.

Il s'agit de montrer la rapidité de la boucle de courant et le comportement de la réponse en tension de la pile à combustible. Pour cela, la commande utilisée pour le convertisseur est la boucle de régulation du courant. La boucle de régulation de la tension n'est pas considérée dans cet essai. La température de la pile est de 55°C, celle de l'humidificateur de 45°C.

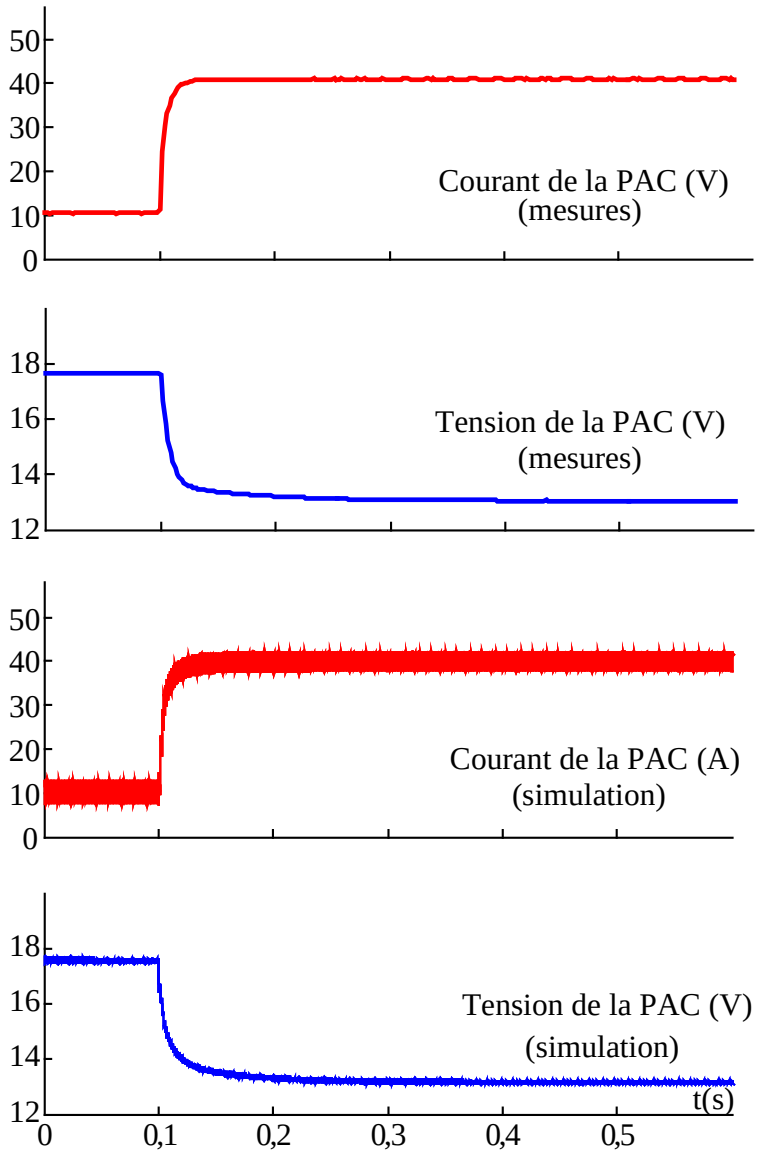

Figure 3.55 : Pile à combustible avec convertisseur DC-DC. Variation brusque du courant de charge de 10 à 40 A. Conditions d'utilisations de la pile : T_{stack} = 55°C, Thum = 45°C, ut_{H2} = 50 %, ut_{Air} = 25 %.

La pile à combustible répond à l'appel de charge. L'hydrogène ici est fourni suffisamment avec un débit fixe correspondant à 40 A avec un taux d'utilisation de 50 % pour l'hydrogène et 25 % pour l'air à pression atmosphérique. Lors d'un fonctionnement avec débit variable, nous avons remarqué des chutes de tension importantes dues à la lenteur des régulateurs de débit (figure 3.56). Le comportement électrique de cette pile en considérant le temps de réponse des régulateurs de débit a été étudié au GREEN par Phatiphat Tounthong [Tho06]. Celui-ci a proposé des techniques de commande permettant de tenir compte de la lenteur des régulateurs de

débit en compensant les appels de courant de charge par des sources auxiliaires (supercondensateurs, batteries) [Tho06].

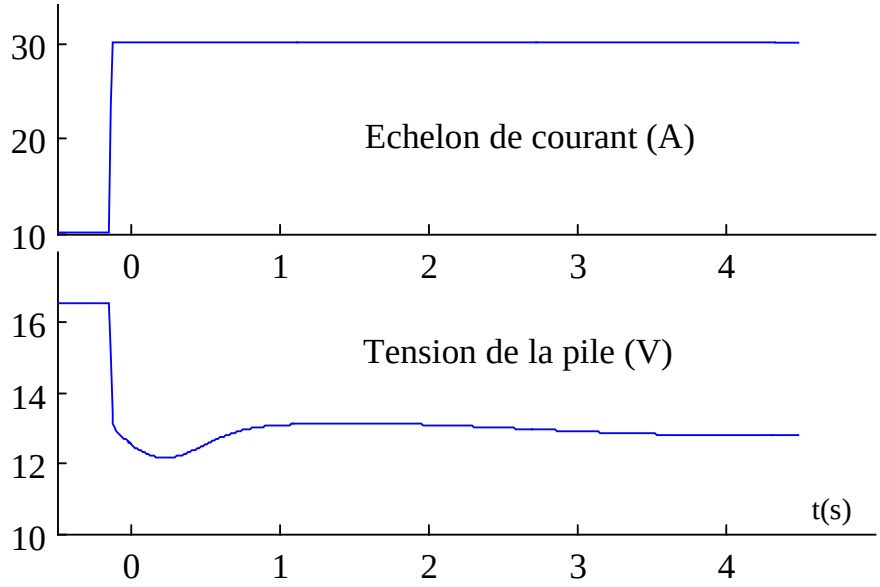

Figure 3.56 : Variation brusque du courant de charge avec un débit variable des flux de gaz.

Sur la figure 3.57, nous montrons un agrandissement de la tension et du courant à 30 A dans le but de montrer les comportements de la tension et du courant débité par la pile à la fréquence de commutation des semi-conducteurs (25 kHz). La tension de sortie de la pile ondule avec le courant débité. La présence d'un phénomène inductif dans les ondulations de la tension est remarquée. Une petite inductance d'une valeur de 0,05 µH est ajoutée au modèle pour représenter cet effet [Sad05b]. On peut remarquer que les résultats de simulation concordent avec les résultats de mesure.

Si nous nous intéressons à la relation entre les amplitudes des ondulations de la tension et celles du courant, le rapport donne la valeur de la résistance de la membrane et des connexions. Sa valeur correspondant aux résultats expérimentaux est de l'ordre de 40 mΩ. Nous constatons que la simulation de l'ensemble avec le modèle proposé pour la pile donne une bonne représentation en régime dynamique.

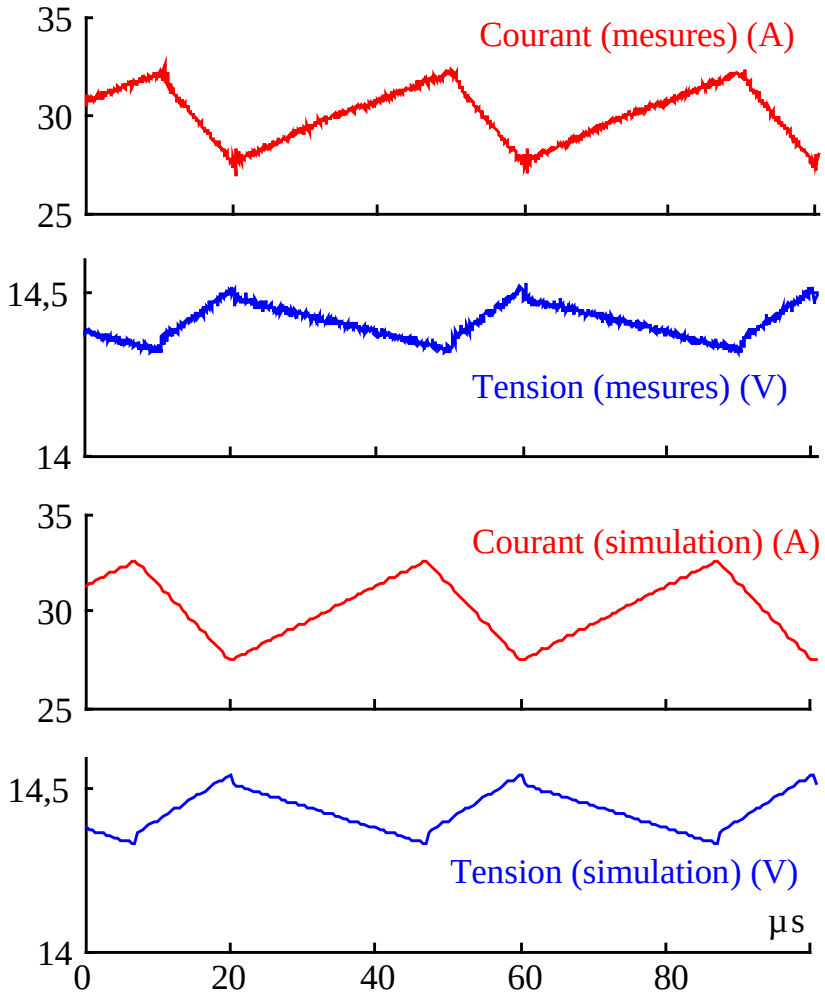

Figure 3.57 : Ondulations du courant et de la tension de la pile à la fréquence de commutation des semi-conducteurs (25 kHz).

3.5.3.2. Régulation de la tension du bus continu

Le but de la régulation de tension est de maintenir la tension de sortie du bus continu à une valeur fixe de 42 V quelle que soit la variation de la charge. Les mesures sont réalisées avec les mêmes conditions opératoires de la pile que précédemment. Les résultats expérimentaux sont présentés sur la figure 3.58.

La régulation en tension impose la référence du courant délivré par la pile. Le système répond en 200 ms et la tension de sortie du convertisseur élévateur est peu perturbée par un échelon de charge où la puissance délivrée est pratiquement multipliée par 3.

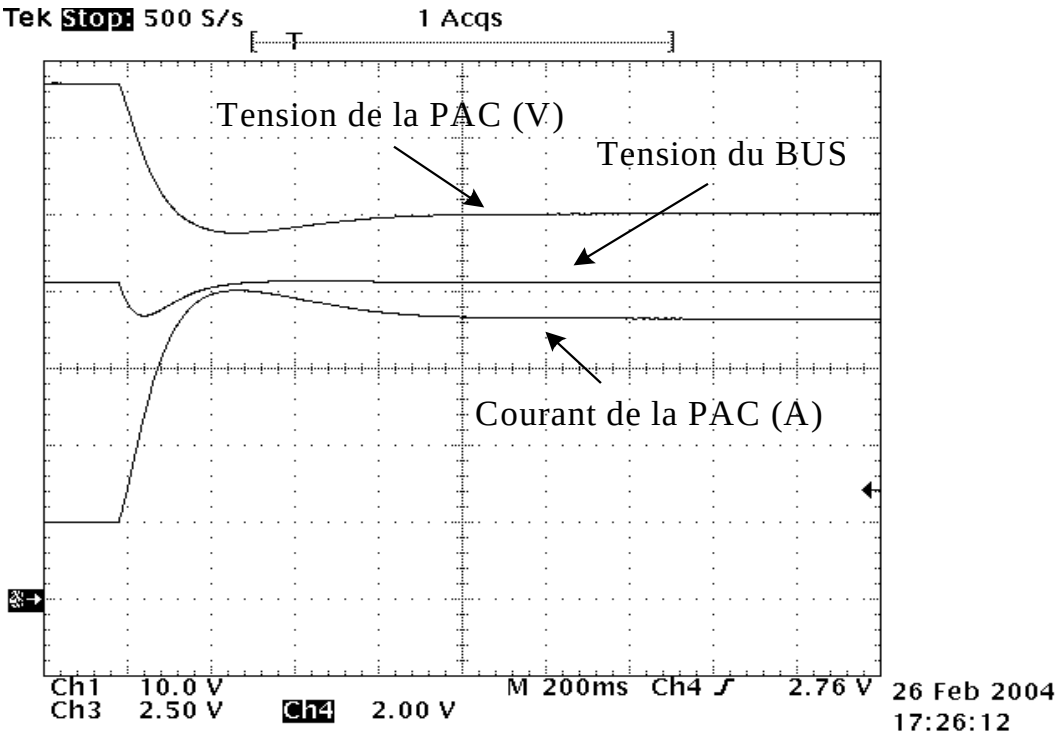

Figure 3.58 : Pile à combustible avec convertisseur élévateur. Régulation de la tension du bus continu. Variation brusque de la charge. Conditions d'utilisation de la pile : $T_{stack} = 55°C$, $T_{hum} = 45°C$, $ut_{H2} = 50\ \%$, $ut_{Air} = 25\ \%$.

Les résultats de simulation de la figure 3.59 permettent de retrouver les résultats expérimentaux.

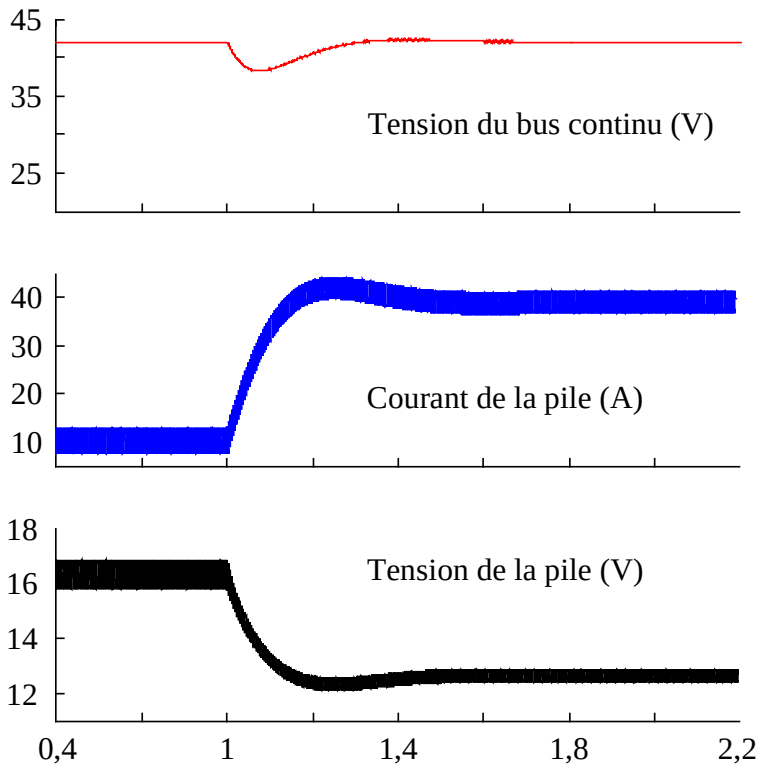

Figure 3.59 : Pile à combustible avec convertisseur élévateur. Régulation de la tension du bus continu. Simulation d'une variation brusque de la charge.

3.6. Surveillance en ligne de l'état d'humidification de la membrane

Nous avons indiqué précédemment que l'ondulation du courant et de la tension haute fréquence permettait de déterminer la valeur de la résistance R_m. Cette résistance dépendant fortement de l'état d'humidification de la membrane, on va utiliser le découpage haute fréquence comme élément de diagnostic du fonctionnement de la pile à combustible.

Le banc de tests du GREEN est équipé d'un humidificateur à bulles. La cathode est le seul coté humidifié par l'alimentation, en air humide. L'hydrogène est fourni sec. De plus, on a la possibilité de faire passer l'air via l'humidificateur ou de le faire passer sec par une canalisation extérieure à l'humidificateur.

Un système d'acquisition permet de relever chaque seconde les amplitudes des ondulations du courant et de la tension de la pile. La valeur de la résistance est obtenue comme rapport des amplitudes de la tension et du courant.

La température de la pile est fixée à 55°C et celle de l'humidificateur à 50°C. Il est à noter que la température de l'humidificateur est choisie à 50°C pour assurer une bonne humidification des membranes. Avant de relever les mesures, nous avons humidifié la pile la veille et nous l'avons faite fonctionner pendant 30 minutes avec un courant de 30A.

Le courant est fixé à 30A, le principe est de mettre hors service l'humidificateur pour une durée de temps donnée et de vérifier l'impact de cet arrêt sur la valeur de résistance mesurée.

Sur la figure 3.60, nous montrons une comparaison entre les ondulations de la tension et du courant pour des arrêts de 10 s et de 60 s de l'humidification. On peut remarquer que la modification de l'humidification de la membrane se traduit par une modification des ondulations de la tension et du courant.

Sur la figure 3.61 nous montrons l'évolution des amplitudes des ondulations de la tension et du courant. On remarque que l'amplitude de l'ondulation de la tension augmente avec l'assèchement de la pile, alors que celle du courant diminue.

L'évolution de la résistance de la membrane lors de l'arrêt de l'humidification est présentée sur la figure 3.62. Sa valeur augmente de 0,04 à 0,064 Ω avec l'assèchement. On remarque aussi que le niveau de la tension moyenne diminue de 13 V à 9,6 V. Par contre, le courant reste constant mais son ondulation varie en fonction du temps d'arrêt de l'humidification. Cela peut s'expliquer par la relation (3.18) exprimant la variation du courant en fonction de la tension d'entrée du convertisseur élévateur qui est la tension de la pile. Une diminution de la tension de la pile à combustible (valeur moyenne) entraîne la diminution de l'amplitude de l'ondulation du courant.

Sur cette même figure, nous avons compensé la chute de tension ohmique. On peut remarquer qu'il y a toujours une chute de tension qui est plus faible qu'avant. Cela veut dire, qu'il n'y a pas que la résistance de la membrane qui est touchée par l'assèchement, il peut aussi y avoir d'autres phénomènes liés aux électrodes et au transfert de charges.

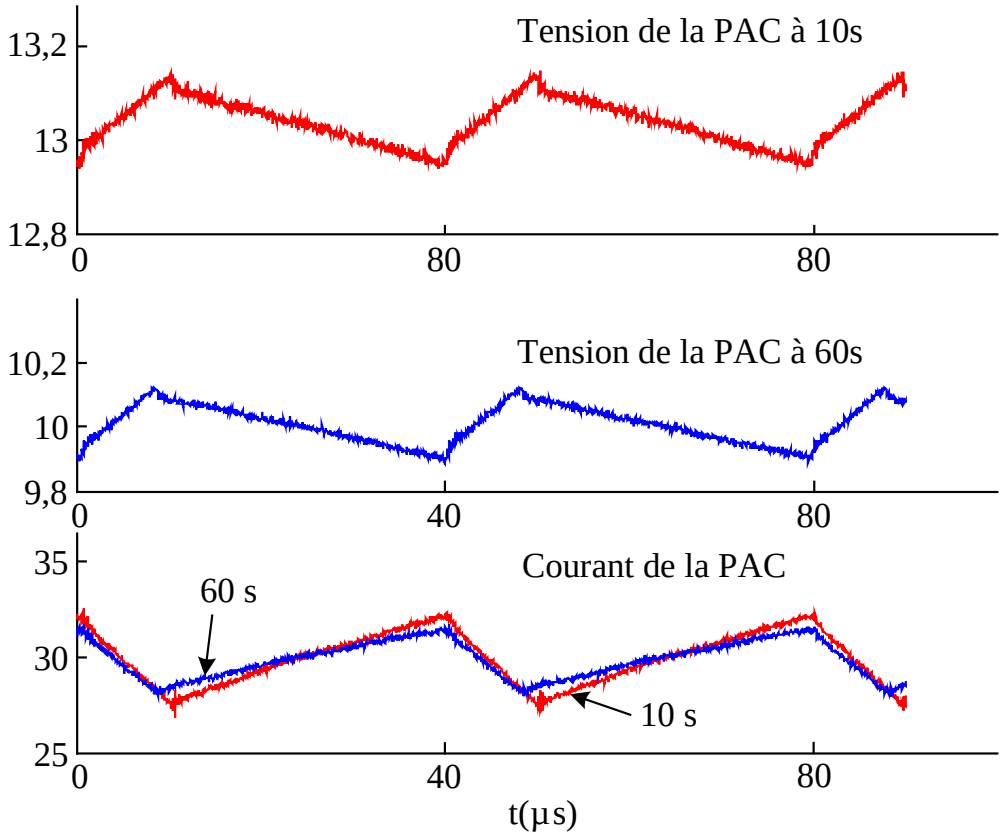

Figure 3.60 : Ondulation de la tension et du courant en fonction de l'arrêt de l'humidificateur pendant 10 s et 60 s.

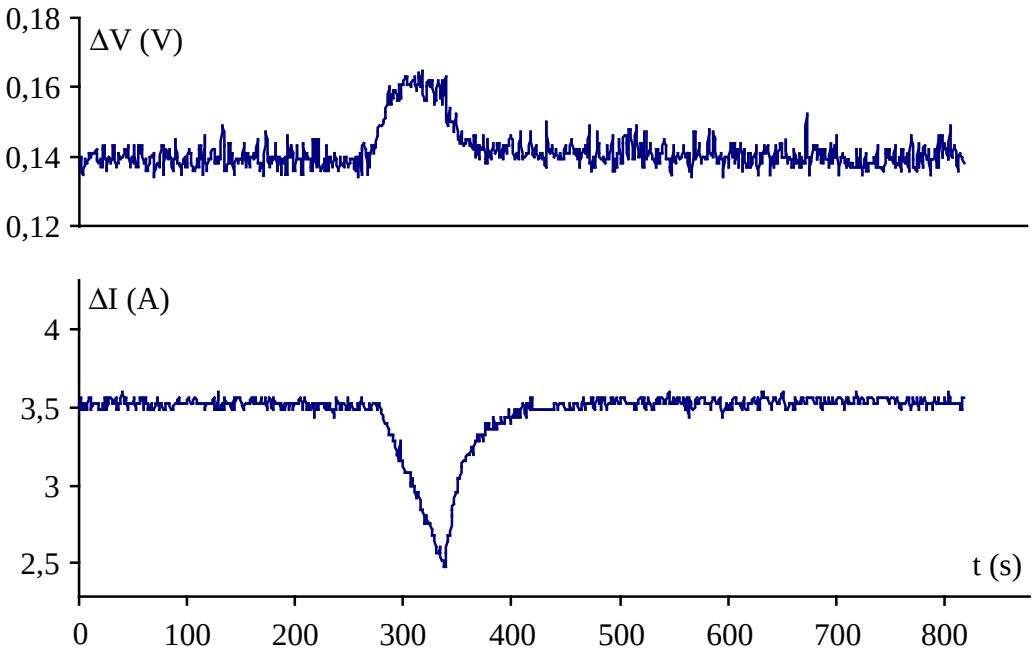

Figure 3.61 : Amplitude des ondulations de tension et du courant en fonction de l'arrêt de l'humidificateur pendant 60 s.

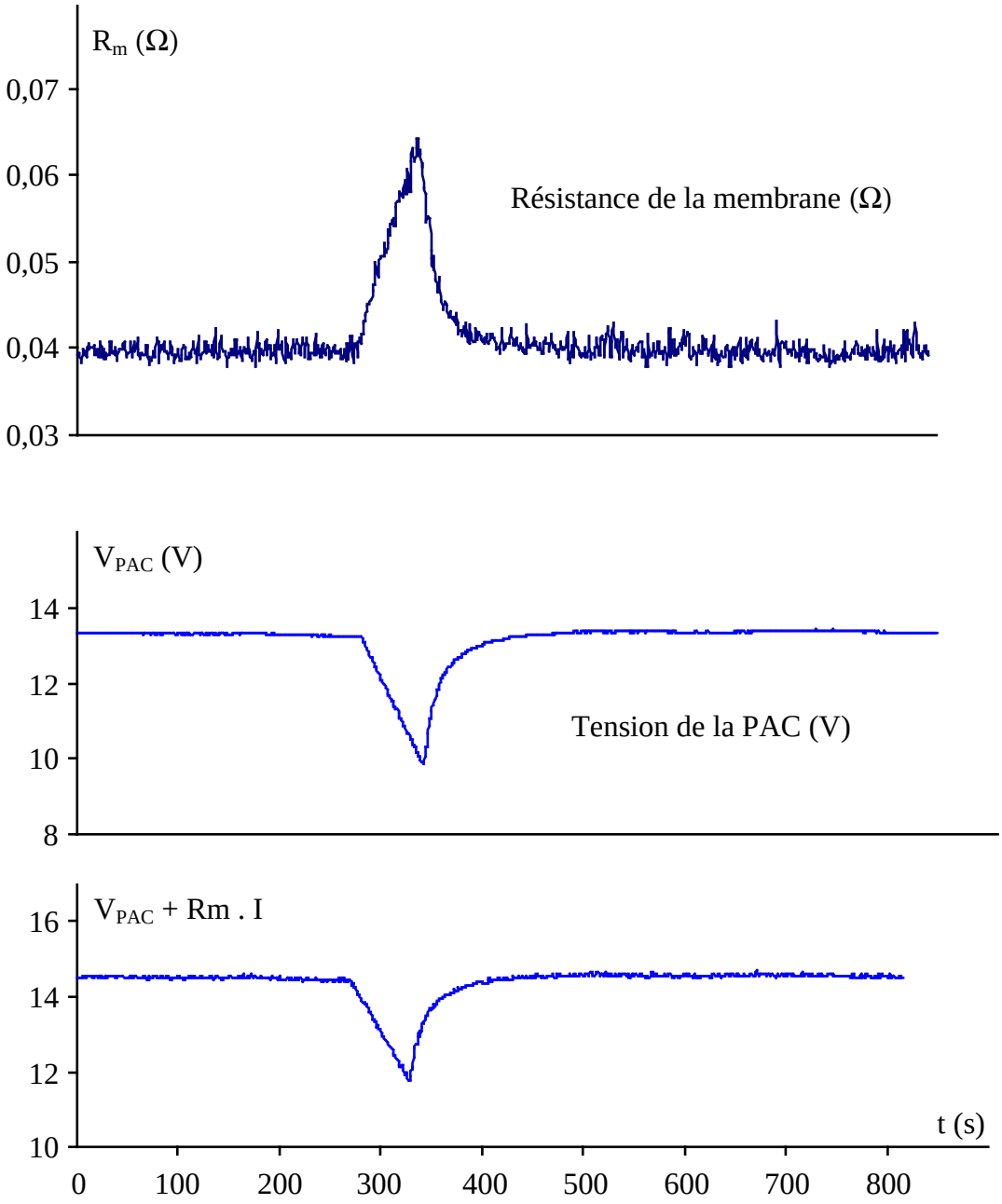

Figure 3.62 : Valeur de la résistance de la membrane, de la tension moyenne et de la tension compensée de ses chutes ohmiques pendant un arrêt de l'humidificateur.

La mesure de sa valeur en ligne de la résistance de la membrane peut être utilisée comme un élément de diagnostic de l'état d'hydratation de la membrane. Cette surveillance en ligne peut éviter une détérioration de la pile en cas de disfonctionnement du système d'humidification.

3.7. Conclusion

Dans ce chapitre, après avoir donné une présentation générale du banc de tests et des méthodes de mesures utilisées, nous avons effectué une identification des paramètres de la caractéristique statique courant-tension. La méthode d'identification utilisée a été testée avec un exemple de paramètres plausibles issus de la littérature. Les résultats obtenus montrent que la fidélité de la courbe n'est pas suffisante pour assurer la cohérence des paramètres. Un recours à la fixation de certains paramètres connus est indispensable. Nous avons ainsi fixé les valeurs de la tension théorique à vide, de la résistance de la membrane et des connexions mesurée à haute fréquence et le courant limite. Le maintient du terme modélisant les pertes de concentration est nécessaire pour une bonne représentation de la caractéristique statique même si on se tient loin du courant limite.

Par la suite, nous avons procédé à la validation expérimentale du modèle d'impédance où l'impédance de diffusion-convection est représentée par deux branches R-C différentes. Plusieurs mesures ont été effectuées sur deux piles à combustible PEM de 500 W et de 5 kW. Le modèle obtenu a permis de suivre l'évolution de l'impédance sur une large gamme de fréquences (0,05 à 2 kHz) pour un point de fonctionnement donné. Le modèle a ensuite été testé dans le domaine temporel lors de la simulation de la réponse à des échelons de courant.

Les différents résultats présentés ont souligné la dépendance des modèles ou des courbes d'impédance avec la valeur du courant débité par la pile. L'avantage du modèle à deux branches, comme nous l'avons montré, est qu'il permet de paramétrer les variations du courant ou de la température.

Nous avons montré grâce au modèle à deux branches, que les simulations de l'ensemble pile à combustible - convertisseur statique - charge électrique concordent avec les résultats expérimentaux obtenus pour la pile de 500 W. En particulier, la tension de la pile, à la fréquence de découpage des semi-conducteurs, présente un taux d'ondulation qui est fonction du courant débité. Le rapport des amplitudes du courant et de la tension correspond à la valeur de la résistance de la membrane.

Nous avons ensuite montré que la mesure des ondulations de la tension et du

courant permettait de déterminer la résistance haute fréquence de la pile. Cette résistance comportant pour une bonne part la résistance de la membrane est sensible au taux d'humidification de la pile et constitue un élément de diagnostic intéressant du fonctionnement de la pile à combustible.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons commencé par donner une description des piles à combustible de type PEM et de leur principe de fonctionnement. Nous avons détaillé la pile à combustible RCU 4500 du projet EPACOP en établissant en particulier les schémas des différents convertisseurs statiques du système et ses modes de contrôle.

Le deuxième chapitre a été consacré à la modélisation de la pile à combustible. Nous avons dans un premier temps rappelé l'expression de la tension à vide en soulignant l'influence des différents termes composant cette expression. Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés aux modèles associés à la notion d'impédance. Nous avons rappelé la représentation graphique des impédances élémentaires et celle d'éléments R-C en série ou en parallèle. Nous avons ensuite montré que les phénomènes de diffusion-convection pouvaient être représentés par une impédance de Warburg, impédance permettant d'établir le modèle classique de Randles.

Nous avons alors montré que l'impédance électrochimique de diffusion-convection sur une couche de diffusion finie s'apparente à une ligne de transmission de type RC. Une discrétisation en un nombre fini d'éléments a été effectuée afin d'obtenir un modèle simple aisément utilisable dans des logiciels de simulation électrique. Le modèle le plus simple présente deux branches RC différentes et suit relativement bien l'expression théorique.

L'introduction de ce modèle conduit, en prenant en compte la résistance de la membrane et des connexions, la résistance de transfert et la capacité de double couche, à un modèle de pile à combustible comportant sept éléments. Nous avons montré l'influence des différents éléments de ce modèle sur la forme des courbes d'impédance.

Le chapitre 3 a permis de valider les modélisations présentées. Dans un premier temps nous avons déterminé, pour les deux piles de 500 W et de 5 kW dont nous disposions, les différents paramètres de la caractéristique à vide. Nous avons montré

comment évoluaient ces différents paramètres en fonction de la température. Dans un deuxième temps nous nous sommes intéressés à la détermination des éléments du modèle utilisant une représentation à deux branches des phénomènes de diffusion-convection. Nous avons montré que pour la pile de 500 W, ce modèle conduisait à une bonne représentation de la courbe d'impédance ente 0,05 Hz et 2 kHz. Pour la pile de 5 kW, cette représentation rend plus difficilement compte des phénomènes à très basses fréquences. Nous avons montré comment le courant et la température modifiaient les valeurs des éléments du modèle.

Le modèle proposé a été ensuite validé lors d'échelons de courant pour les deux piles de 500 W et de 5 kW et lors du débit sur un convertisseur élévateur où les formes d'ondes obtenues par simulation sont très proches des résultats expérimentaux.

Enfin, nous avons montré que le découpage haute fréquence du convertisseur permettait de définir une résistance dynamique correspondant pratiquement à la résistance de la membrane et des connexions. Un suppression pendant quelques dizaines de secondes de l'humidification a permis de montrer l'impact de ce phénomène tant sur la valeur de cette résistance que sur celle de la tension ou de son ondulation. Cette mesure peut constituer un outil de diagnostic de l'état d'humidification de la membrane et du bon fonctionnement de la pile.

Bibliographie

[Ada05] W.A. Adams, J. Blair, K.R. Bullock and C.L. Gardner, ‘‘Enhancement of the performance and reliability of CO poisoned PEM fuel cells ’’, Journal of Power Sources, 12 March 2005.

[Amp96] J.C. Amphlett, R.F. Mann, B.A. Peppley, P.R. Roberge, A. Rodrigues, ’’ A model predicting transient responses of proton exchange membrane fuel cells’’, Journal of Power Sources61 (1996) 183-188.

[Amp93] J.C. Amphlett, R.M. Baumert, R.F. Mann, B.A. Peppley, P.R.Roberge. ’’A Performance Model For PEM Fuel Cells’’, American Chemical society, 128 : 201-207, 2004.

[And04] B. Andreaus, G.G. Scherer,’’ Proton-conducting polymer membranes in fuel cells-humidification aspects’’, Solid State Ionics 168 (2004) 311 –320.

[Age01] Ekic Agel, Jacques Bouet Jean-François Fauvarque, Hakim Yassir,’’ Utilisation d’électrolyte solide polymère dans les piles à combustibles alcalines’’, Ann. Chim. Sci. Mat, 2001, 26 (4), pp. 59-68.

[Atk04] J.R. Atkins, S.C. Savett, S.E. Creager, ’’Large-scale current fluctuations in PEM fuel cells operating with reduced feed stream humidification’’, Journal of Power sources, 128 : 201-207, 2004.

[Bar05] F. Barreras, A. Lozano, L. Valino, C. Marin, A. Pascau, ‘‘Flow distribution in bipolar plate of a proton exchange membrane fuel cell: experiments and numerical simulation studies’’, Journal of Power Sources, 2005.

[Bin04] H. Bin, B. Davat, J-P. Martin, S. Raël et I. Sadli,’’ Modélisation du cœur de pile des unités RCU 4500’’, Convention de Recherche ADEME – Gaz de France, Novembre 2004.

[Boi02] Mathieu Boillot,’’Bilan de matière et étude électrochimique d’une pile à combustible’’, rapport DEA 2002, Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques.

[Bou04] Bernard A. Boukamp, ‘’ Electrochemical impedance spectroscopy in solid state ionics: recent advances’’, Solid State Ionics 169 (2004) 65–73.

[Bul02] Y. Bultel, L. Genies, O. Antoine, P. Ozil, R. Durand, “Modeling impedance diagrams of active layers in gas diffusion electrodes: diffusion, ohmic drop effects and multistep reactions’’, Journal of Electroanalytical Chemistry 527 (2002) 143_ 155.

[Büc97] Felix N. Büchi, Supramaniam Srinivasan, ’’Operating Protons Exchange Membrane Fuel Cells Without External Humidification Of the Reactant Gases’’, Journal of Electrochemical Society, vol. 144, N° 8, August 1997, pp. 2767-2772.

[Büc05] Felix N. Büchi, Arne B. Geiger, Rui P. Neto, ‘‘Dependence of current distribution on water management in PEFC of technical size’’, Journal of Power Sources, 145 (2005) 62–67.

[Bus04] S. Busquet*, C.E. Hubert, J. Labbé, D. Mayer, R. Metkemeijer, ’’A new approach to empirical electrical modelling of a fuel cell, an electrolyser or a regenerative fuel cell’’, Journal of Power Sources 134 (2004) 41–48.

[Ciu03] M. Ciureanu, S.D. Mikhailenko, S. Kaliaguine,’’ PEM fuel cells as membrane reactors: kinetic analysis by impedance spectroscopy’’, Catalysis Today 82 (2003) 195–206.

[Cha00] R. M. Charnah, ‘‘Fuel cell drives for road vehicles ’’, Journal of Power Sources, Volume 86, Issues 1-2, March 2000, Pages 130-133.

[Cun05] N. Cunningham, M. Lefèvre, G. Lebrun and J-P. Dodelet, ‘‘Measuring the through-plane electrical resistivity of bipolar plates (apparatus and methods)’’, Journal of Power Sources, 2005.

[Des03] Jonathan DESEURE, ’’Modélisation de cathodes de pile à combustible à oxyde électrolyte solide (SOFC)’’, Thèse de doctorat de l’Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, Octobre 2003.

[Dia96] J-P. Diard, B. Gorrec et C. Montella, Cinétique électrochimique. Hermann, 1996.

[Eik99] M. Eikerling, A.A. Kornyshev, ’’ Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells’’, Journal of Electroanalytical Chemistry 475 (1999) 107–123.

[Fau01] Jeans-François FAUVARQUE, ‘‘les piles à combustibles et leurs applications’’, Ann. Chim. Sci., 2001, 26 (4), pages. 1-8.

[Fon05] Guillaume Fontès, ’’ Mod´elisation et caract´erisation de la pile PEM pour l’étude des interactions avec les convertisseurs statiques’’, Thèse de l’institut national polytechnique de toulouse, septembre 2005.

[Fow02] M. W. Fowler, R. F. Mann, J. C. Amphlett, B. A. Peppley, P. R. Roberge,’’Incorporation of voltage degradation into generalysed steady state electrochemical model for a PEM fuel cell’’, Journal of Power source106 (2002) 274-283.

[Fre01] Tatiana J.P. Freire, Ernesto R. Gonzalez, ’’Effect of membrane characteristics and humidification conditions on the impedance response of polymer electrlyte fuel cells’’, Journal of Electroanalytical Chemistry 503 (2001) 57-68.

[Fri04] W. Friede, S. Raël, B. Davat, ’’Mathmatical model an characterization of transient behavior of a PEM Fuel Cell’’, IEEE Transaction, 2004.

[Fri03] W. Friede, ‘‘Modélisation et caractérisation d’une pile à combustible du type PEM’’. Thèse de doctorat de l’Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, août 2003.

[Kor96] K. Kordesch et G. Simader, ’’Fuel cell and their applications’’, VCH, Weinheim, 1996. ISBN: 3-527-28579-2.

[Kei04] Thomas A. Keim, ’’Systems for 42 V mass-market automobiles’’, Journal of Power Sources 127 (2004) 16–26.

[Gab96] C. Gabrielli, ''Mesures d'impédance'', Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et caractérisation, PE 2 210 – 1 : 20.

[Gir00] Hubert H. Girault,''Electrochimie physique et analytique'', 2001, presse polytechniques et universitaires romandes, CH-1015 Lausanne.

[Han04] Fuel Cell Handbook, U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory P.O. Box 880 Morgantown, West Virginia 26507-0880 November 2004.

[Har04] F. Harel, X. François, D. Candusso, D. Hissel, M-C. Péra and J-M. Kauffmann, ''First experimental results of PEMFC durability under constant power solicitation constraint'', France Deutschland Fuel Cell, Volume 2, 2001, pp 365-370.

[Hei04] A. Heinzel, F. Mahlendorf, O. Niemzig and C. Kreuz ''Injection moulded low cost bipolar plates for PEM fuel cells'', Journal of Power Sources, Volume 131, Issues 1-2, 14 May 2004, pp 35-40.

[Hue98] F. Huet, ''A review of impedance measurements for determination of the state-of-charge or state-of-health of secondary batteries'', Journal of Power Sources, Volume 70, Issue 1, 30 Janvier 1998, pp 59-69.

[Hwa98] Gab-Jin Hwang, Haruhiko Ohya,''Preparation of anion-exchange membrane based on block copolymers. Part 1. Amination of the chloromethylated copolymers'', Journal of Membrane Science 140 (1998) 195-203.

[Lam05] L.T. Lam, N.P. Haigh, C.G. Phyland, T.D. Huynh, ''Novel technique to ensure battery reliability in 42-V Power Nets for new-generation automobiles'', Journal of Power Sources 144 (2005) 552–559.

[Lat04] Ruth Anne Latham, ''Algorithm development for Electrochemical impedance spectroscopy diagnostics in PEM Fuel Cells'', Thèse de l'université de Victoria, 2004.

[Lar00] J. Larminie et A. Dicks, Fuel cell systems explained, Chinchester: Wiley, 2000.

[Lee00] Seung Mi Lee et al,''Hydrogen adsorption and storage in carbon nanotubes'', Synthetic metals, 113, 2000, Pages 209-216.

[Liu03] Fuqiang Liu, Baolian Yi, Danmin Xing, Jingrong Yu, Zhongjun Hou, Yongzhu Fu,'' Development of novel self-humidifying composite membranes for fuel cells'', Journal of Power Sources 124 (2003) 81–89.

[Liu01] Wen Liu, Kathy Ruth and Greg Rusch, ''Membrane durability in PEM fuel cells'', J. New. Mat. Electrochem. Systems, Volume 4, 2001, pp 227-231.

[Los02] Vasil Losub et al, ''stockage de l'hydrogène sur hydrures métaliques pour pile à combustible stationnaires'', Matériaux, 2002.

[Mac87] J. Ross Macdonald. Impedance spectroscopy, Wiley, 1987.

[Maz 05] Philippe Mazabraud, ''Le stockage embarqué de l'Hydrogène'', Clefs CEA, L'hydrogène, les nouvelles technologies de l'énergie, Hiver 2004-2005. N°50/51, ISSN 0298-6248.

[Mur01] Mahesh Murthy, Manuel Esayian, Alex Hobson, Steve MacKenzie, Woo-kum Lee and J. W. Van Zee''The performance of a PEM Fuel Cell Exposed to Transient CO Concentrations'', Electrochemical and Solid State Letters, October 2001.

[Oll99] D. Olliver, ‘‘Les piles à combustible, état de l’art dans le monde’’, octobre 1999.

[Osa03] T. Osaka, S. Nakade, M. Rajamäki, T. Momma,’’ Influence of capacity fading on commercial lithium-ion battery impedance’’, Journal of Power Sources 119–121 (2003) 929–933.

[Pie02] Nathalie Pierard et al, ‘‘Mise en forme des nanotubes de carbone pour le stockage de l’hydrogène ’’, Matériaux, 2002.

[Pag98] V. A Paganin, C. L. F. Oliveira, E. A. Ticianelli, T. E. Spriger, E. R. Gonzalez, ‘‘Modelistic interpretation of the impedance response of a polymer electrolyte fuel cell’’, Electrochemica Acta, Vol. 43, No. 24, pp. 3761-3766, 1998.

[Qi02] Zhigang Qi, Chunzhi He and Arthur Kaufman, ’’Effect of CO in the anode fuel on the performance of PEM fuel cell cathode’’, Journal of Power Sources, Volume 111, Issue 2, 23 September 2002, Pages 239-247.

[Sad04] I. Sadli, J.-P. Martin, S. Raël, B. Davat,’’Modèle d’impédance d’une pile à combustible PEM pour des applications en électronique de puissance’’, EPF, 2004, Toulouse.

[Sad05a] I. Sadli, P. Thounthong, J.-P. Martin, S. Raël, B. Davat,’’ Behaviour of a PEMFC supplying a low voltage static converter’’, Journal of Power Sources 156 (2006) 119–125.

[Sad05b] I. Sadli, J.-P. Martin, S. Raël, B. Davat,’’ Impedance model for power electronics applications’’, Fuel Cells Seminar, California, 2005.

[Spr98] T. E. Springer, et al., ‘‘Characterization of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using AC Impedance Spectroscopy’’, Journal of Electrochemical Society, vol. 143, n°2, 1998, pp. 587-599.

[Spr96] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, M. S. Wilson, S. Gottesfeld, ’’Characterization of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using AC Impedance Spectroscopy’’, Journal of Electrochemical Society, vol. 143, N° 2, Februry 1996, pp. 587-599.

[Spr93] T. E. Springer, M. S. Wilson, S. Gottesfeld, ’’Modelling and experimental Diagnostics in Polymer Electrolyte Fuel Cells’’, Journal of Electrochemical Society, vol. 140, N° 12, Decembre 1993, pp. 3513-3526.

[Spr91] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, ’’Polymer Electrolyte Fuel Cell Model’’, Journal of Electrochemical Society, vol. 138, N° 8, August 1991, pp. 2334-2342.

[Sri01] P. Sridhar, R. Perumal, N. Rajalakshmi, M. Raja, K.S. Dhathathreyan, ’’Humidification studies on polymer electrolyte membrane fuel cell’’, Journal of Power Sources 101 (2001) 72-78.

[Sud04] Sudarshan Rao Nelatury, Pritpal Singh, ‘‘Equivalent circuit parameters of nickel/metal hydride batteries from sparse impedance measurements’’, Journal of Power Sources 132 (2004) 309 –314.

[Tho05] P. Tounthong, ’’Conception d’une source hybride en utilisant une pile à combustible et des supercondensateurs’’, Thèse de doctorat de l’Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, décembre 2005.

[Tho06] P. Tounthong, I. Sadli, S. Raël et B. Davat, ’’ A Control Strategy of Fuel Cell/Battery Hybrid Power Source for Electric Vehicle Applications’’, 37th IEEE Power Electronics Specialists Conference / June 18 - 22, 2006, Jeju, Korea.

[Til96] J. Y. Tilquin, R. Côté, D. Guay, J. P. Dodelet and G. Denès, ‘‘Carbon monoxide poisoning of platinum-graphite catalysts for polymer electrolyte fuel cells: comparison between platinum-supported on graphite and intercalated in graphite ’’, Journal of Power Sources, Volume 61, Issues 1-2, July-August 1996, Pages 193-200.

[Vla04] D. Vladikova, Z. Stoynov,’’ Secondary differential impedance analysis – a tool for recognition of CPE behavior’’, Journal of Electroanalytical Chemistry 572 (2004) 377–387.

[Wag04] N. Wagner, E. Gülzow,’’ Change of electrochemical impedance spectra (EIS) with time during CO-poisoning of the Pt-anode in a membrane fuel cell’’, Journal of Power Sources 127 (2004) 341–347.

[Wag03] N. Wagner, M. Schulze,’’Change of impedance spectra during CO poisoning of the Pt and Pt-Ru anodes in a membrane fuel cell (PEFC)’’, Electrochemical Acta, 48 (2003) 3899-3907.

[Wöh98] M. Wöhr, K. Bolwin, W. Schnurnberger, M. Fisher, W. Neubrand and G. Eigenberger,’’ Dynamic modelling and simulation of polymer electrolyte membrane fuel cell including mass transport limitation’’, Int. J. Hydroyen Energy, Vol. 23, No. 3, pp. 213-218. 1998.

[Yua06a] Xiaozi Yuan et al., ’’AC impedance diagnosis of 500 W PEM fuel cell stack Part I: Stack impedance’’, Journal of Power Sources, article in press (2006).

[Yua06b] Xiaozi Yuan et al., ’’AC impedance diagnosis of 500 W PEM fuel cell stack Part II: individual cell impedance’’, Journal of Power Sources, article in press (2006).

[Zaw95] Thomas A. Zawodzinski, John Dawy, Judith Valerio and Shmshon Gottesfeld, ‘’ The water content dependence of electro-osmotic drag in proton-conduting polymer electrolytes’’, Electrochem. Acta, Vol. 40, No. 3, pp. 297-302, 1995.

Modélisation par impédance d'une pile à combustible PEM pour utilisation en électronique de puissance

Cette thèse s'intéresse à la modélisation dynamique d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEM) en vue de son intégration dans un environnement d'électronique de puissance.
Après une présentation générale du fonctionnement des piles PEM et d'un exemple d'implantation d'une pile stationnaire sur un site réel, le mémoire s'oriente vers la modélisation en statique et en dynamique de ces piles à combustible. Un modèle statique basé sur une expression de la tension en fonction du courant débité est tout d'abord présenté. Les difficultés de l'identification des paramètres du modèle sont soulignés et conduisent à choisir a priori certains paramètres. Le modèle dynamique est élaboré ensuite. Il est montré que l'impédance électrochimique de diffusion-convection sur une couche de diffusion finie s'apparente à une ligne de transmission de type RC court-circuitée à son extrémité. Une discrétisation en un nombre fini d'éléments a été effectuée afin d'obtenir un modèle simple aisément utilisable dans des logiciels de simulation électrique. Le modèle le plus simple présente deux branches RC différentes pour la partie de diffusion-convection auxquelles sont ajoutées la capacité de double couche et les résistances de transfert, de la membrane et des connexions. Cette modélisation est validée sur deux piles de 500 W et 5 kW, pour des fréquences variant entre 0,05 Hz et 2 kHz. L'influence du niveau de courant et de la température sur la valeur des éléments du modèle est soulignée. Le modèle proposé est ensuite validé lors d'échelons de courant pour les deux piles considérées et lors du débit sur un convertisseur élévateur. Il est montré dans ce cas comment l'utilisation du découpage haute fréquence du convertisseur permet un diagnostic de l'état d'humidification de la membrane de la pile à combustible.

Mots-clés : Pile à combustible à membrane échangeuse de protons - Spectroscopie d'impédance - Impédance faradique - Modèle dynamique - Convertisseur statique.

Impedance modelling of a PEM fuel cell for power electronics applications

This thesis deals with dynamic modelling of a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) with a view to integrate it into power electronics environment.
After a general presentation of PEM fuel cells operation and of an example of installation of a stationary fuel cell on a real site, the report develops static and dynamics modelling of these fuel cells.
Firstly a static model based on an expression that links current and voltage is presented. The difficulties of the parameters identification of the model are underlined and lead to impose some of the parameters. The dynamic model is then obtained. It is shown that the electrochemical diffusion-convection impedance on a limited diffusion layer is similar to a RC transmission line which is short-circuited at its end. A discretization on a short number of elements is carried out in order to obtain a simple model easily usable in electric simulation software. The simplest model presents two different RC branches for diffusion-convection, a double layer capacitor, a transfer resistance, and a membrane and connections resistance. This modelling is validated on two fuel cells, (500 W and 5 kW), for frequencies varying from 0.05 Hz to 2 kHz. The influence of the current and the temperature on the value of the model elements is underlined. The proposed model is then validated for both fuel cells during current step responses and operation with a boost converter. In this case it is shown how the high frequency switching of the converter can be used to obtain a diagnostic on the humidification state of the fuel cell membrane.

Keywords: Protons exchange membrane fuel cell - Impedance spectroscopy - Faradic impedance - Dynamic model - Static converter.

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Stephan ASTIER, Professeur, LEEI, Toulouse

Monsieur Seddik BACHA, Professeur, ENSIEG, Saint-Martin-d'Hères

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur SADLI Idris

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Modélisation par impédance d'une pile à combustible PEM pour utilisation en électronique de puissance"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie électrique**»

Fait à Vandoeuvre, le 20 novembre 2006
Le Président de l'I.N.P.L.,
L. SCHUFFENECKER

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55