Université de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

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

Discipline ou spécialité :

Génie Electrique

Présentée et soutenue par :
Vincent Phlippoteau

le : jeudi 23 juillet 2009

Titre :

Outils et Méthodes pour le diagnostic d'un état de santé d'une pile à combustible

---

JURY

Pr. Genevieve DAUPHIN-TANGUY (Présidente du jury)
M. Vincent RAIMBAULT (Membre)
Dr. Nicolas FOUQUET (Membre)
Dr. Jérémi REGNIER (Membre)

Ecole doctorale :
Génie Electrique, Electronique et Télécommunications (GEET)

Unité de recherche :
Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie (LAPLACE)

Directeur(s) de Thèse :
Stéphan Astier
Christophe Turpin

Rapporteurs :
Daniel Hissel
François Lapicque

Résumé

Un système à pile à combustible permet de convertir l'énergie d'un gaz combustible en électricité et chaleur, par le biais d'une réaction électrochimique. Il existe plusieurs types de piles à combustible et celle de notre étude a été à membrane échangeuse de protons (ou PEM), fonctionnant à des températures de l'ordre de 50°C à 100°C.

A ce jour, une des principales problématiques est la durée de vie de la pile et sa gestion. Elle peut en effet être sujette à de multiples défaillances, comme l'assèchement ou l'engorgement dus à la gestion de l'eau dans la pile, les empoisonnements apportés par les gaz combustible ou comburant, les détériorations internes, etc.

L'objectif de cette thèse a été de définir et de mettre en œuvre des méthodes expérimentales et d'analyse pour caractériser ces défaillances. Ces méthodes expérimentales se basent sur des perturbations électriques de la pile ainsi que des mesures des réponses à ces perturbations. On y retrouvera notamment la spectroscopie d'impédance mieux adaptée aux systèmes instables (brevet). On peut les différencier en deux types d'essais : les essais de faible amplitude, qui peuvent être assez facilement réalisables même lorsque la pile est en train d'accomplir sa mission de fourniture d'énergie par exemple, et les essais de large amplitude qui ont un impact assez fort sur la réponse de la pile. Ces essais restent complémentaires et permettent d'évaluer un certain état de santé de la pile au moment de cette mesure.
Le post traitement de ces mesures a aussi fait l'objet d'améliorations, notamment en vue d'améliorer la robustesse des résultats.
Enfin, ces méthodes ont été validées pour suivre et analyser des dégradations provoquées et déterminer quels sont les paramètres clés associés à telle ou telle dégradation.

Mots clés :

Pile à combustible
Diagnostic
Mesures électriques
Etat de santé
Spectroscopie d'impédance

Abstract

A fuel cell system transforms the fuel energy into electricity and heat with electrochemical reaction. There are many kinds of fuel cells and we study here the Proton Exchange Fuelcell (PEMFC), which operates between 50°C and 100°C.

At the moment, main issues are fuel cells' life time and its management. Multiple problems can occur such as drying or flooding due to water management, poisoning with impurities in gas, internal deterioration, etc.

The objective of this thesis is to define and carry out experimental and analysing methods to characterize these problems. These experimental methods use electrical perturbation and measurements of their effects. Impedance Spectroscopy is part of these methods, but is greatly improved for instable system (patent). We used two types of tests: low amplitude signal, which can be performed during normal operation of the fuel cell, and large amplitude signal which have a strong impact on the fuel cell response. These tests are complementary and are able to evaluate the state of health of the fuel cell.
The analysing process of these measurements is ameliorated, in order to improve the uniqueness of the results.

At the end, some problems are generated (drying, flooding, etc) and these methods are performed to follow the variation of performance and determine which parameter is involved with the deterioration.

Key words :

Fuel cell
Diagnostic
Electrical measurement
State of health
Impedance Spectroscopy

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire on été conduits au LEEI (Laboratoire d'Electrotechnique et d'Electronique Industrielle à Toulouse), devenu en milieu de thèse (2007) le LAPLACE (LAboratoire PLAsma et Conversion d'Energie - UMR5213). La majorité des tests expérimentaux ont été réalisés chez HELION Hydrogen Power, société française filiale du groupe AREVA, spécialisée dans l'hydrogène énergie, à Aix en Provence.

Mes remerciements vont d'abord à M. Maurice FADEL, directeur du LEEI, puis directeur adjoint du LAPLACE, et M. Christian LAURENT, directeur du LAPLACE, pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire.

J'y ai intégré l'équipe Systèmes, nouvellement GEnESys (Groupe Energie Electrique et Systémique), dirigée par M. Xavier ROBOAM, que je remercie pour son accueil et son contact.

Mes remerciements s'adressent aussi aux membres du jury de thèse :

à Mme Genevieve DAUPHIN-TANGUY, professeur des Universités au LAGIS à Lilles, pour avoir accepté de présider le jury,

à M. Daniel HISSEL, professeur des Universités au FEMTO-ST/FCLAB à Belfort, et à M. François LAPICQUE, professeur des Universités au LSGC à Nancy, pour avoir été rapporteurs de mon mémoire, pour l'intérêt qu'ils y ont porté, leurs remarques et leurs questions.

à M. Nicolas FOUQUET, docteur ingénieur chez PSA, et Jérémy REGNIER, maître de conférence au LAPLACE, pour avoir accepté d'être examinateurs.

à M. Vincent RAIMBAULT, ingénieur chez HELION, pour le suivi de mes travaux, pour son contact et sa sympathie, et pour toute l'aide qu'il a pu apporter sur la partie expérimentale : par exemple, les idées du chapitre 2 n'auraient pas pu être concrétisées sans lui.

à M. Stephan ASTIER, professeur des Universités et directeur de ma thèse, pour son contact, pour sa passion communicative pour les énergies renouvelables et pour son investissement dans ce domaine. C'est principalement lui qui m'a orienté dans cette voie depuis le milieu d'école d'ingénieur.

à M. Christophe TURPIN, codirecteur de thèse, pour son contact, son suivi actif de mes travaux, son soutien, et son investissement dans le domaine des énergies renouvelables (même s'il travaille un peu trop ☺).

Je tiens aussi à remercier :

M. André RAKOTONDRAINIBE, docteur chez HELION, pour ses précieux conseils et avis sur l'électrochimie, sa sympathie et les discussions qu'on a pu avoir, ainsi que tous les tests réalisés sur monocellules.

Le service informatique du laboratoire LAPLACE, et spécialement M. Jacques BENAIOUN, et M. Jean HECTOR pour leur dévouement et leur travail, qui ont permis et permettent un réseau informatique de qualité.
(remarque à caractère publicitaire: vous, personnels du LAPLACE, avez depuis 2008 un wiki, donc n'hésitez pas à l'utiliser ! ☺)



Puis, même si je ne cite pas tout le monde (je risque d'en oublier: Alzheimer guète), je tiens à remercier mes comparses de bureaux. Je mets « bureaux » au pluriel car je me suis un peu baladé pendant ces trois années au labo … et aussi parce que l'ambiance n'était pas seulement due au bureau mais aussi aux bureaux voisins.

Par ordre plus ou moins chronologique, Julien FONTCHASTAGNER, Guillaume FONTES de qui j'ai pris la suite de thèse, Anne-Marie LIENHARDT, les Jérômes (FAUCHER et MAVIER), Christophe VIGUIER, Frédéric ALVAREZ, Cédric BAUMANN.
Ainsi que les jeunes : Julien SAINT ARAILLE, Marwan ZEÏDAN et Lauriane MENARD (pilote du sunracer *Solelhada*) Raphaël VILAMOT (toujours à faire des bêtises), Anthony LOWINSKY (spécialiste des 'tits punchs), Céline CENAC (bien dommage ne n'avoir pas pu assister à sa soutenance), Delphine MAMI, Clément NADAL, Bernardo COUGO et Meriem ABDELLATIF, Frédéric GAILLY, Sylvain GIRINON, André DE ANDRADE, Feng DOU, Linh PHAM, François PIGACHE (compagnon de Ninjutsu), Nicolas MARTINEZ (qui vient d'avoir 25ans (comme l'année dernière et celles d'avant)).



Pablo León-Asuero Moreno (kapuxino@gmail.com) dont j'ai trouvé sur FLICKR les photographies qui ornent mes chapitres, et qui m'a permis de les utiliser.

Pour terminer, un grand merci à Mathilde CANCET qui a eu le courage et la patience (ce n'est pas rien !!) de me relire et corriger mes nombreuses fautes et tournures de phrases plus ou moins françaises.

à mes parents
et à mes frères

Table des matières

Résumé ..... **I**

Abstract ..... **II**

Remerciements ..... **III**

Table des matières ..... **VII**

Table des figures ..... **XII**

Liste des tableaux ..... **XVI**

Introduction Générale **1**

Chapitre 1 Etats de l'Art des défauts et des méthodes de diagnostic d'une pile à combustible **5**

1.1 Introduction **6**

1.1.1 Composition d'une pile à combustible 6

1.1.2 Fonctionnement et création du courant électrique 7

1.2 Etat de l'art des défaillances possibles **9**

1.2.1 Introduction 9

1.2.2 Définitions 9

1.2.3 Dégradations réversibles 10

1.2.3.1 Engorgement et assèchement d'une pile à combustible 10

1.2.3.2 Dysfonctionnement de l'alimentation en gaz des électrodes 13

1.2.4 Dégradations irréversibles 18

1.2.4.1 Corrosion du carbone support du catalyseur 18

1.2.4.2 Dissolution et migration du catalyseur platine 18

1.2.4.3 Dégradations de la membrane 20

1.2.5 Les empoisonnements 21

1.2.5.1 Monoxyde de carbone CO 22

1.2.5.2 Oxydes d'azote NO et NO_2 23

1.2.6 Conclusion 24

1.3 Etat de l'art des méthodes de diagnostic **25**

1.3.1 Introduction 25

1.3.2 Courbe de polarisation 25

1.3.2.1 Principe 25

1.3.2.2 Tracé dynamique des courbes tension-courant 26

1.3.2.3 Comparaisons et considérations entre le tracé dynamique et le relevé point à point des courbes tension-courant 27

1.3.2.4 Conclusion sur les courbes de polarisation 28

1.3.3 Spectroscopie d'impédance 28

1.3.3.1 Principe 28

1.3.3.2 Hypothèses de la spectroscopie d'impédance 29

1.3.3.3 Exemple de spectroscopie d'impédance 29

1.3.3.4 Utilisation de la spectroscopie d'impédance pour le diagnostic 30

1.3.3.5 Cas particulier : mesure de R_{elec} à l'aide d'une seule fréquence d'excitation .. 31
1.3.3.6 Mise en œuvre sur des systèmes, diagnostic « on-line » ... 32
1.3.4 Echelon et interruption de courant ... 33
1.3.4.1 Description de l'interruption de courant ... 33
1.3.4.2 Description de l'échelon de courant ... 34
1.3.5 Analyse harmonique ... 35
1.3.5.1 Introduction ... 35
1.3.5.2 Analyse harmonique à partir d'un signal carré ... 35
1.3.5.3 Analyse harmonique à partir d'un signal « chirp » ... 36
1.3.5.4 Analyse à partir du taux de distorsion harmonique ... 37
1.3.6 Voltammétrie cyclique ... 38
1.3.7 Analyse avec des méthodes non électrochimiques ... 40
1.3.7.1 Analyse de défauts à partir de la mesure de pression et de ses variations ... 41
1.4 Conclusion ... 42

Chapitre 2 Techniques de mesures électriques : Problématiques et améliorations ... 43

2.1 Introduction ... 44
2.2 Fiabilisation des mesures électriques ... 45
2.2.1 Problèmes de montage ... 45
2.2.1.1 Descriptif d'un montage ... 45
2.2.1.2 Problème des inductances de câblage ... 46
2.2.1.3 Méthode pour réduire l'inductance des câbles ... 47
2.2.1.4 Problème de mode commun et impact sur les mesures ... 48
2.2.2 Charges actives ... 50
2.2.2.1 Rappel du principe de fonctionnement ... 50
2.2.2.2 Caractérisation des charges actives ... 52
2.2.3 Capteurs de courant ... 53
2.2.3.1 Préliminaires ... 53
2.2.3.2 Fonction de transfert d'un capteur de courant ... 53
2.2.3.3 Méthodologie suivie pour tester les capteurs de courant ... 54
2.2.3.4 Effet du capteur de courant sur une spectroscopie d'impédance ... 55
2.3 Amélioration de la spectroscopie d'impédance ... 58
2.3.1 Descriptif de la mise en œuvre d'une spectroscopie d'impédance traditionnelle 58
2.3.2 Problématique avec la spectroscopie traditionnelle ... 59
2.3.3 Solutions actuelles envisageables ... 61
2.3.4 Nouvelle méthodologie proposée : changer l'ordre des fréquences ... 62
2.3.4.1 Description de l'idée ... 62
2.3.4.2 Première réalisation de l'idée : ordre aléatoire ... 63
2.3.4.3 Deuxième réalisation de l'idée : spectroscopies d'impédance entrelacées ... 64
2.3.5 Méthodologie pour une spectroscopie d'impédance la plus riche possible ... 67
2.4 Formes d'ondes employées ... 71
2.4.1 Introduction ... 71
2.4.2 Exemple de forme d'onde petit signal ... 71
2.4.3 Exemple de forme d'onde fort signal ... 72

2.4.4 Impact du balayage en courant ou d'une caractérisation fort signal 73
2.4.5 Superposition de spectroscopies d'impédance à un balayage en courant 74
2.5 Descriptif de l'instrumentation de mesure employée 76
2.6 Conclusion 77
Chapitre 3 Modélisation et Paramétrisation 79
3.1 Introduction 80
3.2 Modélisation des phénomènes physiques 80
3.2.1 Introduction 80
3.2.2 Hypothèses 80
3.2.3 Tension réversible et loi de Nernst 81
3.2.4 Phénomènes d'activation et de double couche 82
3.2.5 Prise en compte simplifiée des phénomènes parasites 83
3.2.6 Phénomènes de diffusion 85
3.2.6.1 Approche quasi-statique 85
3.2.6.2 Définition des courants limites 86
3.2.6.3 Approche dynamique 87
3.2.7 Résistance électrique 88
3.3 Description des modèles 91
3.3.1 Modèle fort signal 91
3.3.1.1 Modèle quasi-statique 91
3.3.1.2 Modèle dynamique 92
3.3.2 Modèle petit signal 92
3.4 Extraction de paramètres 95
3.4.1 Principe 95
3.4.2 Méthodologie : moindres carrés 95
3.4.2.1 Adaptation au modèle petit signal 96
3.4.2.2 Adaptation au modèle quasi statique fort signal 97
3.4.2.3 Adaptation au modèle dynamique fort signal 98
3.4.2.4 Validation de l'hypothèse Relec=constante lors de l'extraction de paramètres à partir d'un balayage en courant 99
3.4.3 Amélioration procédure de paramétrisation : initialisation de l'optimisation 100
3.4.3.1 Adaptation pour le modèle petit signal 101
3.4.3.2 Adaptation pour le modèle fort signal quasi statique 102
3.4.4 Autre amélioration de la procédure de paramétrisation du modèle quasi-statique fort signal 103
3.4.4.1 Utilisation des dérivées dv/di et d2v/di2 – modèle quasi-statique 103
3.4.4.2 Illustration de l'utilisation des dérivées par rapport au courant 105
3.4.5 Méthodologie particulière utilisée pour l'analyse d'un échelon de courant 106
3.4.5.1 Description de la méthodologie 106
3.4.5.2 Comparaison de cette méthode avec la spectroscopie d'impédance pour la détermination de Relec 108
3.4.5.3 Robustesse de la méthode : de la qualité de l'échelon (inductance des câbles) 109

3.4.5.4 Robustesse de la méthode : de la fréquence d'échantillonnage 112
3.4.5.5 Validation de la méthode sur un grand nombre d'essais 114

3.5 Ouvertures vers de nouvelles méthodes d'extraction de paramètres 116

3.5.1 Introduction 116

3.5.2 Analyse « multicourbes » : Analyse de spectres d'impédances réalisés à différents courants 116

3.5.2.1 Analyse multicourbes de spectres d'impédances réalisés à différents courant 118

3.5.3 Analyse des courbes générées par spectroscopie d'impédance entrelacée 121

3.5.3.1 Présentation d'un cas typique de spectroscopie réalisée en état non stationnaire 121

3.5.3.2 Analyse de cette spectroscopie en introduisant une variation temporelle d'un des paramètres 123

3.6 Conclusion 126

Chapitre 4 Analyse de dégradations 127

4.1 Introduction 128

4.2 Dégradations irréversibles : Analyse de dégradations suite à des cycles de marche et d'arrêt 129

4.2.1 Introduction 129

4.2.1.1 Matériel utilisé 129

4.2.1.2 Caractérisations électriques réalisées 129

4.2.1.3 Essais électriques complémentaires réalisés avec inversion de l'alimentation en gaz 130

4.2.2 Analyse essais petits signaux (spectroscopies d'impédance) 130

4.2.2.1 Analyse qualitative 130

4.2.2.2 Analyse quantitative 133

4.2.3 Analyse des essais forts signaux (balayages en courant) 138

4.2.3.1 Analyse qualitative des essais forts signaux 138

4.2.3.2 Analyse dynamique des essais forts signaux 140

4.2.3.3 Analyse quasi-statique des essais forts signaux 142

4.2.4 Comparaison avec d'autres études 143

4.2.5 Conclusion de l'analyse d'une dégradation d'une monocellule suite à des cycles de marche et d'arrêt 145

4.3 Dégradations réversibles : analyses d'engorgements et d'assèchements 146

4.3.1 Introduction 146

4.3.1.1 Types de dégradations réalisés 146

4.3.1.2 Formes d'ondes de caractérisation employées 146

4.3.2 Analyse des dégradations réalisées : vue d'ensemble 148

4.3.2.1 Vue d'ensemble de l'Assèchement Anodique 148

4.3.2.2 Vue d'ensemble de l'Assèchement Cathodique 149

4.3.2.3 Vue d'ensemble de l'Engorgement Anodique 150

4.3.2.4 Vue d'ensemble de l'Engorgement Cathodique 151

4.3.2.5 Méthodologie d'analyse 151

4.3.3 Recherche de signatures d'assèchements et d'engorgements par analyse des essais petits signaux 152

4.3.3.1 Impact sur la résistance électrique Relec 152
4.3.3.2 Impact sur le paramètre R1 du modèle d'impédance 153
4.3.3.3 Impact sur les autres paramètres du modèle d'impédance 155
4.3.3.4 Bilan des signatures d'engorgement et d'assèchement 156
4.3.4 Etude de l'impact des essais dégradants réalisés sur les performances du stack 157
4.3.5 Conclusion sur les essais d'engorgement et d'assèchement 160
4.4 Conclusion 161

Conclusion générale et perspectives 163

Annexes 167

Annexe A : Présentation des piles à combustible et applications 168
Historique 168
Différents types de piles 169

Annexe B : Applications des piles à combustible 170
Installations stationnaires 170
Applications portables 171
Transports automobiles 173

Annexe C : Fonctions utiles pour la spectroscopie d'impédance 175
Formules d'impédance complexe 175
Formules générales pour tracé dans BODE 175
Utilisation de sondes de mesure et intégration de leur fonction de transfert dans l'impédance mesurée 176

Références 177

Table des figures

Figure 1-1 : Vue éclatée d'une monocellule 7
Figure 1-2 : Fonctionnement d'une pile à combustible..... 8
Figure 1-3 : Schéma général de surveillance et diagnostic 10
Figure 1-4 : Différentes courbes de polarisation au cours d'un engorgement (simulation)..... 11
Figure 1-5 : Illustration d'une cellule de Stack engorgée 12
Figure 1-6 : Différentes courbes de polarisation au cours d'un assèchement (simulation) 13
Figure 1-7 : Evolution de la tension du point de fonctionnement lors d'un défaut, à courant fixé..... 13
Figure 1-8 : Lois classiques de Butler-Volmer dans le cas d'une pile à combustible..... 14
Figure 1-9 : Appauvrissement en O_2 à la cathode. 15
Figure 1-10 : Appauvrissement en H_2 à l'anode. 15
Figure 1-11 : Appauvrissement en H_2 à l'anode : disparité des réactions..... 16
Figure 1-12 : exemple de manque d'hydrogène lorsqu'un courant est demandé..... 17
Figure 1-13 : Appauvrissement en O_2 à la cathode et H_2 à l'anode 17
Figure 1-14 : Illustration de la cause d'une rupture de membrane, suite à une différence de pression trop grande 21
Figure 1-15 : Tolérance au CO en fonction de la température pour une pile à combustible, à I = 300mA/cm2..... 23
Figure 1-16 : Relevé point à point de la courbe de polarisation 25
Figure 1-17 : Méthodologie du tracé dynamique des courbes tension courant..... 26
Figure 1-18 : Comparaison des courbes VI d'un relevé point à point « à la main » et celui obtenu par balayage..... 27
Figure 1-19 : Illustration du problème de linéarité pour la spectroscopie d'impédance..... 29
Figure 1-20 : Spectroscopie d'impédance typique 30
Figure 1-21 : Utilisation de la spectroscopie d'impédance pour un engorgement..... 31
Figure 1-22 : Exemple de mesure de la résistance électrique, en utilisant un courant sinusoïdal à 2kHz. 32
Figure 1-23 : Utilisation du courant du convertisseur BOOST pour la mesure de Relec 33
Figure 1-24 : Exemple d'un échelon de courant pour une pile à combustible de 10 cellules, 300cm². 34
Figure 1-25 : Signal carré à 1Hz, avec 10% de bruit, et son analyse harmonique..... 36
Figure 1-26 : Exemple de signaux « chirp » linéaire et géométrique..... 37
Figure 1-27 : Exemple d'utilisation du taux de distorsion harmonique pour la détection de défaut. 38
Figure 1-28 : Evolution du potentiel appliqué à la pile lors d'une voltammétrie cyclique..... 39
Figure 1-29 : Exemples de voltammogrammes..... 39
Figure 1-30 : Variation de la pression lors d'un engorgement..... 41
Figure 2-1 : Montage électrique typique pour la caractérisation d'une pile à combustible. 45
Figure 2-2 : Influence des câbles sur des échelons 46
Figure 2-3 : Influence des câbles sur la spectroscopie 47
Figure 2-4 : Modèle simple d'un shunt (a), shunt coaxial (b,c) 48
Figure 2-5 : Exemple de montage avec problème de mode commun. 49
Figure 2-6 : Exemples de spectroscopies réalisées avec problème de mode commun. 50
Figure 2-7 : courbe courant-tension caractéristique d'un transistor MOS 51
Figure 2-8 : Schéma de principe du pilotage d'un transistor MOS fonctionnant en linéaire pour réguler un courant. 51

Figure 2-9 : Exemple de diagramme de Bode d'une de nos charges actives. 52
Figure 2-10 : Exemple de spectroscopie d'impédance avec mesure du courant par la recopie de la charge..... 53
Figure 2-11 : Spectroscopie d'un dipôle RL pour validation d'une sonde de courant..... 55
Figure 2-12 : Mesure du courant par shunt et impact sur une spectroscopie d'impédance. 56
Figure 2-13 : Correction du capteur de courant pour une spectroscopie. 57
Figure 2-14 : Illustration des paquets envoyés lors d'une spectroscopie d'impédance 58
Figure 2-15 : Problématique des durées de mesures lors d'une spectroscopie d'impédance classique 59
Figure 2-16 : Spectroscopie d'impédance typique effectuée sur un système « non stable » ... 60
Figure 2-17 : Exemple de spectroscopies d'impédance expérimentales effectuées périodiquement sur une pile à combustible de 1W en train de sortir d'une période d'assèchement. 61
Figure 2-18 : Visualisation et estimation du temps écoulé pour les différentes procédures de spectroscopies d'impédance dont une avec un ordre aléatoire des fréquences. 63
Figure 2-19 : Exemple d'entrelacement de spectroscopies d'impédance classiques (n=4, N=16) 65
Figure 2-20 : Visualisation et estimation du temps écoulé pour les différentes procédures de spectroscopies d'impédance avec ordre modifié..... 66
Figure 2-21 : Exemple d'application de notre première procédure innovante de spectroscopie d'impédance sur une pile à combustible de 1W en train de sortir d'une période d'assèchement. 67
Figure 2-22 : Train d'onde envoyé lors d'une spectroscopie d'impédance 69
Figure 2-23 : Exemple d'excitations petits signaux utilisé 71
Figure 2-24 : Exemple de caractérisation fort signal 72
Figure 2-25 : stabilisation du régime de balayage à 10Hz 73
Figure 2-26 : évolution de la tension entre les balayages, impact sur Relec et R1 74
Figure 2-27 : Exemple de superposition temporelle de signaux 75
Figure 2-28 : présentation d'une instrumentation de mesure modulaire HELION 76
Figure 3-1 : Illustration des condensateurs de double couche à l'anode et à la cathode. 83
Figure 3-2 : Modèle couplant phénomènes d'activation et de double couche 83
Figure 3-3 : Comparaison des deux formules pour les pertes par activation 84
Figure 3-4 : Concentration de O_2 en fonction de x 85
Figure 3-5 : concentration de O_2 en fonction de x 86
Figure 3-6 : Modèle dynamique petit signal des deux couches de diffusion 88
Figure 3-7 : Modèle dynamique fort signal des deux couches de diffusion 88
Figure 3-8 : Influence de la résistance électrique sur l'impédance de la pile 89
Figure 3-9 : Modèle quasi-statique..... 91
Figure 3-10 : Modèle dynamique 92
Figure 3-11 : Modèle petit signal 93
Figure 3-12 : Illustration de la pente à 45° d'un spectre d'impédance dans le plan de Nyquist 94
Figure 3-13 : Algorithme général d'optimisation utilisé..... 95
Figure 3-14 : Algorithme d'optimisation utilisé pour l'analyse des spectroscopies d'impédance 96
Figure 3-15 : Moyennage numérique de la tension en fonction du courant..... 97
Figure 3-16 : Algorithme d'optimisation utilisé pour l'analyse des courbes tension-courant en quasi statique 98
Figure 3-17 : Algorithme d'optimisation utilisé pour l'analyse des courbes courant-tension en dynamique 99

Figure 3-18 : Spectroscopies le long d'un balayage en courant 100
Figure 3-19 : Schéma petit signal de pile, pour illustration de l'estimation des valeurs du modèle automatiquement 101
Figure 3-20 : Initialisation des paramètres à extraire des spectroscopies d'impédance..... 102
Figure 3-21 : Initialisation des paramètres à extraire d'une courbe tension courant quasi-statique. 103
Figure 3-22 : Procédure de traitement des courbes expérimentales: dérivations successives 104
Figure 3-23 : Illustration de l'utilisation des dérivées pour l'extraction de paramètres des courbes fort signal 105
Figure 3-24 : Principe de la nouvelle procédure pour déterminer la résistance électrique d'une pile à combustible à partir d'un échelon 108
Figure 3-25 : Illustration de la nouvelle méthodologie pour le traitement des échelons 109
Figure 3-26 : Illustration de l'influence des câbles sur un échelon. 110
Figure 3-27 : Analyse des échelons par mesure des sauts de tension et courant 110
Figure 3-28 : Comparaison des dérivées des tension et courant lors d'un échelon pour la mesure de Relec 111
Figure 3-29 : : Détermination de la résistance électrique par notre nouvelle méthode, pour un échelon de mauvaise qualité. 111
Figure 3-30 : Echelon de courant : influence de la fréquence d'échantillonnage 113
Figure 3-31 : Echelon de courant et fréquence d'échantillonnage: dérivées des tension et courant 113
Figure 3-32 : Echelon de courant et fréquence d'échantillonnage : nouvelle méthode 113
Figure 3-33 : Comparaison des valeurs de Relec, selon les différentes méthodes..... 115
Figure 3-34 : Essais de spectroscopies à différents courants 117
Figure 3-35 : Variation de Relec en fonction du courant des essais de Figure 3-34..... 117
Figure 3-36 : Comparaison expérience-simulation pour les spectroscopies à différents courants 120
Figure 3-37 : extraction de paramètres multi-courbes : visualisation de R1 et R2 121
Figure 3-38 : Particularité d'un spectre d'impédance. 122
Figure 3-39 : Comparaison d'un spectre d'impédance classique et d'un spectre entrelacé... 123
Figure 3-40 : Variations des paramètres au cours du temps : variation linéaire et asymptotique. 123
Figure 3-41 : Résultat d'optimisation, avec R2 variant temporellement de façon asymptotique. 124
Figure 4-1 : Monocellule utilisée. 129
Figure 4-2 : Spectres d'impédance d'une monocellule dégradée et comparaison avec cellule saine. 131
Figure 4-3 : Zoom de la partie hautes fréquences de la Figure 4-2. 132
Figure 4-4 : Spectres d'impédance de la monocellule dégradée dans les mêmes conditions 133
Figure 4-5 : Spectres d'impédance et modèle paramétré équivalent pour la monocellule saine 134
Figure 4-6 : Spectres d'impédance et modèle paramétré équivalent pour la monocellule dégradée 135
Figure 4-7 : Valeurs des paramètres n1 (à gauche) et n2 (à droite) du modèle petit signal laissées libres. 135
Figure 4-8 : Résistance électrique en fonction de la température 136
Figure 4-9 : Résistances R1 et R2 et condensateurs C1 et C2 137
Figure 4-10 : Comparaison de la tension issue d'un balayage à 15mHz et des tensions moyennes lors de spectroscopies d'impédance 139

Figure 4-11 : Temps de stabilisation des balayages à 15mHz pour la monocellule dégradée. 139
Figure 4-12 : Balayages à 15mHz et 500mHz : comparaison des réponses en tension 140
Figure 4-13 : Comparaison des signaux expérimentaux et du modèle dynamique..... 141
Figure 4-14 : Comparaison des chutes de tension au courant max, en pourcentage de la tension max 142
Figure 4-15 : Voltamogramme de l'état initial et de l'état dégradée 144
Figure 4-16 : Courbes de polarisation de la monocellule dégradée 144
Figure 4-17 : Motif « SOH » réalisé en début et en fin d'essai..... 147
Figure 4-18 : Motif « SI » réalisé pendant la dégradation imposée. 148
Figure 4-19 : Evolution de la tension et du courant lors des essais de AA. 149
Figure 4-20 : Evolution de la tension et du courant lors des essais de AC. 150
Figure 4-21 : Evolution de la tension et du courant lors des essais de EA. 150
Figure 4-22 : Evolution de la tension et du courant lors des essais de EA. 151
Figure 4-23 : Variations de la résistance électrique lors des essais de AA, AC, EA, EC, spectroscopies d'impédance lors du SOH non incluses. 152
Figure 4-24 : Variations des contributions de la résistance électrique lors des essais de AA, AC, EA. 153
Figure 4-25 : Variations du paramètre R1 du modèle d'impédance lors des essais de AA, AC, EA..... 154
Figure 4-26 : Variations des contributions de R1 sur la chute de tension lors des essais de AA, AC, EA. 155
Figure 4-27 : Diagrammes d'impédance de l'essai 45 et modèle associé..... 156
Figure 4-28 : Balayages en courant à 10Hz lors des essais de SOH. 159
Figure 4-29 : Balayages en courant à 10Hz lors des essais de SOH : superposition des essais de AA, AC, EA, EC 159
Figure 0-1 : Schéma de l'expérience de Sir William Grove montrant le principe de la pile à combustible 168
Figure 0-2 : Pile SOFC pour le chauffage résidentiel et la fourniture d'électricité et d'eau chaude..... 170
Figure 0-3 : Système à pile PEMFC, de la société Helion, servant de groupe de secours..... 171
Figure 0-4 : Prototype de téléphone à pile à combustible DMFC Hitachi 171
Figure 0-5 : Prototype d'ordinateur portable à pile à combustible DMFC Panasonic 172
Figure 0-6 : Prototype de générateur d'électricité portable à pile à combustible PEM, de Voller Energy 172
Figure 0-7 : Véhicule à pile à combustible alcaline, basée sur une Austin A40,1970 173
Figure 0-8 : Honda FCX Clarity, fabrication à la chaîne commencée en juin 2008 173
Figure 0-9 : Formula Zero, 22 Août 2008 à Rotterdam (Pays Bas), et perspectives futures. 174

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : liste des principaux polluants 22
Tableau 2-1 : Actions réalisables pour accélérer une mesure de spectroscopie d'impédance 61
Tableau 3-1 : Comparaison des paramètres issus des courbes tension courant 105
Tableau 3-2 : Détermination de Relec par la méthode des sauts de tension et de courant..... 110
Tableau 3-3 : comparatif des méthodes de détermination de Relec, pour un échelon de mauvaise qualité 112
Tableau 3-4 : comparatif des méthodes de détermination de Relec, vis-à-vis de la fréquence d'échantillonnage 114
Tableau 3-5 : Ecarts par rapport à la référence des valeurs de Relec estimées par différentes méthodes..... 115
Tableau 3-6 : paramètres extraits pour les spectroscopies à différents courants de la Figure 3-34..... 118
Tableau 4-1 : Paramètres du modèle dynamique des monocellules saine et dégradée 141
Tableau 4-2 : Evolution des contributions de chaque perte par rapport à la tension à vide, pile saine => pile dégradée..... 142
Tableau 4-3 : Comparaison des paramètres issus de l'optimisation dynamique et quasi-statique 143
Tableau 4-4 : Paramètres R3 et C3 pour EC 156
Tableau 4-5 : paramètres du modèle quasi-statique 158
Tableau 0-1 : Différents types de piles à combustibles..... 169
Tableau 0-2 : Formules pour la représentation d'un nombre complexe..... 175
Tableau 0-3 : Formules pour le tracé dans BODE 175
Tableau 0-4 : Formules pour logarithme décimal et népérien..... 175

Introduction Générale

Depuis toujours, l'homme a cherché à utiliser différentes énergies pour tous ses besoins, que soit au niveau de l'habitat et du chauffage, ou du travail mécanique et des transports.
Le 20e siècle a été l'ère du « tout pétrole » : depuis les années 1930 et le développement de la chimie, cette merveilleuse énergie, peu chère, facilement transportable et transformable, a été utilisée dans de très nombreux domaines : transport, production d'électricité, chauffage, etc., sans oublier toutes les applications dérivées (le bitume pour nos routes, tous les plastiques, les huiles, etc.). Le pétrole a donc permis à de nombreux pays d'afficher une croissance très importante pendant de nombreuses années.
Cependant, le pétrole a deux défauts majeurs : même si de nouveaux gisements sont découverts, ses réserves sont par nature limitées ; et dire que nous avons encore le temps ne fait que repousser l'échéance. De plus, cette énergie a un impact fort sur le climat de par les gaz à effet de serre qui sont rejetés dans l'atmosphère.

Il est donc vital de diminuer notre dépendance au pétrole. Pour y arriver, la première étape est d'identifier les marges de manœuvre et de se fixer des objectifs chiffrés. Pour cela, Yoichi Kaya, un économiste de l'énergie japonais, suite au colloque *Energy, and Economic Development Tokyo Conference on Global Environment*, à Tokyo (Japon), en 1993, a proposé l'équation suivante, qui devint connue sous le nom d' « équation de Kaya » :

$$\begin{array}{c}\text{Emissions de gaz à effet de serre}\end{array} = \begin{array}{c}\text{Contenu en gaz à effet de serre de l'énergie}\end{array} * \begin{array}{c}\text{Intensité énergétique de l'économie}\end{array} * \begin{array}{c}\text{Production par personne}\end{array} * \begin{array}{c}\text{Population}\end{array} \qquad (1\text{-}1)$$

Elle permet de cibler et de déterminer les variables intensives sur lesquelles il faut essayer d'agir.
En fonction des variables fixées (la population et la production par personne), ainsi que de l'objectif à atteindre (la quantité d'émission de gaz à effet de serre), on peut arriver à chiffrer les efforts à faire sur les deux variables restantes : le contenu en gaz à effet de serre de l'énergie et l'intensité énergétique de l'économie.
C'est pour cela que le protocole de Kyoto a été ratifié à partir de 1995 par de très nombreux pays, ces derniers s'engageant à diminuer leur production de gaz à effet de serre.
Par la suite, la France a aussi décidé de chiffrer la baisse de ses émissions de gaz à effet de serre : le terme « Facteur 4 » est donc apparu et désigne l'engagement pris par la France en 2003 devant la communauté internationale de « diviser par un facteur 4 les émissions nationales de gaz à effet de serre du niveau de 1990 d'ici 2050 ». Cette volonté a été renforcée lors du « Grenelle de l'environnement », en 2007.

Il est donc nécessaire de diminuer notre consommation d'énergie en augmentant les rendements de leurs transformations, mais surtout en limitant les pertes et en évitant tout gaspillage. Il est aussi nécessaire de diversifier les sources d'énergies.

Pour pouvoir répondre à ces enjeux énergétiques, l'hydrogène a certainement une place à prendre parmi le futur bouquet énergétique.

Comme il n'existe pas de gisements d'hydrogène, c'est un gaz qu'il faut produire à partir d'une autre énergie. L'hydrogène est donc plutôt un « vecteur énergétique ». Un de ses principaux avantages est d'être un gaz productible à partir d'une multitude d'énergies primaires, par exemple : à partir du gaz naturel par vapo-reformage, ou par électrolyse de l'eau, ce qui permet de le produire partout où de l'électricité est disponible. Idéalement, cette électricité pourrait être issue des énergies renouvelables.

Lors de son utilisation, l'hydrogène réagit avec l'oxygène pour ne former que de l'eau. Ce qui n'est a priori pas ou peu défavorable en termes d'environnement.

Même si l'hydrogène n'est pas LA (seule et unique) solution (le futur sera plus certainement un mix de plusieurs énergies, où l'hydrogène tiendra une place importante), de nombreux travaux portent sur les technologies utilisant ce gaz, notamment les piles à combustible, transformant l'hydrogène en électricité.

*

Dans ce paysage, le laboratoire LEEI, devenu LAPLACE en 2007 (http://www.laplace.univ-tlse.fr/), a commencé ses premiers travaux sur le sujet en 2000 et la société française Helion Hydrogen Power (http://www.helion-hydrogen.com/, filiale du groupe AREVA) a été fondée en 2001. C'est le fort partenariat entre ces deux entités, établi depuis 2004, qui a permis la concrétisation de cette thèse.

A ce jour, la potentialité et la faisabilité de systèmes à piles à combustible ont été clairement démontrées à travers le monde et dans de nombreux domaines (applications stationnaires, transports…). Deux verrous majeurs, en partie liés (de façon antagoniste malheureusement), persistent : l'accroissement de leur durée de vie et la diminution de leur prix. Soulignons qu'un autre verrou au moins aussi important reste également le déploiement d'une filière propre d'hydrogène (production, distribution et stockage) sans laquelle l'utilisation massive des piles à combustible ne pourra être. Afin de donner quelques ordres de grandeur, rappelons que les exigences classiques en termes de durée de vie pour les systèmes de puissance (supérieurs à quelques kilowatts) s'étalent de cinq mille heures (automobile…) à quarante mille heures (transports routiers, aéronautique…), voire davantage pour les applications stationnaires.

Dans ce contexte, les objectifs principaux de cette thèse sont d'apporter des outils et des méthodes pour déterminer (mesurer, comprendre et modéliser) *un* état de santé (State Of Health - SOH) d'une pile à combustible.

Au cours de la vie d'une pile à combustible, ses performances tendent à se détériorer progressivement en raison de changements physiques et chimiques irréversibles qui interviennent en fonction de son utilisation et de son âge jusqu'à ce qu'elle ne soit plus utilisable ou morte. Le SOH est une indication du point qui a été atteint dans le cycle de vie de la pile à combustible et une mesure de son état relativement à celui de son début de vie.

Pour autant, il n'y a aucune définition absolue du SOH. C'est une mesure subjective : chacun l'interprète selon son propre ensemble de règles à partir de mesures effectuées sur la pile à combustible. C'est en fait une évaluation plutôt qu'une mesure, c'est pourquoi nous parlerons d'*un* SOH plutôt que *du* SOH.

Les conditions de vieillissement d'une pile à combustible et les mécanismes associés restent en partie à comprendre, même si des avancées importantes ont été réalisées. De nombreuses conditions extérieures, malheureusement souvent combinées et/ou couplées, peuvent impacter sur le vieillissement : cyclages thermiques, électriques, mécaniques… et cela, plus ou moins fortement, selon les conditions de fonctionnement retenus : température, pression, hydratation, mode bouché, mode re-circulant…

Outre le vieillissement, des dégradations de performances peuvent aussi s'opérer sur une échelle de temps très courte (quelques dizaines de secondes à quelques minutes) dues notamment à un assèchement ou un engorgement de ses assemblages électrode/membrane/électrode (EME). Ces types de défaillances, conduisant à des dégradations réversibles si limitées dans le temps, doivent pouvoir être détectées le plus rapidement de façon à rétroagir via le contrôle-commande du système, afin de ne pas conduire à des dégradations irréversibles. La notion de SOH reste applicable pour ces dégradations limitées dans le temps.

Pour déterminer un état de santé d'une pile à combustible, nous avons opté, dans nos travaux, pour l'approche dite de la « méthode du modèle » qui consiste à suivre l'évolution du jeu de paramètres d'un modèle de la pile à combustible par rapport à un jeu de paramètres de référence. Ce jeu de paramètres, déterminés à un certain instant, constitue alors, dans notre approche, le SOH de la pile à combustible.

D'une part, il convient de disposer de modèles bien éprouvés. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur les travaux de thèse de Guillaume Fontes [13] qui avaient assis les bases d'un modèle type « circuit électrique » fort signal au LEEI (devenu LAPLACE depuis 2007).

D'autre part, il s'agit de disposer de méthodologies d'extraction de paramètres robustes afin de maximiser notre confiance concernant les valeurs de paramètres obtenues. Là encore, nous sommes repartis des travaux de thèse de Guillaume Fontes. Une part importante de nos travaux a ensuite porté sur l'amélioration et la fiabilisation des procédures de paramétrisation.

Enfin, il s'agit de réaliser des mesures fiables pour nourrir ces procédures de paramétrisation avec des données expérimentales riches et pertinentes. Nous nous sommes focalisés sur des mesures purement électriques et non invasives basées sur des spectroscopies d'impédance, des échelons de courant et des balayages en courant de fortes amplitudes.

La problématique scientifique et les bases méthodologiques étant posées, nous pouvons passer à l'organisation de ce manuscrit. Il s'articule autour de quatre chapitres, présentant successivement l'état de l'art des défauts et des méthodes de diagnostic d'une pile à combustible, les techniques de mesures électriques mises en œuvre, les modèles et les procédures de paramétrisation associées et enfin des applications de la méthodologie à l'analyse de plusieurs dégradations.

Une présentation générale des piles à combustibles et leurs applications sont exposés en annexe A et B. Nous invitons le lecteur néophyte a commencer par là.

Dans le premier chapitre, nous essayerons de proposer un état de l'art des défauts auxquels une pile à combustible doit faire face, ainsi qu'un état de l'art des méthodes de mesures et de diagnostic existantes. Ce chapitre ne pourra bien évidemment pas être exhaustif, même si nous avons fait notre maximum pour être les plus complets possibles. .

Nous verrons ensuite, dans le deuxième chapitre, tout ce qui traite de la partie expérimentale : la mise en place des essais et les problèmes de montage électrique, la métrologie et la spécificité des mesures forts courants en hautes fréquences, mais surtout les améliorations apportées aux méthodes classiques de mesures et de diagnostic exposées au chapitre 1, tout particulièrement au niveau de la spectroscopie d'impédance.

Précisons que la majorité des essais expérimentaux de cette thèse ont été réalisés dans les locaux d'HELION sur des piles à combustible H2/02, profitant de bancs performants et en amélioration constante, ainsi que des conseils et avis des personnes participant aux différentes campagnes d'essais.

Dans ce chapitre 3 sera alors développée toute la partie post-traitement des données expérimentales. Après avoir exposé l'approche de modélisation suivie pour les différents phénomènes physico-chimiques mis en jeu au sein d'une pile à combustible, nous présenterons les modèles utilisés dans nos travaux. Puis, nous détaillerons les méthodes d'extraction de paramètres que nous avons employées, en détaillant notamment les diverses améliorations apportées par rapport aux précédents travaux afin de les fiabiliser.

Enfin, le chapitre 4 offrira la validation expérimentale des méthodes explicitées dans les chapitres précédents. Nous analyserons une dégradation irréversible constatée sur une monocellule ayant subi des cycles de marches-arrêts. Puis, nous rechercherons les signatures de défauts réversibles (si limités dans le temps) que nous avons provoqués sur un stack, à savoir des assèchements et des engorgements.

Pour une durée limitée (mi 2010), ce manuscrit a été confidentiel, en particulier parce que les chapitres 2 et 3 ont fait l'objet de deux demandes de brevets.

Chapitre 1

Etats de l'Art des défauts et des méthodes de diagnostic d'une pile à combustible



Photographie utilisée avec la permission de Pablo León-Asuero Moreno. kapuxino@gmail.com



1.1 Introduction

Cette thèse porte sur la détermination de l'état de santé d'une pile à combustible de type PEM. Il existe en effet de nombreux types de piles à combustible et nous invitons expressément le lecteur néophyte à lire les annexes A et B, qui traitent des différents types existant et de leurs applications (stationnaires, portables, destinées au transport, etc.).

Nous commencerons donc directement par les principes généraux d'une pile à combustible de type PEM : ses constituants, son fonctionnement et la description des différents phénomènes mis en jeu.

Puis nous pencherons sur les dysfonctionnements qui peuvent survenir dans une pile : quels sont les défauts, ou les défaillances qui peuvent dégrader les performances de la pile à combustible ? Ces défauts sont-ils a priori réversibles ou bien permanents ? Précisons dès à présent que cet exercice s'est révélé assez délicat et que nous ne prétendons pas avoir dressé un état de l'art inattaquable.

Enfin, ayant établi une liste des défaillances possibles, il faut pouvoir les détecter. Ceci sera l'objet de la troisième partie de ce chapitre qui décrira l'état de l'art des méthodes de diagnostic. Diagnostiquer un défaut est vital pour pouvoir définir les moyens d'actions pour pallier, ou au moins atténuer la dégradation.

1.1.1 Composition d'une pile à combustible

Une pile à combustible est un empilement de cellules élémentaires. Outre les canaux d'alimentation en gaz, chaque cellule est composée de trois parties : l'anode, l'électrolyte (la membrane dans le cas d'une pile PEM), et la cathode. On parle d'« EME » pour « Electrode-Membrane-Electrode », ou encore d'« AME » pour « Assemblage-Membrane-Electrode ».

Chaque électrode (anode ou cathode) est alimentée en gaz grâce à des canaux gravés dans une plaque généralement en graphite (elle peut être en acier inoxydable ou en composite). Les gaz se diffusent ensuite dans la couche de diffusion qui permet une répartition homogène de ces derniers sur toute la surface. Les gaz sont alors en contact avec la couche active, dans laquelle ont lieu les réactions électrochimiques grâce au catalyseur qu'elle contient. Vient ensuite la membrane, qui sépare anode et cathode, gaz combustible et comburant, et empêche le passage des électrons.

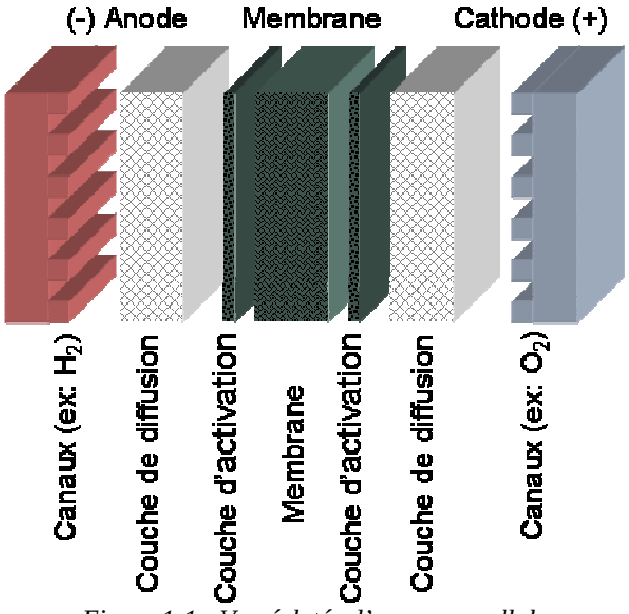


Figure 1-1 : Vue éclatée d'une monocellule

Chaque cellule fournit une tension de l'ordre du volt, difficilement exploitable par les convertisseurs électriques. Les cellules sont donc empilées (d'où le mot anglais « stack ») pour additionner ces tensions et obtenir une tension plus facilement exploitable. L'anode d'une cellule est en contact électrique avec la cathode de la cellule suivante, d'où l'appellation de « plaque bipolaire » pour désigner les plaques qui font office d'électrode négative d'un côté et d'électrode positive de l'autre. Les plaques terminales, en début et en fin de stack, sont alors appelées « plaques monopolaires ».

Une pile à combustible ne comportant qu'une seule cellule sera appelée « monocellule ». Ces piles sont utilisées en général en laboratoire pour l'étude des phénomènes physico-chimiques, ou pour différentes démonstrations à vocation pédagogique.

1.1.2 Fonctionnement et création du courant électrique

De façon générale, une pile à combustible est alimentée en gaz : un gaz réducteur à l'anode et un gaz oxydant à la cathode. Un électrolyte sépare anode et cathode ; ce dernier est imperméable aux gaz et aux électrons, mais permet le transport des ions. Les électrons ne pouvant pas traverser l'électrolyte, doivent passer par le circuit électrique externe : c'est le courant électrique utilisable.

Une pile à combustible de type PEM est en général alimentée avec du dihydrogène H_2 à l'anode et du dioxygène O_2 à la cathode (ou l'oxygène de l'air, présent à environ 21% dans ce dernier).

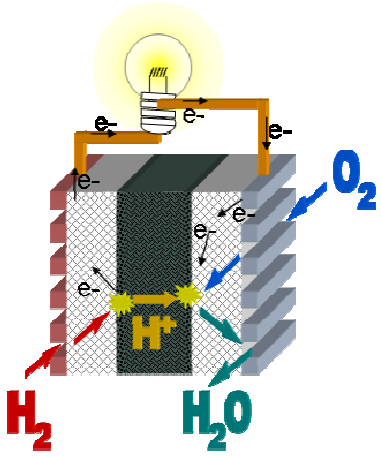
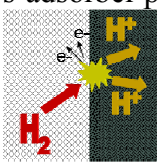


Figure 1-2 : Fonctionnement d'une pile à combustible

A l'anode, l'hydrogène réagit sur le catalyseur, en général du platine - bien que de nombreuses études cherchent à le remplacer, car trop coûteux et aux ressources limitées - pour s'adsorber puis former des ions H_3O^+ (notés H+) et libérer des électrons.

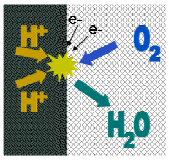


$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \qquad E^0 = 0V \text{ vs ESH} \qquad (1\text{-}1)$$

(ESH = électrode standard à hydrogène)

L'électrolyte, une membrane polymère hydratée permet le transport de ces ions H+ hydratés. Cette membrane n'étant pas conductrice électronique, les électrons passent par l'extérieur et produisent le courant demandé par la charge : c'est le courant utile.

A la cathode, le mécanisme est similaire : l'oxygène réagit sur le catalyseur pour former des ions radicaux superoxydes ($O_2^{\bullet -}$) qui réagissent avec les ions H+ ayant traversé la membrane et les électrons venant du circuit électrique pour former de l'eau.



$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \qquad E^0 = 1.23V \text{ vs ESH} \qquad (1\text{-}2)$$

Les pertes dans les réactions et dues au fonctionnement se traduisent par la production de chaleur. D'où, la réaction globale ayant lieu dans une pile à combustible :

$$\frac{1}{2}O_2 + H_2 \rightarrow H_2O + \text{électricité} + \text{chaleur} \qquad (1\text{-}3)$$



1.2 Etat de l'art des défaillances possibles

1.2.1 Introduction

Comme précisé dans l'introduction, nous ne nous intéressons qu'aux défaillances inhérentes aux piles à combustible à membranes échangeuses de protons, alimentées en H2/O2, voire H2/Air, et fonctionnant à des températures inférieures à 100°C.

Ces dysfonctionnements se distinguent en deux catégories, selon qu'ils sont dus à des causes internes ou externes. Les causes internes découlent du fonctionnement même de la pile : dégradations irréversibles dues au vieillissement, dysfonctionnement de la gestion de l'eau, etc. Les causes externes sont dues aux polluants apportés dans la pile, notamment par les gaz, auxquels cas on parlera d'empoisonnement.

Toutes les dégradations peuvent ensuite se diviser entre dégradations réversibles ou irréversibles. Dans la plupart des cas aussi, une dégradation irréversible aura une constante de temps assez lente, et une dégradation réversible sera plutôt rapide. Nous utiliserons cette constatation pour l'utilisation de mesures forts signaux ou petits signaux (cf 1.3 et Chapitre 2).

Après quelques rappels de définitions, nous présenterons donc les dégradations internes :
- dégradations réversibles, ou dysfonctionnement passagers
- dégradations irréversibles

Ainsi que les dégradations externes :
- Les empoisonnements.

1.2.2 Définitions

Tout d'abord, nous définissons ***l'état de santé*** (ou « ***SOH*** = ***State Of Health*** » en Anglais) d'une pile à combustible comme l'évaluation de la position de la pile dans son cycle de vie. . Il s'agira donc d'un état à comparer à son état de début de vie, puisque les performances d'une pile se dégradent au cours du temps et de son utilisation, jusqu'à arriver au stade inutilisable.

On appelle ***défaut***, ou ***défaillance***, la non-satisfaction à une exigence liée à une utilisation prévue et dans les limites des tolérances documentées, y compris celles qui ont trait à la sécurité [2] .

On appelle ***dégradation*** une perte de performances par rapport à l'état de référence.
On parle alors de ***dégradation réversible*** lorsque les performances de la pile sont regagnées après une remise dans des conditions de fonctionnement normal, ou application d'actions correctrices.
On parle de ***dégradation irréversible*** lorsque les performances sont définitivement perdues.

La ***surveillance de comportement*** (ou « ***monitoring*** » en Anglais) est une action réalisée manuellement ou automatiquement, destinée à observer l'état d'un bien ou d'un service. La

surveillance automatique peut être assurée par des capteurs installés sur les biens à surveiller et reliés à un ordinateur dont le programme contient des valeurs limites de ces différents capteurs et qui peut déclencher les alertes ou les arrêts nécessaires.

On parle alors de ***diagnostic*** pour définir l'action consistant à identifier la (ou les) cause(s) probable(s) de la (ou des) défaillance(s) ou de l'évolution d'un ou de plusieurs paramètres significatifs de dégradation à l'aide d'un raisonnement logique fondé sur un ensemble d'informations. Le diagnostic permet de confirmer, de compléter ou de modifier les hypothèses faites sur l'origine et la cause des défaillances, et de préciser les actions correctives ou opérations de maintenance nécessaires.

Viennent alors les ***actions correctives*** à réaliser qui sont l'ensemble des actions destinées à maintenir ou rétablir la pile dans un état dans lequel elle peut accomplir une fonction requise. Ces actions peuvent être réalisées de manière automatique, ou manuelle.
Nous parlerons de maintenance lorsque des actions nécessitent l'arrêt du stack et une intervention humaine. On parle alors de ***maintenance prévisionnelle***, ou ***préventive***, les actions à mener, suite au diagnostic d'un début de dégradation ou dans le cas d'une intervention régulière, pour éviter une dégradation plus importante.
La ***maintenance corrective*** ou l'***action corrective*** est l'ensemble des activités réalisées après la défaillance d'un bien, ou la dégradation de sa fonction, pour lui permettre d'accomplir une fonction requise, au moins provisoirement. La maintenance/action corrective comprend en particulier la localisation de la défaillance et son diagnostic, la remise en état avec ou sans modification, et le contrôle du bon fonctionnement.
Nous différencierons la maintenance corrective et les actions correctives par l'arrêt, ou non de la pile : les actions correctives peuvent avoir lieu sans interférer (ou peu) sur la mission de la pile, alors que la maintenance demande l'arrêt de la pile.

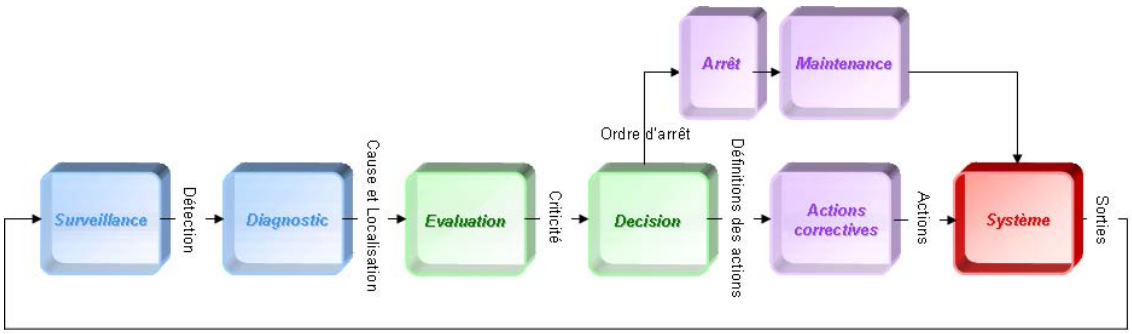


Figure 1-3 : Schéma général de surveillance et diagnostic

Dans le cas d'un système à pile à combustible, les actions correctives sont par exemple la modification des débits, de l'humidification des gaz, etc. pour assurer le bon fonctionnement de la pile.

1.2.3 Dégradations réversibles

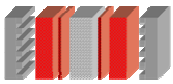
1.2.3.1 Engorgement et assèchement d'une pile à combustible

Une pile à combustible produit de l'eau lorsqu'elle délivre un courant. Trop d'eau va ralentir la diffusion des gaz et leur bonne répartition sur les couches de diffusion, l'eau consistant un

obstacle à cette diffusion : il est donc nécessaire d'évacuer l'eau pour garder les couches de diffusion sèches.
Cependant, chaque proton H^+ nécessite 1 à 3 molécules d'eau pour traverser la membrane (cf [29], [30]) : cette dernière doit donc être suffisamment hydratée pour assurer leur transport.
L'eau est aussi nécessaire dans la couche active pour permettre la réaction de dissociation de l'hydrogène H2 selon (1-1).

Il convient donc de gérer convenablement l'eau dans la pile, de façon à évacuer l'eau en excès, sous peine d'engorgement, tout en prévenant le manque d'eau qui conduirait à un assèchement. Ce problème de la gestion de l'eau est particulièrement important dans les piles PEM, où l'eau existe sous les phases liquide et vapeur.
Il est également possible de pallier en partie ces défauts d'engorgement/assèchement dès la phase de conception de la pile à combustible, par le choix de dessin des canaux, le choix des matériaux et des composants, etc.

- **Engorgement des électrodes (couches active et de diffusion).**



Causes (pouvant se combiner) : flux de gaz trop faibles pour évacuer l'eau, purges n'ayant pas eu lieu, température de fonctionnement trop faible, gaz réactifs trop humidifiés, perte du caractère hydrophobe (apporté par l'ajout de Téflon) de l'électrode…
Côté anodique, l'eau de cet engorgement apparaît principalement lorsque l'on fonctionne à anode bouchée, à cause de la rétrodiffusion de l'eau à travers la membrane, d'autant plus que celle sera fine.

Conséquences : les gaz réactifs peinent de plus en plus à diffuser jusqu'aux sites réactifs

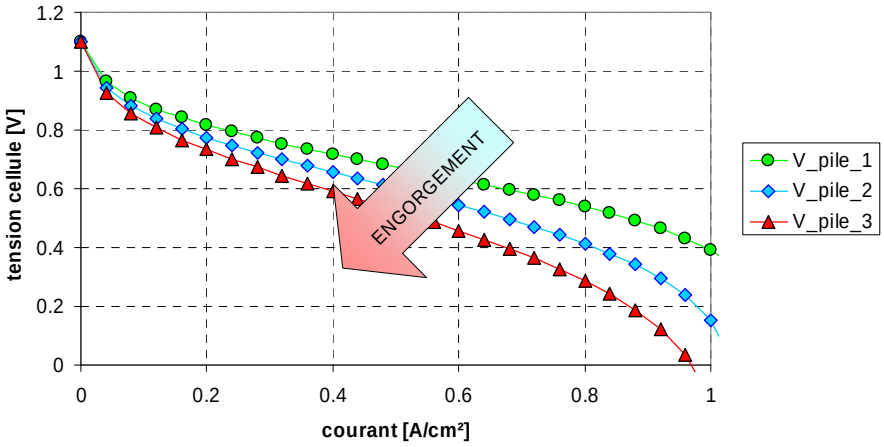
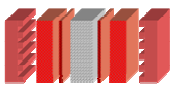


Figure 1-4 : Différentes courbes de polarisation au cours d'un engorgement (simulation)

- **Engorgement des canaux** (on parle aussi de « bouchons d'eau »)



Causes (pouvant se combiner) : engorgement des électrodes, flux de gaz trop faibles pour évacuer l'eau, purges n'ayant pas eu lieu, ou (plus problématique) un mauvais design de canaux, …

Conséquences : les gaz réactifs n'arrivent plus à diffuser jusqu'aux sites réactifs. Les cellules concernées ne peuvent alors plus fonctionner normalement par manque d'un réactif, mais des réactions d'oxydation/réduction parasites peuvent encore se produire (le courant reste imposé au sein d'un stack dont seules quelques cellules sont complètement engorgées), comme on peut le voir sur la Figure 1-5. Sans action, l'engorgement peut se propager tout au long d'un stack.

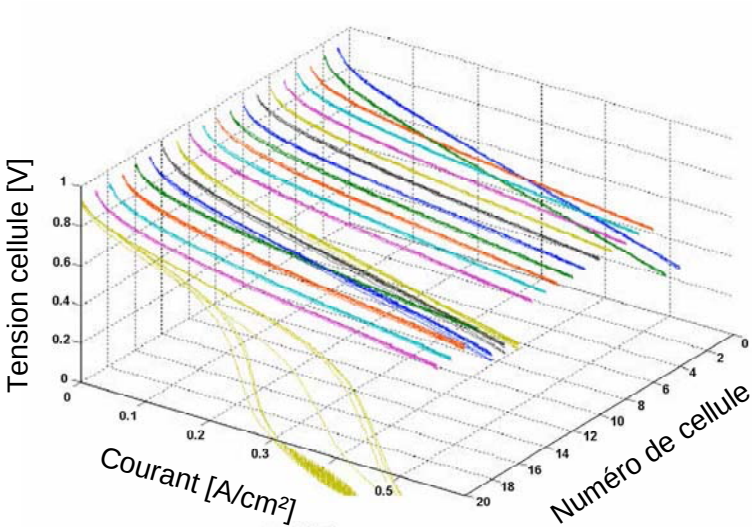
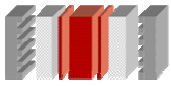


Figure 1-5 : Illustration d'une cellule de Stack engorgée
Essai réalisé sur stack Electrochem en 2001 au laboratoire LEEI (ancien nom du LAPLACE). Ce stack avait 20 cellules, de 50cm². La mesure a été faite pour 3 aller-retours en courant, et fonctionnait à environ 50°C et 2bara. On voit ici la cellule n°20 (sortie du stack au niveau fluidique) clairement en défaut. Sa tension devient même négative à cause du courant qui reste imposé par les autres cellules toujours génératrices.

- **Assèchement de la membrane et des couches catalytiques.**



L'effet contraire de l'engorgement est un assèchement de la pile.
Si l'assèchement est bénéfique pour les couches de diffusion, car il permet ainsi aux gaz de mieux se répartir, il l'est beaucoup moins pour la membrane et la couche active :
Avec moins d'eau, le transport des ions dans la membrane est plus difficile et entraîne donc plus de pertes : la résistance de la membrane augmente.
Dans la couche active, un assèchement serait aussi préjudiciable pour les phénomènes d'activation car le manque d'eau empêche donc d'avoir la totalité des sites réactifs disponibles. En effet ces phénomènes étant responsables de la dissociation des molécules de gaz en ions et électrons, il faut trois composants (point triple) : un conducteur de proton (milieu aqueux), un conducteur d'électron (le graphite en général) et un catalyseur.

Causes (pouvant se combiner) : flux de gaz trop forts, gaz réactifs pas assez humidifiés, température de fonctionnement trop élevée…

Conséquences : diminution de la conductivité protonique (augmentation des pertes de conduction électrique), rétractation de la membrane, diminution des points triples par manque d'eau, casse de la membrane…

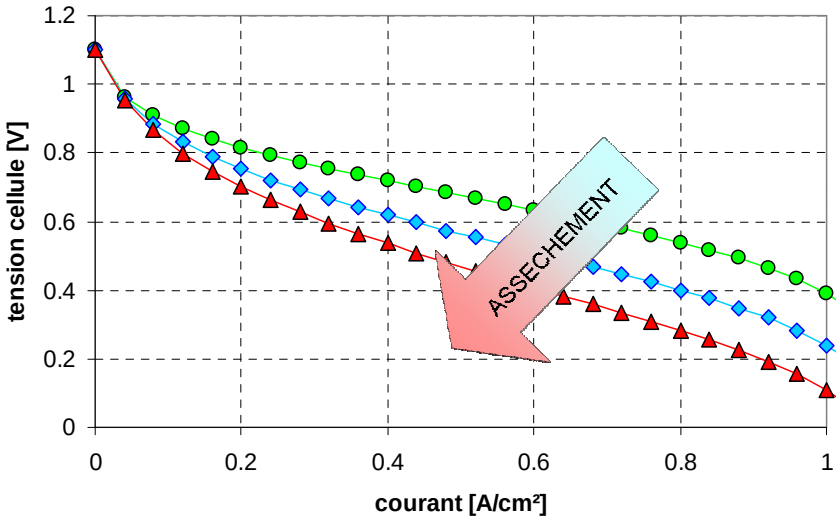


Figure 1-6 : Différentes courbes de polarisation au cours d'un assèchement (simulation)

- **Conséquences d'une mauvaise détection de défaillance**

L'assèchement et l'engorgement sont deux défaillances opposées. Ils se traduisent donc par une correction opposée : en cas d'engorgement, il faut assécher la pile, et en cas d'assèchement, il faut l'hydrater.
Cependant, pour un courant donné, leur conséquence est une baisse de la tension, et les palliatifs énoncés peuvent s'avérer des conditions aggravantes dans le cas d'un mauvais diagnostic d'assèchement / engorgement.

1.2.3.2 Dysfonctionnement de l'alimentation en gaz des électrodes

Une pile à combustible se comportant globalement comme une source de tension (une grande variation de courant impliquant une faible variation de tension), il convient de contrôler son courant. Lorsqu'un défaut apparaît, comme le courant est fixé, c'est la tension qui va diminuer.

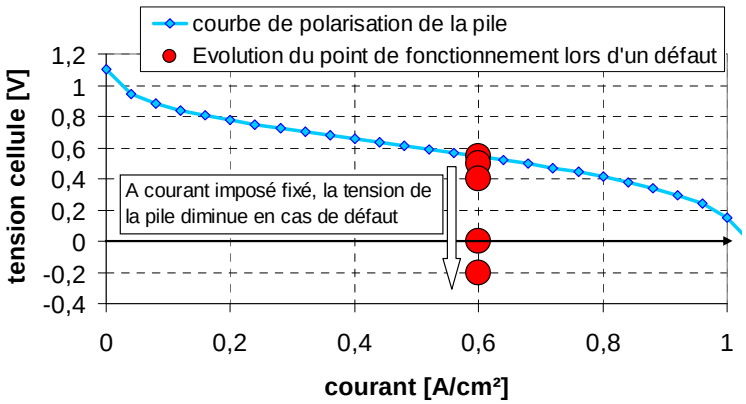


Figure 1-7 : Evolution de la tension du point de fonctionnement lors d'un défaut, à courant fixé
Si le courant reste imposé, soit par les autres cellules du stack, soit par une alimentation en série avec la pile, etc., un défaut va faire diminuer la tension de la pile. La tension d'une cellule peut devenir nulle ou même négative si aucune action correctrice n'est appliquée.

Pour comprendre la problématique d'un défaut d'alimentation en gaz, et les réactions qui peuvent se passer à chacune des électrodes, il est nécessaire d'expliciter leurs équations sur lesquelles nous reviendrons au chapitre 3 concernant la modélisation. Ces réactions sont régies par les lois de Butler-Volmer et peuvent s'illustrer par la figure suivante :

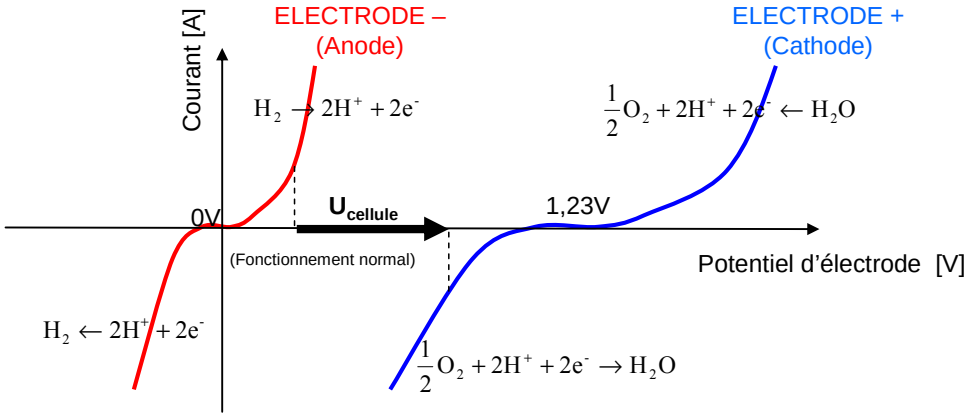


Figure 1-8 : Lois classiques de Butler-Volmer dans le cas d'une pile à combustible. Par convention, le courant anodique d'oxydation est noté dans le même sens que le courant qui traverse la pile. Le courant cathodique de réduction est noté dans le sens inverse. Le fonctionnement en pile à combustible correspond donc à un courant anodique positif et un courant cathodique négatif.

Dans les illustrations suivantes, nous parlerons d'une cellule en défaut, et dont le courant reste imposé. Ce cas de figure peut apparaître dans un stack, où les autres cellules continuent d'imposer le courant, ou alors sur une monocellule si celle-ci est en série avec une source de tension.
La charge sera donc représentée par une source imposant le courant.
Bien évidemment, si le défaut apparaît sur une monocellule connectée à une charge dissipative, ou si le défaut apparaît sur toutes les cellules d'un stack, la tension diminue jusqu'à s'annuler, annulant en même temps le courant.

Il est à noter que lorsque la pile est en fonctionnement, ces phénomènes de manque de gaz sont bien souvent minoritaires, et ils apparaissent généralement localement (ex : en sorties de gaz), ou dans des fonctionnements spéciaux comme le mode bouché avec purges par exemple (où il y a risque d'avoir accumulation de gaz non réactifs, donc appauvrissement des réactifs par endroits).
Cependant, ces phénomènes sont un réel problème lors de la mise en route ou lors de l'arrêt de la pile. Lors de l'arrêt par exemple, faut-il d'abord arrêter complètement le courant dans la pile, ou bien laisser un faible courant pendant un certain laps de temps pour consommer les réactifs ? faut-il inerter la pile ? inerter d'abord l'anode ou la cathode ? etc. Ces questions ne seront pas traitées dans ce manuscrit car peuvent faire l'objet d'un manuscrit à part entière. Nous nous contentons donc seulement d'énoncer les principaux mécanismes.

Enfin, ces phénomènes étant en général temporaires et locaux, plusieurs réactions différentes peuvent apparaître en différents endroits de la surface de la cellule. D'un point de vue pédagogique, nous les traiterons séparément.

- **Manque (*starvation*) d'oxygène à la cathode.**

Causes (pouvant se combiner) : engorgement de la cathode, défaut d'alimentation en gaz cathodique, inertage progressif de l'électrode…

Conséquences : recombinaison des protons en hydrogène côté cathodique. Fonctionnement en pompe à hydrogène. La tension aux bornes de la cellule est proche de 0. On fabrique de l'H_2 côté cathode et cela peut potentiellement être dangereux en cas de réalimentation de la cathode en O_2.

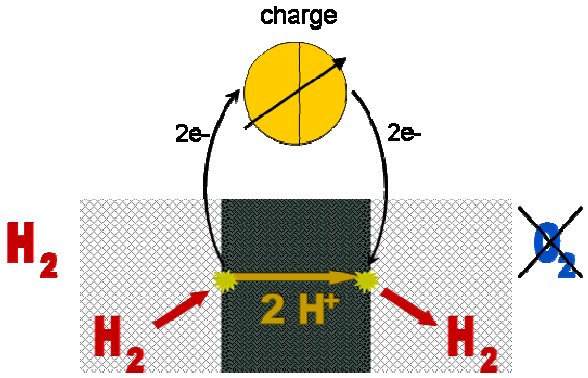


Figure 1-9 : Appauvrissement en O_2 à la cathode.
Le schéma est repris de [31]. Le courant restant imposé par la charge, ou par les autres cellules dans le cas d'un stack, les ions H^+ traversent la membrane, pour se recombiner en H_2 du côté cathode, faute d'O_2 .La cellule fonctionne alors en « pompe à hydrogène », fabriquant de l'H_2 côté cathode et cela peut potentiellement être dangereux lors de la réalimentation en O_2.

- **Manque (starvation) d'hydrogène à l'anode.**

Causes (pouvant se combiner) : engorgement de l'anode, défaut d'alimentation en gaz anodique, inertage progressif de l'électrode (avec les impuretés dans l'hydrogène, particulièrement en fonctionnement à anode bouchée) …

Conséquences : Risque de voir le potentiel anodique augmenter suffisamment pour oxyder une partie de l'eau présente à l'anode, y produisant alors de l'oxygène [31]. Côté cathode, l'oxygène est réduit. La pile se comporte alors comme une pompe à oxygène (de cathode vers anode) et à eau (d'anode vers cathode).

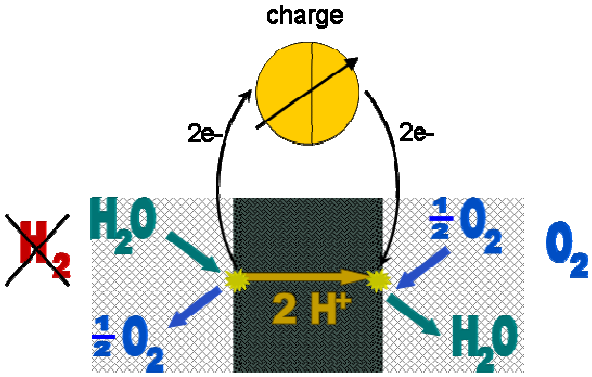


Figure 1-10 : Appauvrissement en H_2 à l'anode.
Le schéma est repris de [31]. La tension aux bornes de la cellule devient alors négative. Le risque est de consommer l'eau de la membrane si le phénomène perdure. La cellule fonctionne alors en « pompe à oxygène », fabriquant de l'O_2 côté anode et cela peut potentiellement être dangereux lors de la réalimentation en H_2.

Si le potentiel est localement trop élevé, il y a aussi risque de voir le carbone des sites Pt/C anodiques s'oxyder selon Knights et al. [55] :

$$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad E^0 = 0.207V \text{ vs ESH} \qquad (1\text{-}4)$$

Cette réaction de corrosion du carbone est en fait possible même lors du fonctionnement standard de la pile puisque son potentiel standard est de 0.207V. Cependant, selon [16], la cinétique est très lente et ne devient décelable qu'aux potentiels supérieurs à 0.9V, spécialement lorsque la température est élevée.

Selon Hao Tang et al. [32], dans un mode bouché + purges, il peut y avoir une accumulation de gaz non réactifs en sortie H2, donc un manque d'hydrogène à ce niveau qui pourrait créer des potentiels élevés, donc des réactions différentes au sein du stack, avec même un sens de transfert des protons qui pourrait être inversé (Figure 1-11).

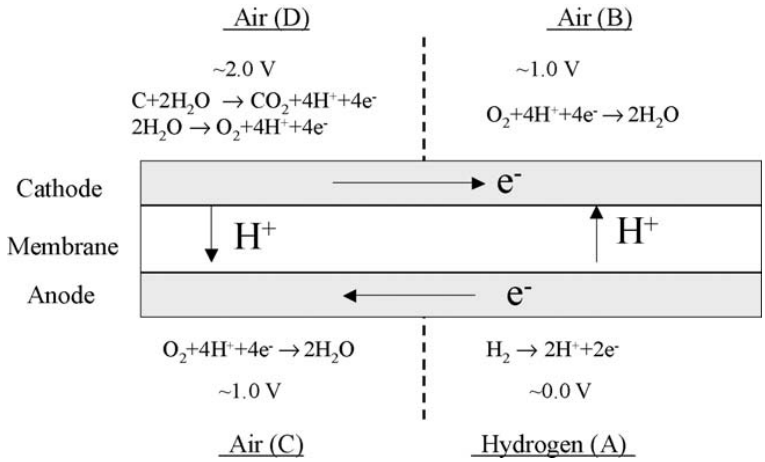


Figure 1-11 : Appauvrissement en H_2 à l'anode : disparité des réactions.
Schéma repris de l'article de Hao Tang et al. [32], où est présenté un fonctionnement en mode bouché + purges en H2 à l'anode : les réactions normales ont lieu à l'entrée H_2 du stack (A) et (B), mais en sorties on lieu des réactions parasites (C) et (D). Ces réactions sont possibles à cause du potentiel qui peut devenir beaucoup plus élevé en sortie du gaz.

En guise d'illustration, nous avons pu voir l'effet d'un appauvrissement en H_2 sur une monocellule pédagogique Paxitech à respiration. Dans le montage utilisé, une source de tension était mise en série avec la pile pour donner une tension suffisante à la charge active : c'est ce qui a permis de garder le courant et de rendre négative la tension de la pile. A la mise en route, les tuyaux d'alimentation en H_2 avaient été mal purgés et de l'air était mélangé à l'H_2 ; celui-ci n'étant pas consommé il s'est trouvé piégé à l'anode, empêchant l'H_2 de diffuser correctement (Figure 1-12).

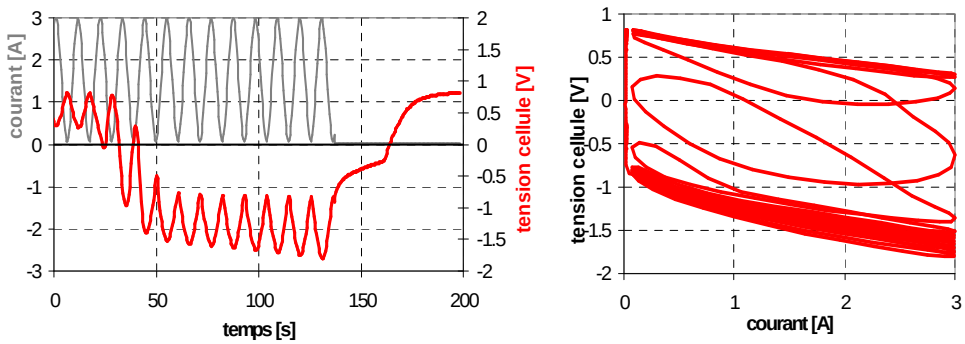


Figure 1-12 : exemple de manque d'hydrogène lorsqu'un courant est demandé.
La pile utilisée est une monocellule pédagogique Paxitech, à respiration. Le courant demandé était sinusoïdal, de 0 à 3A, à 90mHz. On voit très clairement la tension chuter jusqu'à -2.5V environ. A t=130s, le courant est remis à zéro, et la tension remonte. A t=160s, on ouvre la sortie de l'anode pour effectuer une purge : la tension regagne son niveau de potentiel à vide.

Il est probable qu'il y ait eu un phénomène de manque d'hydrogène à l'anode entraînant une réaction de manque (Figure 1-10), puis une électrolyse de l'eau (Figure 1-13) lorsque le potentiel de la cellule a dépassé la tension d'électrolyse. Cette électrolyse consomme donc l'eau se trouvant à l'anode, y produisant de l'oxygène et de l'hydrogène à la cathode, hydrogène réagissant immédiatement avec l'oxygène de l'air.

- **Manque (starvation) d'hydrogène à l'anode ET d'oxygène à la cathode.**

Causes (pouvant se combiner) : défaut d'alimentation en gaz réactifs, inertage intempestif sans coupure de la charge, gaz mal réparti donc manque local de gaz …

Conséquences : si un courant reste demandé par la charge, les protons traversent toujours la membrane. L'eau s'oxyde à l'anode pour former du dioxygène, et les ions H^+ se recombinent à la cathode pour former du dihydrogène. Le risque sera très élevé si on vient à réalimenter le stack avec ses réactifs normaux. De plus, la tension aux bornes de la cellule devient fortement négative, d'où un risque de consommer l'eau de la membrane.

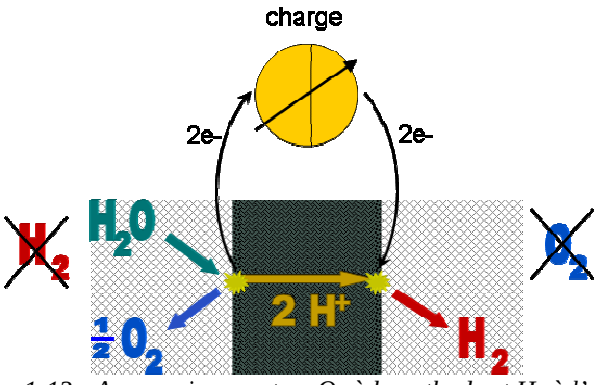
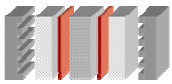


Figure 1-13 : Appauvrissement en O_2 à la cathode et H_2 à l'anode
Le schéma est repris de [31]. La tension est négative et il y a production d'H_2 à la cathode et O_2 à l'anode, tout en consommant l'eau de la pile : cette réaction est équivalente à une électrolyse de l'eau, produisant de l'H2 côté O2 et de l'O2 côté H2.

1.2.4 Dégradations irréversibles

Nous ne nous intéresserons ici qu'à celles qui touchent l'EME. Elles sont malheureusement très nombreuses. Les plus connues car les plus classiques et fréquentes sont : la corrosion du carbone support du catalyseur, la dissolution du platine et enfin les dégradations de la membrane.

1.2.4.1 Corrosion du carbone support du catalyseur



La corrosion du carbone a souvent lieu à la cathode selon la réaction (1-5):

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad (1\text{-}5)$$

Dans certains cas, elle peut aussi avoir lieu à l'anode et obéir à la loi (1-6):

$$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad (1\text{-}6)$$

C'est une réaction parasite inévitable qui existe malheureusement tout au long de la vie d'une pile à combustible. Lorsque le carbone, support du catalyseur, est détruit, cette partie de la pile à combustible n'est plus active. Le Pt métallique peut alors migrer dans la membrane l'empoisonnant progressivement et/ou dans la couche de diffusion.

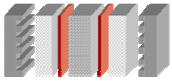
Cette réaction se produit principalement aux potentiels élevés (Wensheng He et al. [55], Ekström [16]). Elle conduit à une perte en masse de carbone. Dans [37], des essais d'endurance ont montré une perte en masse jusqu'à 15% sous 0.95V (tension en circuit ouvert) et jusqu'à 5% sous 0.75V. C'est alors le carbone côté anodique qui est consommé. Ce phénomène est a priori limité et est plutôt favorisé à la cathode.

Cette réaction est accélérée côté anodique en absence (starvation) prolongé d'hydrogène (cf. Figure 1-10).

Toujours dans [37], il est fait état que cette réaction parasite se produit particulièrement lors des transitoires de marche et d'arrêt de la pile à combustible. Ainsi, lors des phases d'arrêt, il a été constaté des tensions aux bornes de la pile à combustible supérieures à 1.2V et même jusqu'à 1.6V témoignant de l'activité forte de cette réaction parasite côté cathodique cette fois-ci. La charge étant déconnectée, les échanges d'électrons se font via des courts-circuits internes.

Dans [37], est soulignée la nécessité de mettre au point des supports de catalyseur plus stable. Le carbone graphitisé est a priori un candidat.

1.2.4.2 Dissolution et migration du catalyseur platine



La dissolution (en ions) du platine par oxydation est un sérieux problème à résoudre. Il existe plusieurs mécanismes réactionnels de dissolution, comportant une ou plusieurs étapes d'oxydation-réduction en passant par des oxydes de platine PtOH ou PtO_2, dont Mitsushima et al. [38] proposent la réaction (1-7) :

$$\begin{aligned} &1\text{e étape}: \ Pt + 2H_2O \quad \rightarrow PtO_2 + 4H^+ + 4e^- \\ &2\text{e étape}: PtO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow Pt^{2+} + 2H_2O \end{aligned} \qquad (1\text{-}7)$$

Cela se traduit concrètement par une perte irréversible de surface active et donc de puissance délivrable par la pile à combustible.

Plusieurs publications récentes ont tenté de mettre en évidence les conditions de cette dissolution. Elles procèdent en général par un cyclage en tension (voltammétrie cycliques : cf 1.3.6).

Par exemple, Yasuda et al. [39] montrent que la diminution de la surface active dépend non seulement du nombre de cycles, mais aussi de la valeur haute en tension balayée. Une partie des ions de platine formés se redépose sur d'autres particules de platine conduisant au grossissement de ces dernières (agrégats métalliques). Ces agrégats peuvent alors diffuser hors de l'électrode à travers la membrane polymère. La quantité de platine qui se dépose dans la membrane augmente significativement quand la valeur haute en tension balayée est comprise entre 1V et 1.2V vs ERH (ERH = électrode réelle à hydrogène). Si cette valeur haute de tension est en dessous de 0.8V vs ERH, aucun dépôt de platine n'est constaté dans la membrane. De plus, la valeur basse de tension balayée n'affecte pas la quantité de platine déposée dans la membrane : ainsi un balayage de 0.65V à 1.2V vs ERH et un balayage de 0.1 à 1.2V vs ERH donnent les mêmes résultats. X. Wang et al. [41] retrouvent des résultats similaires.

D'après Wu Bi et al. [40], un rôle fondamental est donné à l'hydrogène et à l'oxygène qui traversent la membrane par crossover à la fois dans la répartition du platine au sein de la membrane et sur la forme qu'il prend, à savoir métallique. Celle-ci serait directement liée à la combustion catalytique entre H2 et O2 au sein de la membrane et dépendrait des concentrations en gaz de chaque côté de la membrane. Sous ces conditions, le platine se dépose sous forme d'une bande au sein de la membrane. De ce fait, l'épaisseur de la membrane est un paramètre très influent puisque conditionnant les phénomènes de cross-over. Dans cet article, il apparaît que 13% du platine initialement présent à la cathode a été transporté dans la membrane au bout de 3000 cycles.

Le deuxième processus de perte du catalyseur est la migration : les atomes de platine se détachent « mécaniquement » de leur support. Cette migration est notamment favorisée en cas de corrosion de son support en carbone comme expliqué en 1.2.4.1. Le platine va alors migrer dans la membrane ou alors sera expulsé de la pile avec l'évacuation de l'eau liquide.

D'après Borup et al. [42], les problèmes de détachement du platine sont majoritaires à la cathode.

Les alliages de platine améliorent a priori la stabilité du catalyseur et limite sa dissolution.
Plus récemment [6], des chercheurs du Brookhaven National Laboratory ont proposé une technique qui permet de résoudre en partie ce problème, en déposant sur le platine, par un processus électrochimique, des agrégats d'or qui stabilisent le catalyseur. L'équipe a par exemple observé que la surface du platine demeure quasi inchangée après avoir été soumise à plus de 30.000 cycles d'oxydo-réduction dans une gamme de potentiels allant de 0.6 à 1.1

Volts. Les agrégats d'or apparaitraient donc comme un excellent moyen de protection contre la dissolution anodique du platine.

Pour terminer cette partie, au cours de la réunion plénière GDR PACTE [43], ont été présentés les résultats d'un vieillissement accéléré en circuit ouvert mené sur une cellule de 5cm2 dans des conditions très contraignantes : 80°C, 100%HR, H2/02, 20mL/min/gaz. Le potentiel initialement égal à 0.9V a chuté (de façon irréversible) à 0.8V au bout de 200h. Il a été montré que ce sont les actions combinées de la corrosion du carbone supportant le platine et la dissolution du platine qui sont responsables de ces chutes de performance. Il a également été mis en évidence que du platine métallique et ionique avait diffusé dans la membrane et les couches de diffusion.

1.2.4.3 Dégradations de la membrane

Les dégradations d'une membrane sont de deux types : mécanique et chimique.

Les dégradations mécaniques peuvent résulter de nombreux facteurs : thermique, cycles assèchement/hydratation, ΔP transitoires importants …
Des points chauds peuvent notamment apparaître à la suite de la réaction directe entre l'hydrogène et l'oxygène (à cause du crossover, d'un manque d'oxygène à l'anode, etc…). Il est confirmé dans l'article de Cheng Chen et al. [44] que ces points chauds peuvent conduire à des petits trous (« pinholes ») qui peuvent compromettre la sécurité.
De même, lors d'un assèchement trop prolongé d'une membrane, il est possible d'aboutir à une dégradation irréversible si l'eau propre au polymère a été emportée.

Les dégradations chimiques se traduisent quant à elles par une apparition de radicaux libres (RH) diminuant la quantité de matière utile. Les origines sont diverses : attaques par des radicaux agressifs de peroxyde d'hydrogène (conséquence du crossover de l'hydrogène à travers la membrane ; en effet, la réaction directe entre l'hydrogène et l'oxygène à la cathode peut produire du peroxyde d'hydrogène), polluants comme le Pt métallique, les ions Pt (qui peuvent précipiter au sein de la membrane), métal des plaques terminales (cf article de Pozio et al. [45]), …

Le plus gros défi pour la membrane reste sa tenue mécanique.

Une cause irréversible est la rupture d'une membrane, appelée aussi « claquage », dû par exemple à une forte différence de pression entre l'anode et la cathode (Figure 1-14).

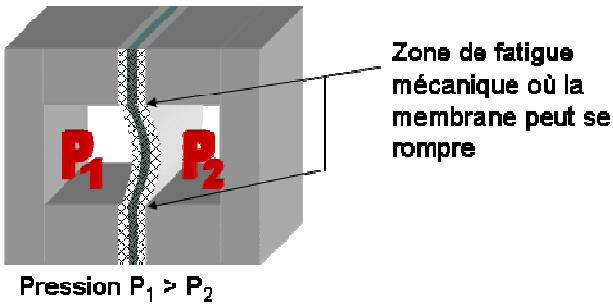


Figure 1-14 : Illustration de la cause d'une rupture de membrane, suite à une différence de pression trop grande Si la pression P_1 est trop supérieure à la pression P_2, la membrane et les couches de diffusion vont subir une fatigue mécanique aux angles des canaux. Cette zone de fatigue peut accélérer le vieillissement.

Kundu et al. [27], ont ainsi étudié les propriétés mécaniques des membranes Nafion™, en fonction de paramètres comme la température ou l'hydratation.
Les solutions à ce problème peuvent être :

- D'un point de vue système : contrôler les pressions anodique et cathodique pour assurer une différence de pression admissible par la pile
- A la conception : prévoir des canaux peu larges et profonds.
- A la conception : utiliser des GDL dures (métalliques par exemple). La dureté de ces plaques les rend peu sensibles aux différences de pression, mais ne permet pas de se dilater avec la membrane. Le contact membrane-GDL peut se perdre et entraîner la formation d'un film d'eau entre l'AL et la GDL. Les GDL souples se dilatant avec la membrane n'ont pas ce problème.

Une dégradation lente de la membrane, par exemple, diminue sa capacité à transporter les ions (qui sont en milieu aqueux), ayant pour conséquence une augmentation de la résistance électrique de la pile (donc augmentation des pertes).

Une membrane sèche voit sa résistance ionique augmenter, ce qui accroît les pertes en tension de la pile.
Dans le cas d'un stockage, ou d'une période de non utilisation de plusieurs semaines ou plusieurs mois, la membrane risque de trop s'assécher jusqu'à devenir presque cassante si de bonnes conditions d'humidification ne sont pas assurées.

1.2.5 Les empoisonnements

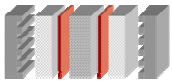
Les poisons du combustible proviennent de résidus de fabrication de l'hydrogène. Ceux de l'oxydant de la pollution atmosphérique.
Le tableau suivant s'appuie en partie sur les résultats présentés par les équipes CNRS du GDR « PACTE » lors de la réunion annuelle (du 30/09 au 2/10/08 – Grenoble).

Tableau 1-1 : liste des principaux polluants

	Polluant	Impacte	Réversibilité en fonctionnement	Régénération possible
Combustible	CO	sites catalytiques	Oui (si inférieur à qq ppm)	oui
	H2S	sites catalytiques	non	non
Oxydant				
	SO2	sites catalytiques + couche de diffusion	non	non
	NOx	sites catalytiques	non	partiel

Ces polluants et impuretés agissent en général sur les catalyseurs. Cette adsorption peut être réversible ou non, et se traduit par une baisse du nombre de sites actifs, donc une baisse de la cinétique de transfert de charge.
Xuan Cheng et al. [45], ont réalisé une étude récapitulative des principaux contaminants.

1.2.5.1 Monoxyde de carbone CO



Le monoxyde de carbone peut se retrouver dans le combustible, puisque l'hydrogène est produit actuellement principalement à partir de méthane, par vapo-reformage.
A l'état de traces dans l'hydrogène acheté, la proportion peut être bien plus importante dans le cas d'une application embarquée où l'hydrogène serait produit par un reformeur à partir d'essence.

On peut aussi retrouver du CO dans l'air, arrivant donc à la cathode. Cependant, le CO peut réagir avec l'oxygène pour former du CO2, qui est un gaz non réactif dans la pile. La présence de CO dans l'air, et donc à la cathode, est donc moins problématique.

Dans une pile à combustible, le mécanisme réactionnel du CO est en concurrence avec celui de l'hydrogène pour réagir sur les sites de platine. Le CO forme un complexe fixé à ce dernier (1-8) et rend donc le platine inefficace, ce qui a pour effet de diminuer la surface active de la pile.

$$CO + Pt \rightarrow PtCO \qquad (1\text{-}8)$$

Plusieurs méthodes pour éviter ou atténuer ce problème peuvent être envisagées :

A la conception, de nombreuses études ([7],[23]) ont montré que l'ajout de ruthénium Ru permet d'augmenter la tolérance au CO. En effet, le CO a plus d'affinité avec le ruthénium qu'avec le platine.

Lors du fonctionnement, on peut travailler à haute température pour augmenter la tolérance au CO [8], [24], Figure 1-15. Cependant, cette température de fonctionnement reste limitée par la température tolérée par la membrane. C'est pour cette raison que les piles « hautes températures », de type SOFC par exemple, sont tolérantes au CO.

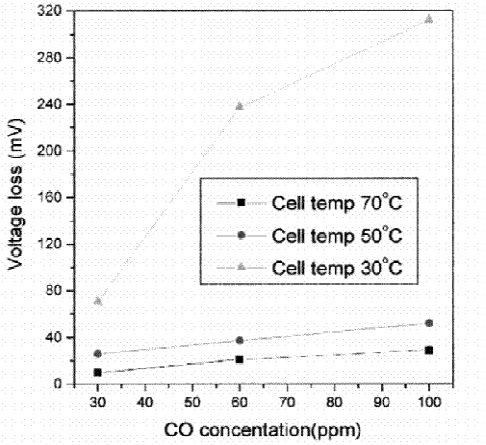


Figure 1-15 : Tolérance au CO en fonction de la température pour une pile à combustible, à I = 300mA/cm2 Schéma provenant de l'article de JD Kim [24]. Une montée en température montre clairement une tolérance plus élevée au CO.

Une deuxième solution est d'utiliser la technique dite d' « air bleed », qui consiste à ajouter un peu d'oxygène à l'hydrogène pour oxyder le CO en CO_2. Cette technique nécessite cependant d'avoir une couche de diffusion comportant des catalyseurs (mais pas forcément du platine). D'après Rohland et al. [25], cette technique pourrait grandement augmenter la tolérance des piles au CO : au lieu d'une tolérance classique d'un maximum de quelques dizaines de ppm de CO, ils obtiennent des résultats quasi identiques avec 1000 ppm CO et 5% d'« air bleed » à 80°C, en utilisant des catalyseurs Fe_2O_3-Au répartis dans les couches de diffusion anodiques.
L' « air bleed » peut donc être une solution avantageuse dans toutes les applications où l'épuration des gaz est difficile, comme par exemple les systèmes embarqués utilisant le reformage d'hydrocarbures.

En dernier recours, si une pile a été empoisonnée au CO, et ne peut plus remplir sa mission, une des solutions est d'arrêter le service de la pile, et d'alimenter l'anode en oxygène. Le complexe Pt-CO libère ainsi le CO qui réagit avec l'oxygène pour former du CO_2.

C'est aussi pour cette raison que le CO est beaucoup moins critique lorsqu'il est contenu dans l'air ou l'oxygène : même s'il se fixe sur un atome de platine de la cathode, il se détache naturellement, d'où des catalyseurs Pt-Ru à l'anode seulement.

1.2.5.2 Oxydes d'azote NO et NO_2

Le monoxyde d'azote NO et le dioxyde d'azote NO_2, regroupés aussi communément sous le terme de NOx, sont les principaux gaz polluant que l'on peut retrouver dans le cas d'une application embarquée, fonctionnant en air. Ils sont présents dans l'air sec à hauteur d'environ 5ppmv[1] (ou 0,0005%).
Selon Mohtadi et al. [26], le NO_2 présent dans l'air n'agirait pas sur les catalyseurs, mais sur les propriétés ioniques. En effet, le NO_2 réagit avec les ions H^+ pour former du NH_4^+. Les performances de la pile se voient donc diminuées, les ions H^+ ayant plus de mal à traverser la membrane et à la couche active.

[1] ppmv = parties par million volumique



Les performances peuvent être rapidement regagnées lors de l'arrêt de la contamination, en utilisant un air exempt d'oxydes d'azote.

1.2.6 Conclusion

Il est donc nécessaire de surveiller la pile, spécialement en vue de détecter les défauts rapides, de les diagnostiquer correctement et d'agir.

Le diagnostic de dégradation lente ou de défauts irréversibles permet de prévoir une maintenance plus lourde, et même, si le défaut est récurent sur plusieurs piles, d'intégrer dès la conception du stack un palliatif à ce défaut.

Dans notre étude, nous avons considéré des défaillances comme peu probables lors du fonctionnement, notamment tous les phénomènes de manque (starvation) en H2 et/ou O2.
Ces phénomènes de manques restent une question à part entière lors des phases de démarrage et d'arrêt de la pile, influant sur la stratégie d'alimentation en gaz réactifs et d'inertage : lorsque la pile est inertée, commencer par l'alimentation en oxygène ou hydrogène ? même question lors de l'arrêt et l'inertage, car il est impossible que les deux gaz diffusent simultanément sur toute la surface.
Nous ne nous sommes pas intéressés non plus aux phénomènes d'empoisonnement, pour accentuer l'étude sur les méthodes de diagnostic, illustrées par l'analyse d'un vieillissement, et d'essais d'assèchements et d'engorgements, a priori beaucoup plus courants.

Après avoir pris connaissance de ces défauts, il faut savoir comment les détecter et les diagnostiquer en pratique : c'est le sujet de la partie suivante, consacrée aux méthodes de diagnostic.

1.3 Etat de l'art des méthodes de diagnostic

1.3.1 Introduction

Après avoir énuméré une liste (non exhaustive) de défaillances possibles sur une pile à combustible, il est nécessaire de pouvoir les détecter et les diagnostiquer.
Dans cette partie seront donc exposées les principales méthodes de mesure et de diagnostic des piles à combustible.
Ces méthodes ne sont d'ailleurs pas spécifiques aux piles à combustible, mais on les retrouve dans de nombreux domaines : caractérisations de composants électrochimiques, de dipôles électriques, etc.

1.3.2 Courbe de polarisation

1.3.2.1 Principe

La courbe de polarisation est la courbe caractéristique d'une pile à combustible. Elle est aussi appelée « courbe tension-courant » ou « courbe V(I) » car elle représente les performances électriques d'une pile, généralement tracées dans le plan tension-courant.
La séparation des contributions anode et cathode étant très difficile, voire impossible sur une pile qui n'a pas été conçue en vue de ce type de mesures, celles-ci sont celles du courant global ainsi que de la tension de la pile (cette tension pouvant aussi être la tension de chaque cellule d'un stack). En électrochimie, cette courbe est aussi appelée « courbe de polarisation mixte », du fait de la non séparation des électrodes.
La méthodologie expérimentale, de façon traditionnelle, consiste à relever chaque point « à la main », en attendant que la stabilisation se fasse pour chaque point.
Sur une pile à combustible, on se place souvent à un certain courant, puis on relève la tension. L'inverse (fixer la tension et relever le courant) est bien sûr possible.
On obtient deux vecteurs de points, tension et courant, pour une température, une pression et des débits donnés.

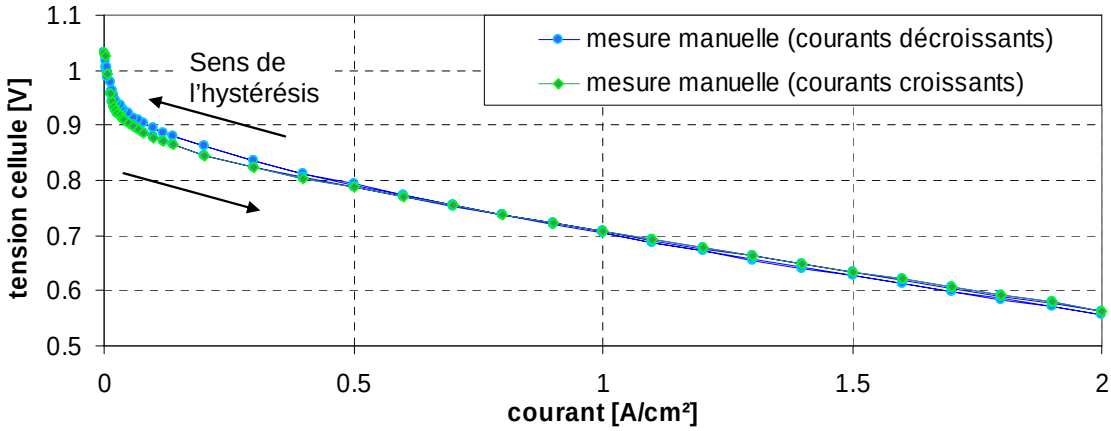


Figure 1-16 : Relevé point à point de la courbe de polarisation
Monocellule H_2/O_2
On remarque que les valeurs obtenues dépendent du point précédent (donc du sens de variation du courant).

Cette méthode a cependant quelques inconvénients. Le premier est que les valeurs trouvées sont dépendantes de l'opérateur : comme il n'existe pas de règles précises pour le relevé de chaque point, voici les principales questions qui reviennent systématiquement :

- Combien de temps consacrer à chaque point ? Certains restent 5 min, d'autres 15 min, ou même quelques heures !
- Combien de points relevés ? La plupart des essais comportent une dizaine de points.
- Le relevé des points doit-il se faire dans le sens croissant ou décroissant du courant? Comme on peut le voir sur la Figure 1-16, les points ne sont pas exactement les mêmes suivant le sens choisi. Certains garderont soit l'une soit l'autre, d'autres feront la moyenne des deux courbes..

Notons que cette méthode peut être automatisée en programmant par exemple un courant en escalier.

1.3.2.2 Tracé dynamique des courbes tension-courant

Le laboratoire LAPLACE (anciennement LEEI), a quasiment toujours opéré des relevés automatiques, par balayage fort courant [13].
La méthodologie consiste à piloter la charge active de manière à obtenir un courant, en général sinusoïdal, de très faible fréquence (<1Hz), allant de 0A au courant maximum.
Les données récupérées sont le temps, le courant et la tension (avec, au besoin, la température, les pressions, les débits, etc.).

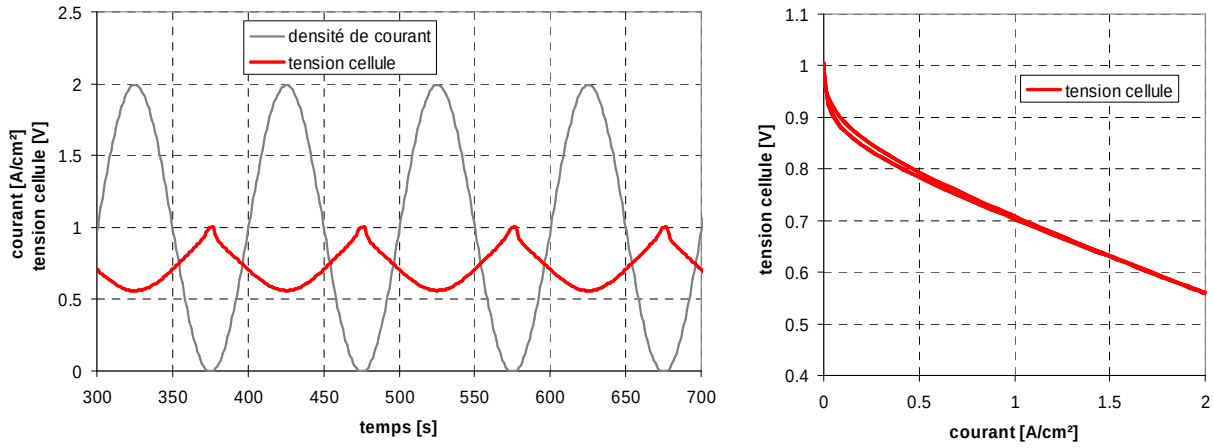


Figure 1-17 : Méthodologie du tracé dynamique des courbes tension courant
Monocellule alimentée en H_2/O_2. Le courant est imposé sinusoïdal de 0A au courant max (ici 2A/cm²), à faible fréquence (ici : 10mHz, soit 100s par période). On enregistre alors la réponse en tension de la pile. Les trois vecteurs de points obtenus sont le temps, le courant, et la tension. Le régime quasi-statique est considéré comme atteint lorsque la tension devient rigoureusement périodique.

La réponse de la pile met un certain temps à se stabiliser à la même hystérésis (dans le plan courant-tension). Nous considérons le régime transitoire passé lorsque la réponse en tension de la pile est devenue périodique.

Par rapport au relevé point à point, cette méthode permet une reproductibilité assez aisée des essais et est beaucoup moins dépendante de l'utilisateur. Elle permet également d'obtenir un très grand nombre de points.

Des questions persistent néanmoins avec cette méthode originale : quel choix de fréquence de balayage pour pouvoir considérer que l'on est proche du régime quasi-statique ? Comment régler les débits de gaz ? Débits variables ou fixes ?

1.3.2.3 Comparaisons et considérations entre le tracé dynamique et le relevé point à point des courbes tension-courant

Une différence notable entre le relevé point à point et le tracé dynamique est le temps consacré à chaque valeur de courant. Dans le cas du relevé point à point, on reste un certain temps à une valeur donnée de courant pour chaque point. Dans le cas du tracé dynamique, le courant ne fait qu'évoluer par principe.
Cependant, les basses fréquences utilisées pour le tracé dynamique tendent à rapprocher les résultats des deux types de relevés.

Comme illustré sur la Figure 1-18, nous avons réalisé une mesure par balayage et son relevé point à point. Nous avons donc comparé un relevé par balayage en courant à 10mHz et les points relevés à la main (environ 30 min pour faire un aller-retour).
La pression a été régulée automatiquement à 2bara et les flux H_2 et O_2 ont été fixés pour satisfaire le courant max. Les conditions de pression et de flux ont été les mêmes pour les essais de relevé manuel ou de relevé par balayage en courant.
Lors de l'essai de mesure manuelle, chaque point a été relevé en faisant varier le courant, puis en attendant un temps de stabilisation.

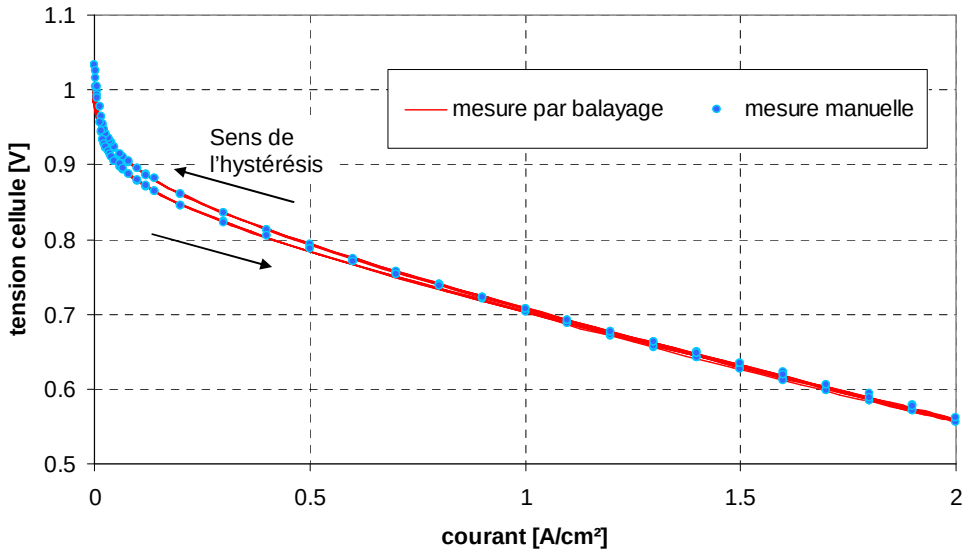


Figure 1-18 : Comparaison des courbes VI d'un relevé point à point « à la main » et celui obtenu par balayage Monocellule alimentée en H_2/O_2, fonctionnant à 2bara, 70°C. La courbe « point à point » a été réalisée en environ 30 minutes pour faire un aller-retour complet. Le balayage a été fait avec un courant sinusoïdal à 10mHz, soit 1'40" pour faire un aller-retour, le régime reproductible a été atteint en environ 5 périodes. Les relevés traditionnels sont confondus, aussi bien dans le sens « courant croissant » que « courant décroissant ». Les conditions de température, pression, flux, ont été prises identiques dans les deux essais

La méthode du balayage, outre le nombre de points bien plus important et les conditions expérimentales clairement définies, offre donc une caractérisation de la pile bien plus rapide que le relevé point à point.

On peut cependant noter quelques différences si l'on modifie les conditions expérimentales : dans un relevé point à point, les conditions opératoires sont souvent réajustées pour rester dans les conditions optimales. Dans le cas d'un balayage, il est possible de voir les flux,



pression et température, varier autour de leur valeur de consigne, de façon à ce que la variation soit reproductible périodiquement, suite aux variations induites par le sinus en courant.

1.3.2.4 Conclusion sur les courbes de polarisation

Le relevé « dynamique », par balayage en courant de forte amplitude, à faibles fréquences, permet d'obtenir de très bons résultats, avec plus d'informations que le relevé point à point : les informations temps, courant et tension sont ainsi récupérées, en nombre bien plus important que le relevé traditionnel.
Ce grand nombre de points nous permettra l'élaboration de nouvelles méthodes d'exploitation des données, exposées au chapitre 3 (3.4.4), avec notamment la possibilité de calculer des dérivées temporelles des courbes I(t) et V(t).

1.3.3 Spectroscopie d'impédance

1.3.3.1 Principe

La spectroscopie d'impédance a été développée pour pouvoir caractériser des systèmes plus ou moins complexes, autour d'un point de fonctionnement, où on peut considérer que les variations imposées impliquent une variation linéaire de la réponse.

En pratique, le principe est d'envoyer un signal, le plus souvent sinusoïdal, et de le comparer au signal de sortie. La différence des amplitudes et le déphasage des signaux entrée et sortie, permettent de déduire la valeur de l'impédance à cette fréquence. L'utilisation d'une seule fréquence dans le signal envoyé s'appelle aussi « spectroscopie monochromatique ».
En réalisant des mesures à d'autres fréquences, on obtient alors le spectre d'impédance de l'objet étudié, c'est-à-dire l'impédance complexe du système en fonction de la fréquence. Dans un cas général, cela s'appelle la fonction de transfert du système.

Dans le cas des composants électrochimiques, le signal commandé est le courant (respectivement la tension), et le signal reçu est la tension (respectivement le courant).

Le tracé de l'impédance complexe se fait généralement dans le plan de Bode (module et argument en fonction de la fréquence), ou dans le plan de Nyquist (partie imaginaire en fonction de la partie réelle).

1.3.3.2 Hypothèses de la spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance suppose que le système reste stable durant la mesure. Dans le cas d'une pile à combustible, cela sous-entend que tous les paramètres restent constants : températures, pressions, flux, tensions moyennes.

De plus, la réponse doit être dans un domaine linéaire. La linéarité d'un système peut se voir de plusieurs façons :

- Dans le plan courant-tension, le tracé quasi-statique de la tension par rapport au courant doit être un segment, et non une courbure, pour l'amplitude de courant désirée (cf Figure 1-19)
- Si le signal d'entrée (le courant) est un sinus pur, le signal de sortie (la tension) doit être aussi un sinus. Toutes les autres harmoniques doivent être nulles (1-9):

$$I(t) = I_1 \sin(\omega t)$$
$$V(t) = V_1 \sin(\omega t + \theta_1) + V_2 \sin(2\omega t + \theta_2) + V_3 \sin(3\omega t + \theta_3) + \ldots \quad (1\text{-}9)$$

condition de linéarité : $V_2=0$, $V_3=0$, …

- Cela revient aussi à calculer le taux de distorsion harmonique de la tension (cf (1-15)) et de s'assurer que celui-ci est nul.

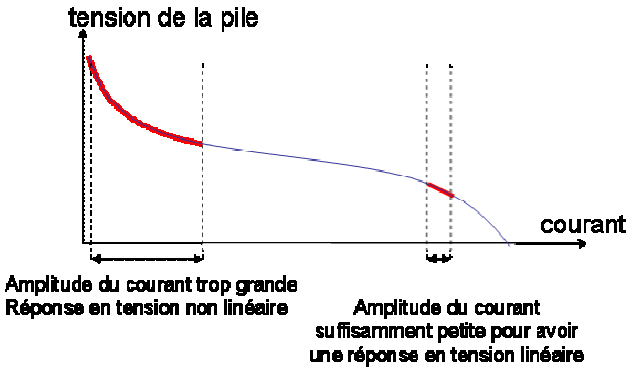


Figure 1-19 : Illustration du problème de linéarité pour la spectroscopie d'impédance.
Il convient d'adapter l'amplitude du courant demandé pour avoir une réponse linéaire en tension.

Dans le cas d'une pile à combustible, la réponse en tension est non linéaire en fonction du courant. Tant que la courbure de la tension à fort courant n'est pas atteinte, on veillera donc à régler l'amplitude du courant à quelques pourcents de la composante continue de ce dernier. Dans ces conditions, on peut approximer la réponse de la pile à une réponse linéaire.

1.3.3.3 Exemple de spectroscopie d'impédance

L'impédance d'une pile à combustible est souvent représentée dans le plan de Nyquist. Une spectroscopie d'impédance typique est représentée sur la Figure 1-20.

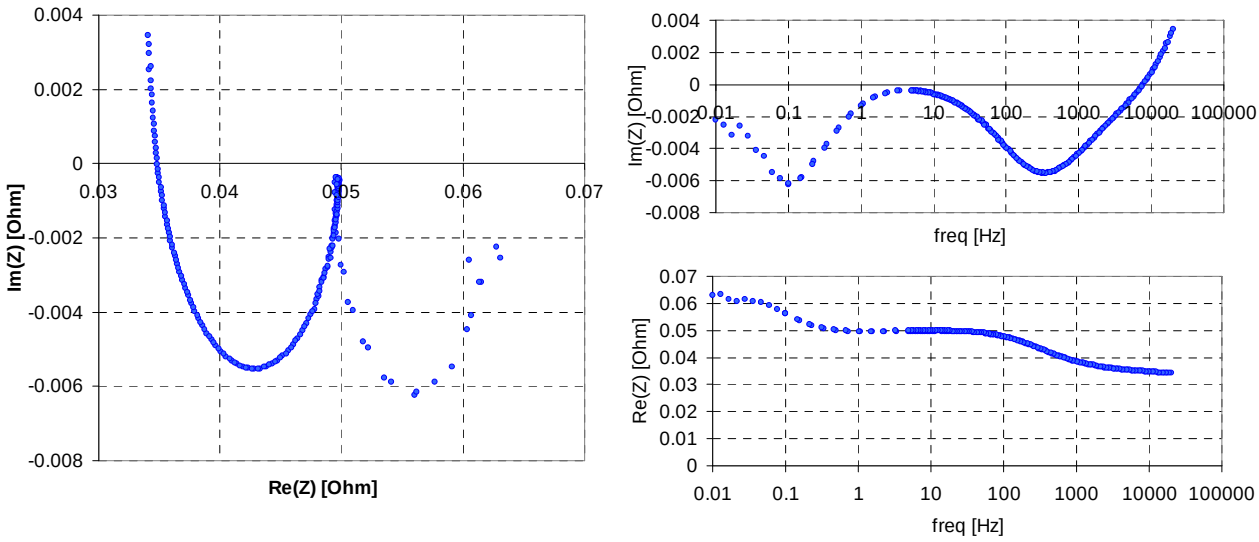


Figure 1-20 : Spectroscopie d'impédance typique
Stack H2/O2, 10 cellules, 100 cm², à 70°C, 2bara

Selon les modélisations, on retrouvera typiquement la valeur de la résistance électrique au niveau de la coupure de l'axe des réels (partie imaginaire nulle).
Pour les fréquences supérieures à cette coupure, la partie réelle reste quasiment constante : l'impédance de la pile peut être assimilée à un dipôle RL.
Le premier arc de cercle, correspondant dans notre exemple à une partie réelle comprise entre 0.035Ω @8kHz et 0.05Ω @5Hz correspond typiquement à des phénomènes d'activation, auxquels peuvent se mêler des phénomènes de diffusion rapide.
Le deuxième arc de cercle, pour des parties réelles >0.05 Ω, et des fréquences <5Hz correspond typiquement à des phénomènes de diffusion lente dans les couches de diffusion, voire dans les canaux de distribution de gaz.

1.3.3.4 Utilisation de la spectroscopie d'impédance pour le diagnostic

La spectroscopie d'impédance est sans doute une des méthodes de caractérisation les plus utilisées.

De nombreuses recherches l'utilisent pour mesurer la valeur de la résistance électrique ou pour le suivi de dégradation [53][54][55].

Fouquet et al. [52], l'ont utilisée pour décrire l'évolution des paramètres d'un modèle tout au long d'un assèchement ou d'un engorgement qu'ils ont volontairement provoqué. Durant chaque phase de dégradation, ils ont réalisé des spectroscopies d'impédance pour caractériser l'impédance et suivre son évolution.
La variation de certains paramètres a ainsi permis de différencier engorgement et assèchement.

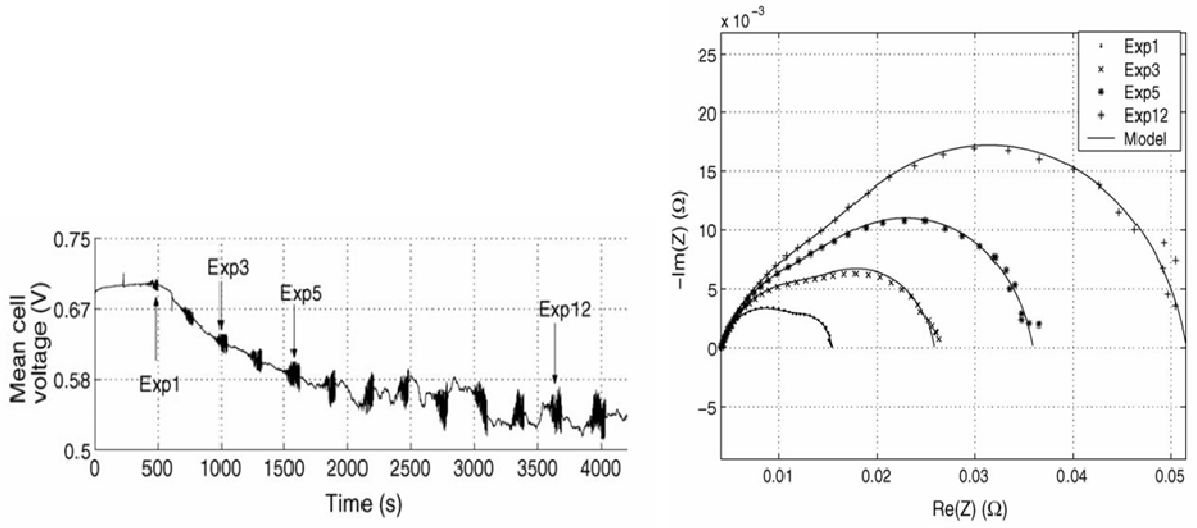


Figure 1-21 : Utilisation de la spectroscopie d'impédance pour un engorgement
Fouquet et al. [52] ont établi des conditions dégradantes sur la pile et effectué des spectroscopies d'impédance, en vue de suivre l'évolution de la dégradation et son impact sur les paramètres associés. Ici, les flux des gaz ont été diminués en vue de créer un engorgement. D'après leurs résultats, la résistance électrique reste globalement inchangée, contre un arc de cercle dont le diamètre augmente de plus en plus.

1.3.3.5 Cas particulier : mesure de R_{elec} à l'aide d'une seule fréquence d'excitation

Comme on a pu le voir précédemment, une pile à combustible, en haute fréquence, se comporte comme un dipôle RL (impédance à partie imaginaire positive et partie réelle fixe environ égale à R_{elec}).

Une piste de recherche consiste donc à exciter la pile avec un signal sinusoïdal haute fréquence [53], durant son fonctionnement normal.
Grâce à un filtre RC passe-haut, on obtient rapidement les formes d'onde de courant et de tension, ce qui permet de déterminer la valeur de la résistance électrique en prenant la partie réelle de l'impédance déterminée.

A titre d'exemple, Xiqiang Yan et al. [53] ont utilisé cette technique pour suivre la variation de la résistance électrique au cours d'échelons de courant.

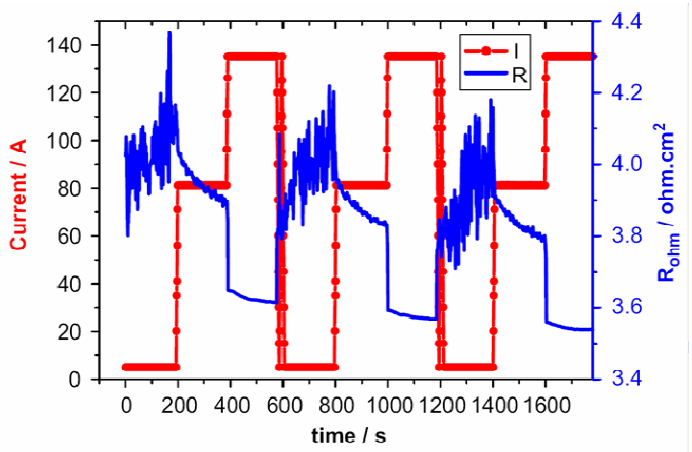


Figure 1-22 : Exemple de mesure de la résistance électrique, en utilisant un courant sinusoïdal à 2kHz. En comparant la réponse en tension à un signal courant à 2kHz de faible amplitude, Xiqiang Yan et al. [53] ont suivi la variation de la résistance électrique tout au long d'une demande en courant. Il est à noter que la détermination de Relec est difficile pour les bas courants, mais est très nette pour 80A et 130A.

.

Cette technique s'avère donner d'assez bons résultats, mais n'est pas adaptée pour les fortes différences de demande de charge : à très faible courant, la mesure est très bruitée. Cela vient du fait que l'amplitude des oscillations (qui restent toujours fixes) devient du même ordre de grandeur que le courant à mesurer, et dans cette gamme de courant, la réponse de la pile est très non-linéaire, d'où un bruit très important.
Il faudrait pouvoir adapter l'amplitude de ces oscillations à quelques pourcents du courant moyen.
L'inconvénient est aussi que la fréquence de 2kHz n'est pas forcément la coupure de l'axe des réels pour toutes les conditions (température, pression et surtout courant par exemple), donc si cette fréquence donne un point de partie imaginaire positive, la valeur de la résistance reste la valeur de la partie réelle (la pile étant modélisable par un dipôle RL) ; par contre, si la fréquence choisie donne un point à partie imaginaire négative, la pile n'est plus modélisable par un dipôle RL, et la partie réelle est supérieure à la valeur de la résistance électrique.

1.3.3.6 Mise en œuvre sur des systèmes, diagnostic « on-line »

L'utilisation des spectroscopies, permettant notamment la mesure de la résistance électrique, demande en général du matériel spécifique à un système : une charge adéquate, la possibilité d'imposer une variation de courant autour du point de fonctionnement, des capteurs de courant spécifiques, etc.

Certains ont donc pensé à utiliser le convertisseur relié à la pile pour générer la variation de courant autour du point de fonctionnement.

Dans cet esprit, certains ont utilisé la variation de courant naturellement engendrée par le convertisseur pour mesurer la résistance électrique de la pile.
Au laboratoire GREEN (Nancy, France) [47], ou à l'université de Karlsruhe (Allemagne) [17], [48], l'ondulation naturelle de courant triangulaire de faible amplitude et haute fréquence produite par le convertisseur BOOST autour d'un point de fonctionnement a ainsi été exploitée.

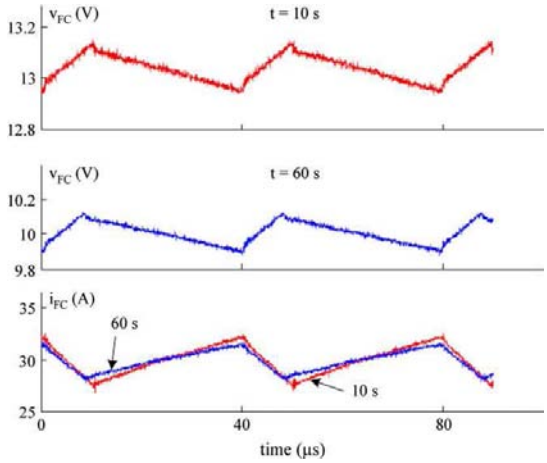


Figure 1-23 : Utilisation du courant du convertisseur BOOST pour la mesure de Relec
Figure extraite de [47]. La résistance électrique de la pile est déduite par le rapport d'amplitude entre les signaux triangulaires courant et tension générés par le convertisseur BOOST.

Dans leur article [47], Hinaje et al. suivent la variation de la résistance électrique, déduite de la différence des amplitudes HF tension/courant, pour caractériser un assèchement.

Toujours dans cette philosophie, les travaux les plus poussés que nous avons identifiés sont certainement ceux qui ont été menés très récemment au laboratoire FEMTO-ST/FCLAB de Belfort au cours la thèse d'A. Narjiss [21]. Ils ont consisté à modifier le contrôle-commande du convertisseur de façon à pouvoir créer autour du courant moyen une ondulation sinusoïdale de faible amplitude et de fréquence maîtrisée. Ainsi, en faisant varier la fréquence, voire l'amplitude, de cette ondulation sinusoïdale, il est possible d'obtenir un spectre d'impédance. La fréquence maximale atteignable est liée à la bande passante du convertisseur et donc à sa fréquence de découpage qui idéalement doit être la plus élevée possible (sans toutefois pénaliser les pertes par commutation). La fréquence minimale accessible va être conditionnée par les ondulations basses fréquences tolérées en sortie du convertisseur (conduisant à un condensateur plus ou moins important selon le cahier des charges). La faisabilité de cette approche a été clairement démontrée expérimentalement au cours de ces travaux.

1.3.4 Echelon et interruption de courant

1.3.4.1 Description de l'interruption de courant

L'interruption de courant est une technique utilisée depuis très longtemps, de part sa simplicité apparente de réalisation.
L'interruption de courant consiste à faire débiter un courant constant à la pile, puis à passer instantanément à un courant nul, tout en enregistrant la variation du potentiel de la pile ou d'une cellule.

La variation de courant doit être la plus franche possible. Idéalement, cette variation doit être instantanée. Comme la pile doit, en général, assurer un certain service de fourniture de puissance, l'interruption est donc souvent suivie par le rétablissement du courant.
La durée entre l'interruption et le rétablissement du courant dure donc typiquement de quelques dizaines de microsecondes à quelques secondes, et reste une sollicitation forte de la pile.

Est présentée dans l'article de Büchi et al. [49], une méthodologie pour la réalisation d'interruption de courant, où ce dernier est interrompu en quelques dizaines de nanosecondes.

L'interruption de courant permet notamment de déterminer la valeur de la résistance électrique. En effet, suite à la variation brutale de courant, le potentiel varie instantanément grâce à la variation de la chute ohmique.

On peut donc déterminer la valeur de la résistance électrique par la mesure du saut de courant et du saut de tension.

$$R_{elec} = \frac{\Delta U}{\Delta I} \qquad (1\text{-}10)$$

1.3.4.2 Description de l'échelon de courant

L'échelon de courant est une généralisation de l'interruption. Il permet aussi une détermination rapide de la valeur de la résistance électrique de la pile, en mesurant les sauts de tension et de courant.

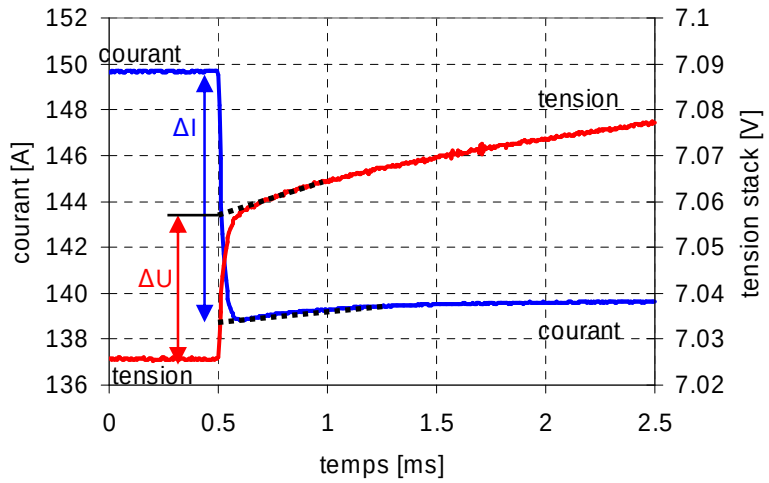


Figure 1-24 : Exemple d'un échelon de courant pour une pile à combustible de 10 cellules, 300cm². Contrairement à l'interruption de courant, où on peut avoir un montage très peu inductif et couper le courant en quelques dizaines de nanosecondes, un échelon de courant dépend de la dynamique de la charge et du câblage (cf 2.2.1.2). La détermination des ΔU et ΔI se fait donc par interpolation des courbes tension et courant au niveau du saut. Cependant, si la dynamique n'est pas suffisante, la mesure est difficile et donc peut être très imprécise.

La qualité de l'échelon est donc très importante et nécessite un montage peu inductif (cf 2.2.1.2). Si le montage est trop inductif, et/ou si la charge active n'est pas assez rapide, le saut de courant ne sera pas franc et donc le saut de tension très difficile à déterminer.
Ces mesures restent a priori manuelles, donc dépendantes de l'utilisateur.

Cette méthode de l'échelon de courant, ou de l'interruption de courant est très souvent utilisée, principalement pour la mesure de la résistance électrique [49], [50], [51], due en très grande partie à la résistance de la membrane.
La résistance au passage des électrons (résistance de contacts, résistance dans les conducteurs électroniques, …) est en général supposée indépendante des conditions de fonctionnement. La

résistance de la membrane est très dépendante de son taux d'hydratation. La mesure de la résistance électrique permet donc d'avoir une idée de l'état d'hydratation de la pile.

1.3.5 Analyse harmonique

1.3.5.1 Introduction

Comme pour les méthodes précédentes, le principe de base est d'envoyer un signal à la pile à combustible et de regarder sa réponse. L'analyse harmonique consiste à demander à la pile un courant (respectivement une tension) très riche en harmoniques, et à analyser sa réponse en tension (respectivement en courant).
Cette mesure est rapide et riche d'informations … mais souvent moins précise qu'avec les autres types de mesures.
Seront exposées dans cette partie quelques études d'analyses harmoniques.

1.3.5.2 Analyse harmonique à partir d'un signal carré

Le dispositif expérimental est sensiblement le même que celui nécessaire à la spectroscopie d'impédance, avec pour grande différence, l'utilisation d'un signal rectangulaire au lieu d'un signal sinusoïdal.
L'amplitude de ce signal est de quelques pourcents de l'amplitude de la partie continue, en vue de rester dans un domaine de linéarité.

L'objectif est de déterminer la valeur de l'impédance complexe à partir des signaux de courant et de tension. En effet, en décomposant en séries de Fourier ces signaux, on peut en déduire le module et l'argument en fonction de la fréquence, soit l'impédance complexe de la pile.

Un signal carré peut être décomposé en une série de signaux sinusoïdaux de fréquences multiples de la fréquence fondamentale. Les harmoniques de rangs pairs sont nulles, et les harmoniques de rangs impairs voient leur amplitude décroître en 1/N, N étant le rang considéré.

$$y(t) = \frac{4A}{\pi} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{\sin\left(2\pi * (2p+1) * f_0 * t\right)}{(2p+1)}$$

ou :

$$y(t) = \frac{4A}{\pi} \sin\left(2\pi * f_0 * t\right) + \frac{4A}{3\pi} \sin\left(2\pi * 3 * f_0 * t\right) + \frac{4A}{5\pi} \sin\left(2\pi * 5 * f_0 * t\right) + \ldots \quad (1\text{-}11)$$

avec A = amplitude du signal carré, sans prendre en compte la composante DC

Cette diminution de l'amplitude des harmoniques, dans un cas parfait, ne pose pas de problème, tant que les sondes de mesures permettent l'acquisition de ces signaux. Cependant, dans un cas concret, les signaux sont plus ou moins bruités et le signal carré n'est pas parfait. L'amplitude des harmoniques devient rapidement similaire à celle du bruit (Figure 1-25) : il reste environ 1% de l'amplitude du signal carré à l'harmonique de rang 100.

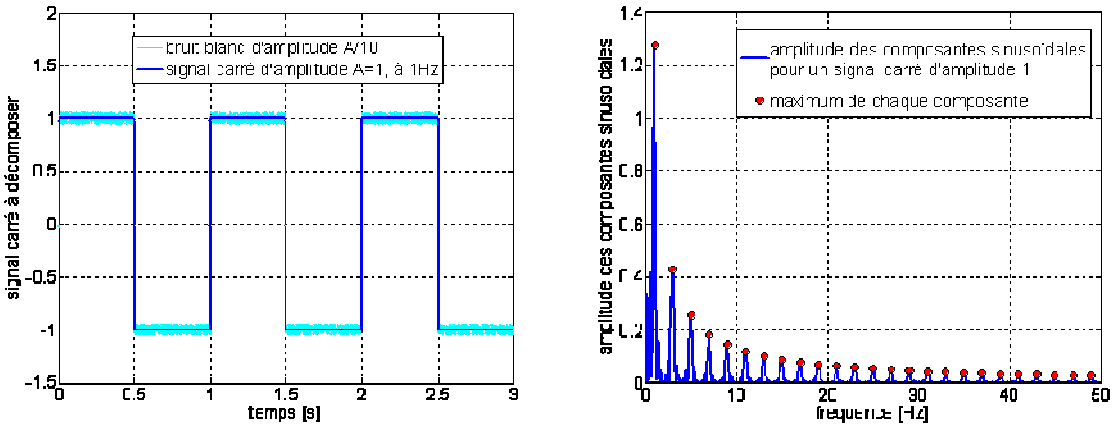


Figure 1-25 : Signal carré à 1Hz, avec 10% de bruit, et son analyse harmonique.
D'après (1-11), l'amplitude des harmoniques de rang >13 est inférieure à 10% de l'amplitude du signal carré initial. Les harmoniques de rang >100 ont une amplitude inférieure à 1.3% de l'amplitude du signal initial.

L'avantage indéniable de cette méthode est une mesure très rapide de l'impédance complexe de la pile, grâce à la richesse harmonique du signal envoyé.
Certains appareils de mesures fonctionnent donc avec des signaux carrés pour effectuer une spectroscopie d'impédance. C'est le cas de instruments de mesures qui permettent d'envoyer un signal carré et en déduisent le spectre d'impédance d'après les propriétés énoncées ci-dessus

1.3.5.3 Analyse harmonique à partir d'un signal « chirp »

Un signal « chirp » est un signal pseudo périodique dont la fréquence croît (ou décroît) en fonction du temps.
Bien que ce signal soit majoritairement utilisé dans le domaine des radiofréquences, il est aussi utilisé par exemple pour certains diagnostics des machines électriques [18], où la réponse à ce signal est souvent exploitée dans des diagrammes temps-fréquence [9].

Ce signal est constitué d'une sinusoïde, dont la fréquence augmente (ou diminue) au cours du temps. Deux classes se différencient alors : les chirps « linéaires », dont la fréquence augmente linéairement au cours du temps, et les chirps « géométriques » ou « exponentiels », dont la fréquence varie de façon géométrique

Chirp linéaire:
$$f(t) = f_0 + k * t$$
$$y_{lin}(t) = \sin(2\pi * f(t) * t)$$

Chirp géométrique:
$$f(t) = f_0 * k^t \qquad (1\text{-}12)$$
$$y_{geo}(t) = \sin\left(\frac{2\pi}{\ln(k)} * (f(t) - f_0)\right)$$

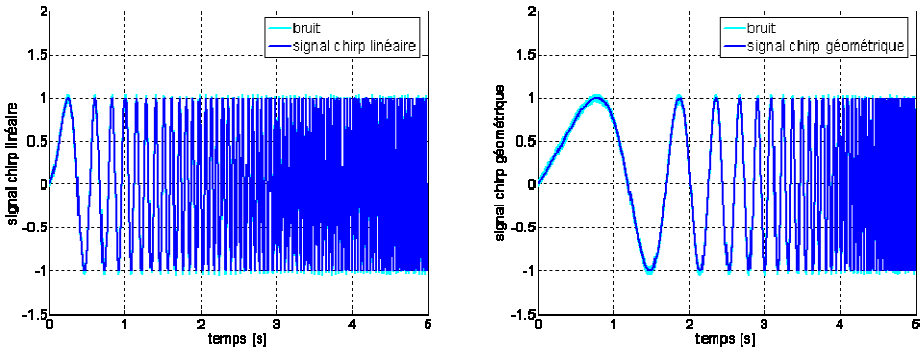


Figure 1-26 : Exemple de signaux « chirp » linéaire et géométrique
Les équations sont celles citées en (1-12), avec f_0=0.2, k=3, pour donner une fréquence croissante ; l'amplitude du bruit blanc ajouté vaut 1/10 de l'amplitude du signal.
Ce signal peut être ajouté à la consigne de courant DC de la pile. On mesure alors la tension et l'impédance complexe de la pile peut être déduite, de la même façon que pour l'analyse en spectroscopie traditionnelle ou par utilisation d'un signal rectangulaire.

De part sa richesse fréquentielle, ce signal peut être aussi employé pour mesurer l'impédance d'une pile à combustible. Danzer et al. [28], par exemple, l'utilisent en combinaison d'un signal rectangulaire : la consigne en courant est donc constituée d'une excitation rectangulaire de quelques périodes, de quelques Hertz, suivie immédiatement par un signal chirp.
La mesure de l'impédance est donc extrêmement rapide (la mesure dure quelques secondes).

Dans une spectroscopie d'impédance traditionnelle, un temps de relaxation (ou d'installation) est appliqué pour laisser se stabiliser la réponse de la pile avant de la mesurer. Avec l'utilisation d'un signal chirp, en particulier lorsqu'il suit un signal rectangulaire (comme présenté par Danzer et al. [28]), aucun temps de repos n'est attendu. Le risque est donc de mesurer des phénomènes parasites dus à l'installation de ce signal.
En comparant leurs résultats avec une spectroscopie classique, Danzer et al. [28] reconnaissent une précision moins bonne qu'avec une spectroscopie d'impédance. Leurs mesures de résistance de membrane sont surestimées de 5 à 10%. Mais leur méthode de mesure d'impédance dure 1 à 5 secondes, contre 3 à 10 minutes pour leurs spectroscopies classiques utilisées comme références.
Il est à noter qu'une spectroscopie utilisée seulement dans le but de déterminer la résistance électrique peut être beaucoup plus rapide (quelques secondes), en limitant la gamme de fréquences balayées aux seules hautes fréquences.

1.3.5.4 Analyse à partir du taux de distorsion harmonique

L'analyse harmonique peut aussi se faire simplement via le calcul du taux de distorsion harmonique (1-13).

$$THDA = \sqrt{\sum_{h=2}^{\infty}\left(\frac{Q_h}{Q_1}\right)^2} \qquad (1\text{-}13)$$

avec
Q_h : valeur efficace du courant / de la tension
Q_1 : composante fondamentale
h : rang harmonique

Erich Ramschak et al. [33][34], ont utilisé cette méthode pour pouvoir détecter un défaut sur une pile à combustible.
Ils ont proposé l'ajout d'un courant sinusoïdal de valeur moyenne nulle au courant débité par la pile, cette dernière étant connectée à un convertisseur pour assurer sa mission. Dans [34], ils ont ainsi pu déterminer une fréquence pour le fondamental à laquelle la détection d'engorgement ou d'assèchement est possible grâce au calcul du taux de distorsion harmonique de la tension résultante du courant injecté.

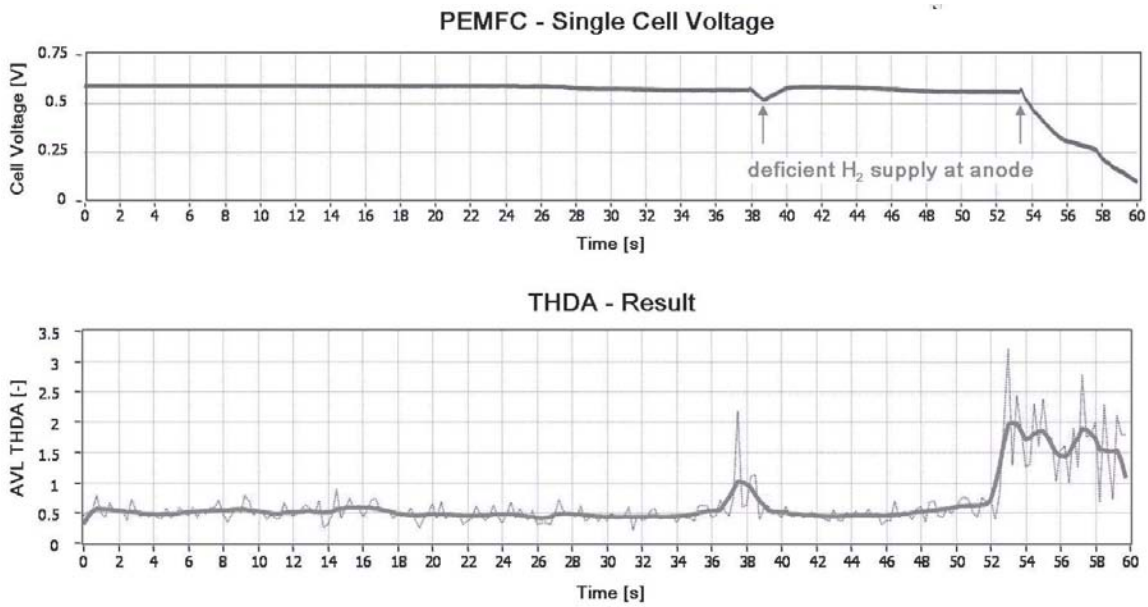


Figure 1-27 : Exemple d'utilisation du taux de distorsion harmonique pour la détection de défaut. Cet exemple est tiré de l'article de Erich Ramschak et al. [34]. On peut facilement détecter un défaut d'alimentation en H2 en surveillant la valeur du THDA.

Cependant, la différenciation entre assèchement et engorgement par cette seule méthode est encore difficile à ce jour [34].

1.3.6 Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique (ou voltampérométrie cyclique) est une technique très utilisée en électrochimie. Elle permet d'étudier les processus de transfert de charge au niveau de l'interface électrode-électrolyte d'une réaction électrochimique (oxydation ou réduction).

D'un point de vue expérimental, le principe de la voltammétrie cyclique consiste à appliquer un potentiel au système et à mesurer le courant faradique qui se crée en réponse. Ce courant faradique est dû à la réaction d'oxydo-réduction. Le potentiel est contrôlé de façon à créer une variation triangulaire, entre deux valeurs limites anodique et cathodique (E_a et E_c). Cette variation du potentiel peut donc être considérée comme une variation linéaire sur chaque demi-période.
Arrivé à une de ces limites E_a ou E_c, le potentiel inverse son sens de variation (ce potentiel limite est donc parfois aussi appelé « potentiel d'inversion »), et la même fenêtre de potentiel est balayée dans le sens opposé (d'où le terme cyclique). Ceci signifie que, par exemple, les

espèces formées par oxydation lors du premier balayage (direct) peuvent être réduites lors du second balayage (inverse).

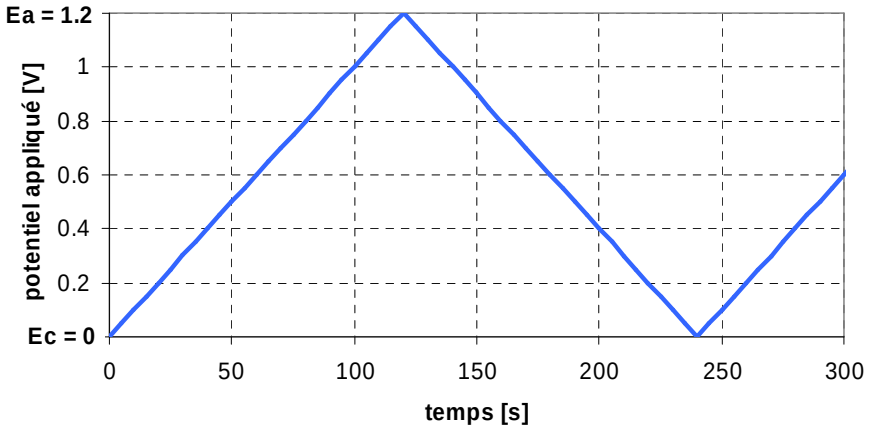


Figure 1-28 : Evolution du potentiel appliqué à la pile lors d'une voltammétrie cyclique. Exemple pour une variation de potentiel de 10mV/s, entre les potentiels Ec=0V, et Ea=1.2V

Pour étudier les réactions à chacune des interfaces électrode-électrolyte, la pile à combustible est alimentée d'un côté avec de l'azote (gaz inerte) et de l'autre avec de l'hydrogène, puis on inverse l'alimentation en gaz pour étudier la deuxième interface.

Les courbes intensité-potentiel obtenues sont appelées voltammogrammes.

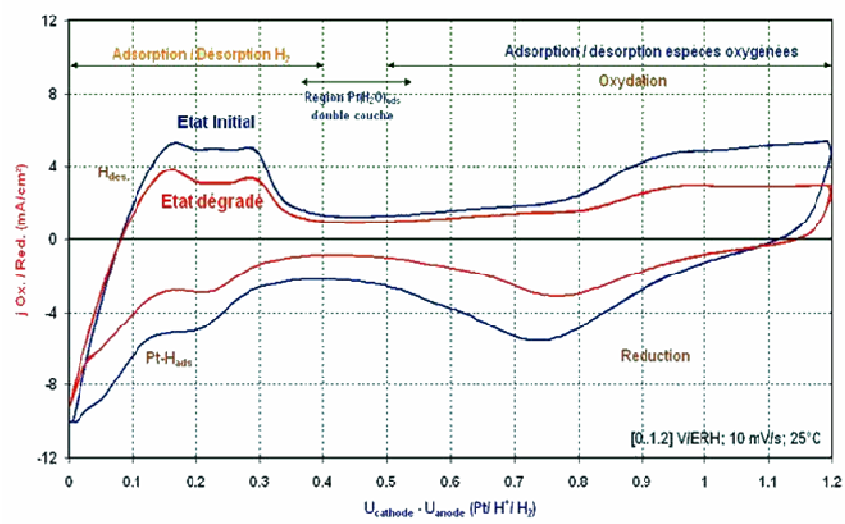


Figure 1-29 : Exemples de voltammogrammes

Par définition, les courants d'oxydation sont représentés positivement et les courants de réduction négativement.

Comme seul un des deux réactifs du couple rédox est présent (il n'y a que de l'hydrogène et de l'azote en présence d'eau, et éventuellement du PtOH ou d'autres composés adsorbés), le courant faradique est seulement dû à la réaction d'adsorption et de désorption de l'hydrogène sur les sites catalytiques de l'électrode de travail.
Sur la Figure 1-29, plusieurs régions peuvent être distinguées :

- Zone de désorption : cette zone est limitée par un potentiel <0.35V et un courant positif. Elle correspond à la libération des ions H+, appelée aussi désorption (cf



(1-14)). Au départ, en théorie, tous les sites catalytiques ont un atome d'hydrogène adsorbé. Si on intègre sur le temps, on obtient la quantité d'électrons, c'est-à-dire la quantité d'ion H+, qui étaient présents sur les sites catalytiques. Cette quantité correspond donc à la quantité de platine actif sur cette électrode.

$$\text{Adsorption de l'hydrogène : } Pt + H^+ + e^- \rightarrow PtH_{ads}$$
$$\text{Désorption de l'hydrogène : } PtH_{ads} \rightarrow Pt + H^+ + e^- \qquad (1\text{-}14)$$

- Zone centrale : entre 0.35V et 0.6V avec un courant positif, le courant mesuré ne sert qu'à charger le condensateur de double couche. L'estimation du condensateur de double couche peut donc se faire en mesurant le minimum de ce courant. D'après la formule (1-15), ce courant de charge est présent sur toute la plage de potentiel ; il sert ici à déterminer la valeur de la capacité de double couche car c'est le seul phénomène présent entre 0.35V et 0.6V.

$$i = C\frac{\partial V}{\partial t} \qquad \text{donc} \qquad C = \frac{i}{\frac{\partial V}{\partial t}} \qquad (1\text{-}15)$$

- Zone de formation d'oxyde : cette zone, délimitée par un potentiel >0.6V et un courant positif, correspond à l'oxydation superficielle des monocouches d'espèces oxygénées des sites catalytiques, d'après les relations (1-16)

$$Pt + H_2O \rightarrow PtOH + H^+ + e^-$$
$$2PtOH \rightarrow PtO + Pt + H_2O \qquad (1\text{-}16)$$

Lorsque le sens de variation du potentiel s'inverse, c'est la partie inférieure qui est décrite (principalement avec un courant négatif).
Le complémentaire des trois parties ci-dessus est alors produit :
Pour les potentiels > 0.6V : réduction des oxydes formés en (1-16)
Pour les potentiels <0.6V et >0.35V : courants capacitifs correspondant à la capacité de double couche.
Pour les potentiels <0.35V : adsorption de l'hydrogène sur les sites de platine (1-14).

La voltammétrie cyclique permet donc un diagnostic de la pile, pour connaître son chargement en platine réellement actif, estimater de la valeur de la capacité de double couche, ou encore caractériser la perméation de l'hydrogène H_2 à travers la membrane.
Cependant, elle nécessite une alimentation en H_2/N_2, assez facile à réaliser lorsque l'électrode à étudier est l'anode de la pile, mais qui doit être inversée lors de l'étude de la cathode de la pile. De plus, il faut être capable d'imposer la tension à la pile à combustible. Il est donc difficilement pensable d'embarquer une telle méthode de mesures sur un système.

1.3.7 Analyse avec des méthodes non électrochimiques

Toutes les mesures et méthodes précédemment décrites sont basées sur la mesure du courant et de la tension. Un des objectifs est, à l'exception des courbes de polarisation et de la voltammétrie cyclique, de déterminer l'impédance complexe de la pile.

Ces mesures du courant et de la tension sont en effet deux variables très importantes de la pile : le courant est proportionnel à la production d'eau, le courant et la tension permettent de connaître la puissance fournie, etc.
Ces méthodes sont cependant difficiles à implanter dans certains cas. D'autres types de mesures, basées sur d'autres grandeurs, ont donc été développés.

1.3.7.1 Analyse de défauts à partir de la mesure de pression et de ses variations

La variation de pression peut être un paramètre important dans le diagnostic, spécialement la mesure de pression à la cathode pour la détection d'engorgement.

Pour la détection d'un engorgement, qui a lieu en général à la cathode, lieu de production de l'eau, le dispositif expérimental consiste à utiliser deux capteurs de pression : en amont et en aval de la pile.
La raison du différentiel de pression entre l'entrée et la sortie du stack vient des frottements qui existent entre le gaz et les parois des canaux, la diffusion à travers les couches de diffusion, la diffusion dans l'eau, ou encore l'expulsion d'eau liquide.

Un engorgement se traduit par une augmentation d'eau liquide dans la pile, et donc à une augmentation de la pression différentielle. Wensheng He et al. [55], par exemple, ont montré l'utilité de cette mesure : lors d'un engorgement, la pression à l'anode ne bouge presque pas, mais la pression cathodique à mesure que la tension diminue, pour un courant donné.
Lors d'un flux d'air faible, ils [55] ont également mis en évidence l'apparition d'un pic de pression lors d'échelon de courant, pic qui n'apparaît pas avec un flux d'air plus important. Ils ont donc attribué ce pic à l'eau liquide qui s'évacue difficilement lors d'un faible flux. Ces considérations les ont amenés à une méthode d'estimation de l'eau liquide dans une pile à combustible grâce à la mesure de la pression cathodique.

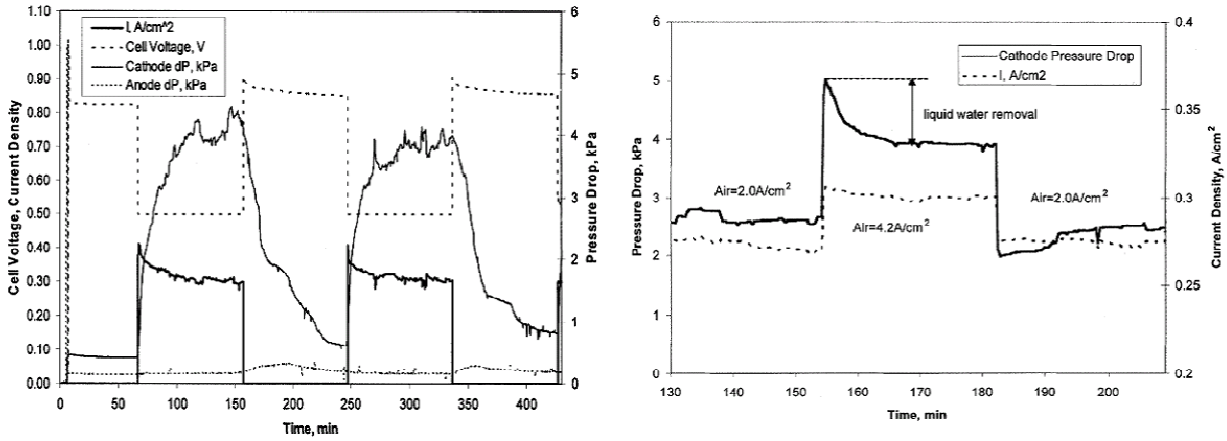


Figure 1-30 : Variation de la pression lors d'un engorgement
Illustration de Wensheng He et al. [55]. A gauche : échelon de tension et impact sur la pression de la cathode. A droite : Effet du flux d'air sur la valeur du pic (et donc de la quantité d'eau).

La mesure de pression est par ailleurs peu sensible à un assèchement de la pile. En contre partie, la mesure de la résistance électrique est peu sensible à l'engorgement mais augmente avec l'assèchement. Barbir et al. [56] ont donc proposé une méthode de diagnostic combinant la mesure de la pression (augmentation avec engorgement, insensible assèchement), et le monitoring de la résistance électrique (augmentation avec assèchement, peu sensible à l'engorgement).



1.4 Conclusion

Ce chapitre a permis d'introduire différentes problématiques auxquelles on doit faire face pour utiliser une pile à combustible, de nombreuses défaillances auxquelles elle peut être sujette et les méthodes plus ou moins classiques pour pouvoir les diagnostiquer.

Parmi tous les points de vue possibles, ces différents défauts peuvent également se classer en deux catégories : ceux qui nécessitent une correction rapide, et ceux qui sont dus au vieillissement de la pile et qui ne peuvent pas ou peu être contrecarrés.

Les défaillances « rapides » sont à corriger rapidement, dans un laps de temps allant de quelques dizaines de secondes à la dizaine de minutes. Il faut donc diagnostiquer correctement la défaillance en vue d'accomplir la rétroaction adéquate. Ces défauts sont en général diagnostiqués via des méthodes de mesures de type petits signaux, comme des échelons ou des spectroscopies d'impédance.

Les défaillances dues au vieillissement agissent sur une longue période de temps. Ces défauts sont visibles à l'aide de méthodes de mesures de types petits signaux, ou forts signaux. Les méthodes forts signaux, peu exploitées à ce jour, peuvent apporter, à notre avis, un point de vue très riche.

Dans la suite, nous allons partir de certaines méthodes de diagnostic présentées dans ce chapitre que nous enrichirons, voire que nous couplerons pour certaines. Dans le dernier chapitre, nous tenterons de diagnostiquer le cas de défaillances irréversibles et celui de défaillances rapides et réversibles.

Chapitre 2

Techniques de mesures électriques : Problématiques et améliorations



Photographie utilisée avec la permission de Pablo León-Asuero Moreno. kapuxino@gmail.com



2.1 Introduction

Dans le chapitre précédent ont été décrites les différentes défaillances que peuvent rencontrer les piles à combustible et les méthodes utilisées classiquement pour les détecter.

Dans ce chapitre, nous aborderons la partie « expérimentale », nécessaire à notre étude. Dans un premier temps, nous rappellerons les différents problèmes de montage et de mesures inhérents à ces essais. La métrologie devient effectivement un problème de plus en plus sérieux quand on souhaite analyser de forts courants (jusqu'à quelques centaines d'ampères) en hautes fréquences (jusqu'à quelques dizaines de kilohertz). Cette volonté d'être sûrs de nos mesures a été d'autant plus forte que les retours d'expérience dans ce domaine d'étude sont relativement faibles, notamment concernant la méthodologie expérimentale employée.
L'objectif de cette vérification des mesures a été la mise en place d'un banc de tests chez HELION, permettant la mise en place d'essais de type spectroscopies d'impédance ou d'autres essais nécessitant des variations de courant rapides et des mesures précises.

La suite du chapitre est consacrée aux méthodologies de caractérisation que nous avons utilisées aux cours de nos travaux.

Tout d'abord, nous développerons les modifications que nous avons apportées à la spectroscopie d'impédance classique. En effet, lors de l'apparition d'une défaillance, le système pile à combustible est intrinsèquement instable, alors que la mesure ne peut pas être instantanée (par exemple, une spectroscopie d'impédance dure de quelques secondes à quelques minutes) : comment analyser des essais demandant la stabilité de la pile alors qu'on ne respecte pas ces conditions ? Et surtout, comment savoir que la pile n'a pas été stable durant la mesure ?

Puis, nous exposerons les signaux de caractérisation que nous avons mis au point pour déterminer l'état de santé de piles à combustible défaillantes. Nous verrons comment nous avons réalisé des couplages originaux de spectroscopies d'impédance, d'échelons de courant et de balayages forts courants.

Enfin, nous présenterons la plateforme de caractérisation en vue du diagnostic développée chez HELION.

2.2 Fiabilisation des mesures électriques

Cette partie introductive présente les différentes problématiques lors d'essais expérimentaux en plus ou moins forte puissance.
Dans notre cas, l'objectif était de pouvoir réaliser des essais sur des forts courants (quelques centaines d'ampères), en hautes fréquences (quelques dizaines de kilo Hertz).
Seront donc explicités dans un premier temps les différents phénomènes physiques dus au montage et pouvant perturber les essais. Ces phénomènes peuvent s'avérer très contraignants, ou passer inaperçus et donner des résultats expérimentaux erronés.
Puis viendront une partie sur les charges actives, permettant la régulation du courant électrique, et une partie sur les mesures de courant, et leur validation, car elles ne sont pas triviales dans nos conditions.

2.2.1 Problèmes de montage

2.2.1.1 Descriptif d'un montage

Au premier coup d'œil, le montage électrique typique pour la caractérisation d'une pile à combustible est relativement simple (cf Figure 2-1)

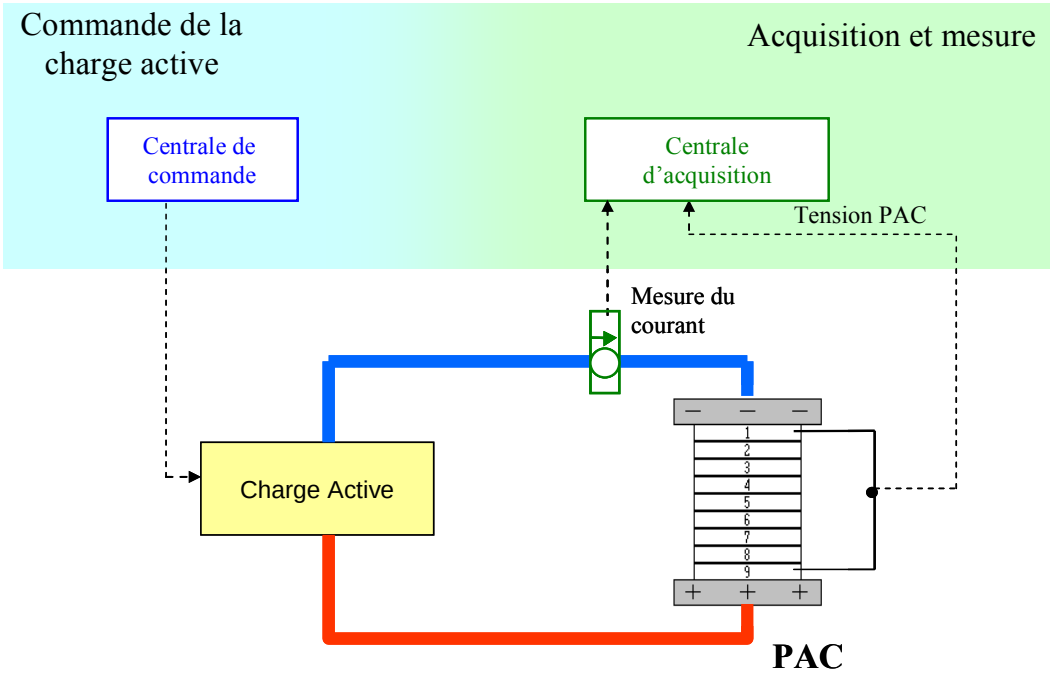


Figure 2-1 : Montage électrique typique pour la caractérisation d'une pile à combustible. La partie fluidique, comportant les alimentations en H_2 et O_2, leurs humidifications éventuelles, les régulations en pression et débit, ainsi que toute la gestion thermique, ne sont pas représentés ici. Durant tous nos essais, tous ces paramètres ont été considérés comme connus et stables.

Ce montage électrique peut être divisé en deux parties :

- la partie traitant la puissance, composée de la pile elle-même, des câbles, ainsi que d'une charge active qui permet d'imposer et de réguler le courant demandé à la pile.
- la partie « commande » et « acquisition », qui permet la réalisation des essais souhaités. On y retrouve donc les différents appareils de mesure (courant, tension),

ainsi que les centrales de commande de la charge active et d'acquisition et de traitement des signaux des capteurs.

Outre le point de vue évident de la sécurité, des précautions sont à prendre vis-à-vis de la partie traitant de la puissance, notamment concernant les câbles et le choix de la charge active. Ces précautions garantissent des essais expérimentaux réalisés dans de bonnes conditions.
A cela s'ajoute la partie mesures et commande, où le choix des capteurs et leur implémentation sur le circuit de puissance finissent d'assurer la bonne marche des essais.

2.2.1.2 Problème des inductances de câblage

Tout conducteur peut être modélisé comme étant une résistance, plus moins parfaite, en série avec une inductance, plus ou moins parfaite.
L'effet inductif s'oppose aux variations brusques de courant (cf Figure 2-2). Cela impacte donc directement sur la bande passante de la charge active, c'est-à-dire sa capacité à amplifier la consigne de courant qu'elle reçoit sans introduire de distorsion harmonique. , Souvent, cela revient à définir une limite haute accessible en di/dt.
Lors de la qualification d'une charge active, il conviendra donc de considérer le système « charge active + câbles ».

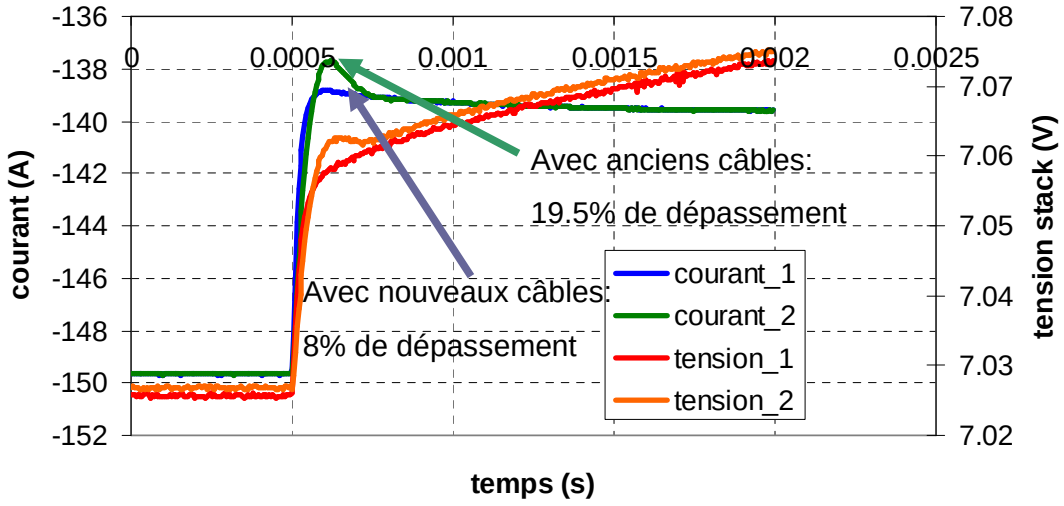


Figure 2-2 : Influence des câbles sur des échelons
Courant_1 et tension_1 sont les mesures avec les nouveaux câbles, moins inductifs que pour les mesures courant_2 et tension_2. Après changement des câbles, il n'y a plus de dépassement, ou très peu. En effet, l'inductance des câbles s'oppose aux variations brusques de courant demandées par la charge, il y a donc une pente moins franche et un dépassement.

Sur la Figure 2-2, on voit que l'inductance a un impact direct sur la dynamique (pente moins importante, et dépassement plus important lorsque l'inductance est plus importante). Si on demande un courant sinusoïdal, comme lors d'une spectroscopie d'impédance par exemple, on ne peut monter haut en fréquence. En effet l'ensemble « charge active + câble » admet une variation de courant di/dt maximum, variation de courant qu'il est nécessaire d'avoir dans certains essais comme les échelons de courant, ou les spectroscopies lors des points en hautes fréquences. Si la charge ne peut pas imposer la variation de courant, alors, la bande passante de l'ensemble « charge + câbles » est dépassée, les courants sont alors déformés (ils ont donc un taux de distorsion harmonique non nul) et les mesures erronées (Figure 2-3).

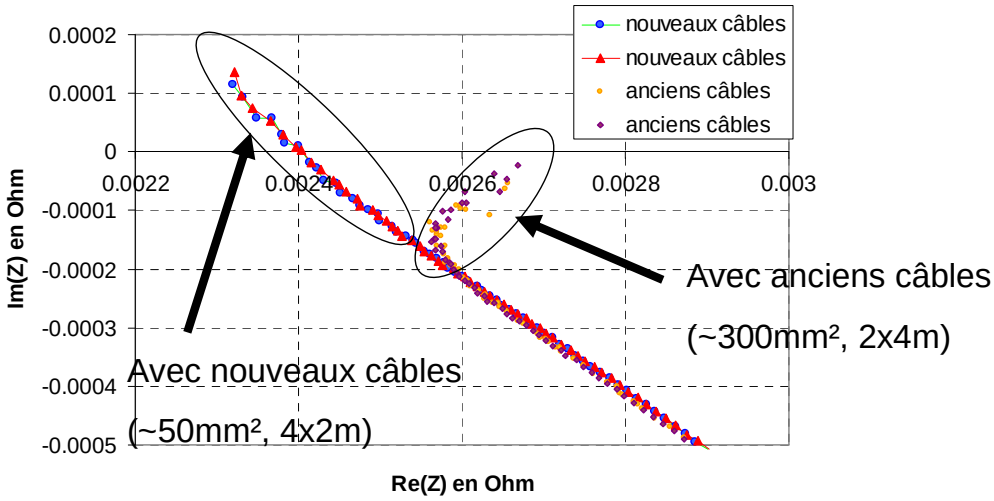


Figure 2-3 : Influence des câbles sur la spectroscopie
En haute fréquences (Ici de 7kHz à 20kHz), les spectroscopies avec les anciens câbles « tournent » vers la droite et ne coupent pas l'axe des abscisses.
Explication : l'inductance des câbles diminue la bande passante de la charge active (l'inductance s'opposant aux variations de courant demandées par la charge). Il y a donc une distorsion harmonique du courant qui empêche la détermination correcte de l'impédance. Avec les nouveaux câbles, ce problème disparaît.

Il est donc nécessaire de diminuer l'inductance des câbles dont l'ordre de grandeur pour un câble en cuivre est d'environ 1µH/m.

La première solution pour diminuer l'inductance d'un câble est d'avoir les câbles les plus courts possibles.
Une deuxième solution est de minimiser l'écart entre le conducteur aller et le conducteur retour, comme on le verra dans le paragraphe suivant.

La solution adoptée par HELION consiste donc à utiliser des câbles torsadés, et les plus courts possibles, avec plusieurs conducteurs aller et retours torsadés entre eux. La longueur des câbles a aussi été diminuée (cf Figure 2-2 et Figure 2-3).

2.2.1.3 Méthode pour réduire l'inductance des câbles

Les câbles de puissance, reliant la pile à combustible et la charge constituent une spire.
L'inductance de câblage, ou plus simplement de tout conducteur électrique, dépend alors du champ magnétique embrassé par cette spire.
Nous présentons donc ici les équations issues des phénomènes physiques et une méthodologie pour réduire cette inductance.

L'inductance est donc déterminée par le flux magnétique embrassé par cette spire en fonction du courant qui la traverse, soit :

$$L = \frac{\Phi}{I} \qquad (2\text{-}1)$$

Avec:

L = inductance [H]
Φ = flux magnétique créé par le courant I [Wb]
I = courant traversant le conducteur [A]

Le flux magnétique se définit par :

$$\Phi = \vec{B} \cdot \vec{S} \qquad (2\text{-}2)$$

Avec:

$\vec{B}$ = champ magnétique [T]

$\vec{S}$ = Surface de la spire (vecteur surface) [m²]

Comme ce flux magnétique est proportionnel à la section de la spire (2-2), il faut la diminuer au maximum si on veut diminuer l'inductance de câblage.

Une application de cet effet est utilisée dans les shunts coaxiaux, appelés aussi « shunts non selfiques » ou « shunts aselfiques » (cf Figure 2-4).

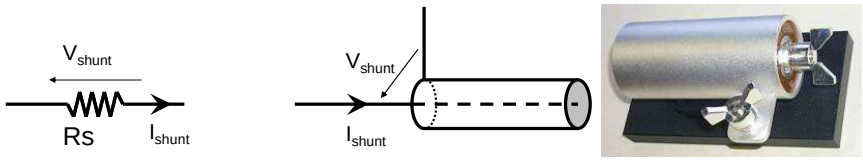


Figure 2-4 : Modèle simple d'un shunt (a), shunt coaxial (b,c)
(a) : Un shunt va donner une tension proportionnelle au courant qui le traverse. Ce rapport est la valeur de la résistance Rs du shunt.
(b,c) : Un shunt coaxial est un shunt ayant une inductance extrêmement faible qui provient de l'effet d'annulation provoqué par l'aller et retour des deux câbles (cf.2.2.1.3).

Il convient de rapprocher au maximum les conducteurs aller et retour entre la charge active et la pile.

De plus, il est aussi possible de torsader les câbles, ce qui permet :

- D'avoir une surface S très faible, donc une inductance très faible, comme décrit ci-dessus
- Chaque torsade peut être considérée comme une boucle traversée par un courant de sens contraire à celui de la torsade voisine, ce qui a pour effet de réduire la sensibilité aux champs électriques et magnétiques extérieurs (les effets sur chaque torsade se compensant), ainsi que de réduire le rayonnement du câble.

L'application directe dans notre cas a été d'utiliser des câbles les plus courts possibles et de diminuer au maximum l'écart entre aller et retour en torsadant les câbles de puissance. La différence sur les résultats a été très nette (cf Figure 2-2 et Figure 2-3).

2.2.1.4 Problème de mode commun et impact sur les mesures

Le problème de mode commun, ou problème d'impédance commune, est souvent cité en compatibilité électro-magnétique (CEM).
Ce problème arrive lorsqu'on place deux points de masse, ou deux terres, sur un circuit électrique. La partie reliant ces deux points a une certaine impédance, appelée impédance commune. Si l'impédance commune est de faible valeur, il n'y a a priori pas de problème de sécurité et ce problème restera inaperçu, mais toutes les mesures peuvent se retrouver faussées par l'apparition de tensions parasites, sans pouvoir l'affirmer tant que le problème n'a pas été diagnostiqué.

Pour illustrer ce problème, nous avons utilisé un analyseur de fonction de transfert (AFT) pour lequel la masse de la consigne envoyée est reliée à la terre. Cette terre est donc reportée sur le circuit de puissance au niveau du shunt qui sert à mesurer le courant pour piloter la charge active (cf 2.2.2.1).
Ensuite, nous avons branché l'oscilloscope, dont les masses sont elles aussi connectées à la terre, créant donc deux points de terre (très proches) sur le circuit de puissance dans lequel circule le courant I.
L'impédance entre ces deux points est appelée « impédance commune » et lorsqu'un courant I la traverse, une différence de potentiel U1 apparaît à ses bornes, d'où un courant i' à travers les masses des câbles de mesure, et donc des tensions parasites sur les mesures elles-mêmes.

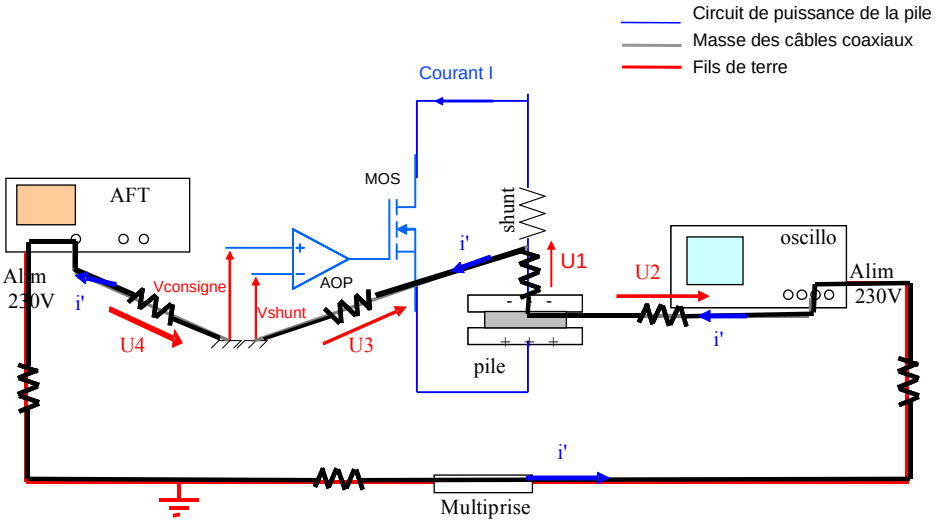


Figure 2-5 : Exemple de montage avec problème de mode commun.
La masse de la consigne envoyée par l'AFT est reliée à la terre de sa prise d'alimentation. Cette masse est reportée au shunt via la charge active (le shunt servant de mesure de courant pour cette charge active). Les masses de l'oscilloscope sont elles aussi reliées à la terre.
Même si le câble reliant le shunt et le « - » de la pile est le plus court possible, un courant I le traversera toujours, donnant naissance à une tension U1 (très faible, il est vrai). Cette tension U1 génère un courant i' circulant dans les masses des câbles coaxiaux et dans les câbles de terre. Ce qu'on voulait mesurer à l'oscilloscope sera donc entaché d'une erreur U2 due à i'. Le courant mesuré par la charge active sera également entaché d'une erreur U3, et la consigne envoyée à la charge d'une erreur U4.

Nous réalisons ensuite des spectroscopies d'impédance avec ce problème (Figure 2-6). La courbe de référence est assurée bonne en déconnectant l'oscilloscope, et après avoir vérifié qu'aucun autre élément hormis l'AFT ne rajoutait de point de terre sur le circuit de puissance.

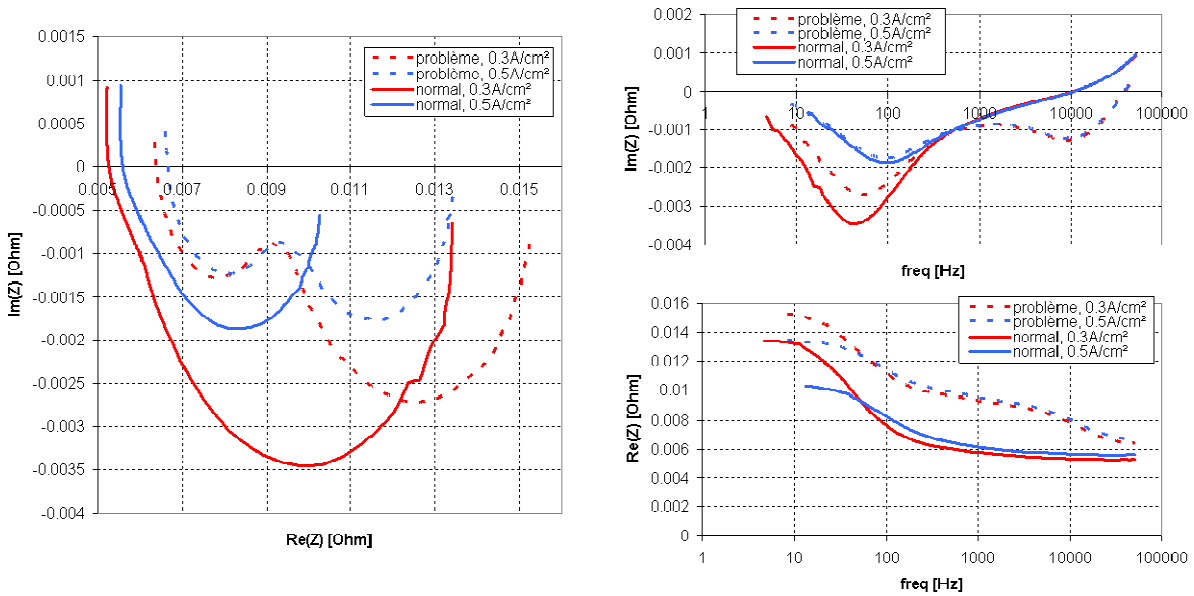


Figure 2-6 : Exemples de spectroscopies réalisées avec problème de mode commun.
La courbe obtenue avec le problème de masse pourrait sembler juste si on n'avait pas la figure de référence. En reprenant les notations utilisées sur la Figure 2-5, le courant i' doit être de très faible valeur, ce qui implique un spectre assez proche du spectre de référence ... mais toute l'analyse serait fausse.

Les deux courbes sont très proches et si nous n'avions pas l'essai de référence, rien ne permettrait de dire que la courbe avec problème est faussée. Cela peut donc rendre toute une campagne infructueuse ... à condition qu'on s'en rende compte et qu'on puisse diagnostiquer ce problème.

Il s'agit donc de faire très attention à ce problème, en vérifiant systématiquement que chaque masse connectée au circuit de puissance est flottante, et en s'assurant que l'on a un seul point de terre sur le circuit, l'effet sournois d'un problème de mode commun étant qu'on ne peut pas dire qu'une mesure est fausse sans avoir de mesure de référence.

2.2.2 Charges actives

2.2.2.1 Rappel du principe de fonctionnement

L'objectif d'une charge active est de réguler le courant. Dans la plupart des cas, on peut la considérer comme une source de courant continûment variable, pouvant facilement être commandée.
Hormis les quelques charges actives qui renvoient l'énergie sur le réseau électrique par exemple, dans la plupart des cas, les charges actives dissipent l'énergie qu'elles reçoivent par effet joule, le refroidissement se faisant par air ou par eau.
L'élément de base pour réguler le courant est un transistor, souvent de type MOS, fonctionnant en linéaire : amplification directe de la consigne [57], Figure 2-7.

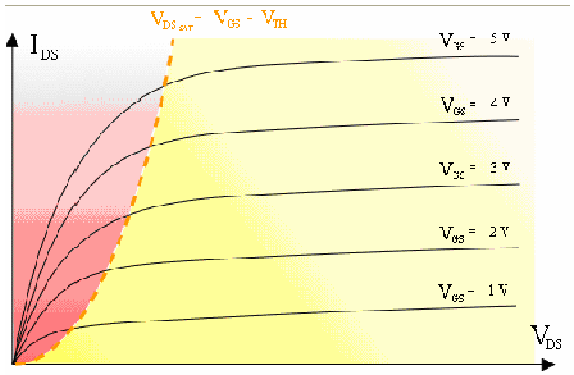


Figure 2-7 : courbe courant-tension caractéristique d'un transistor MOS (schéma repris de l'encyclopédie libre Wikipedia). A tension V_{DS} fixe et suffisamment grande, le courant I_{DS} traversant le MOS sera quasi proportionnel à V_{GS}..

Le MOS est commandé par un amplificateur opérationnel de tension (AOP), comme illustré dans la Figure 2-8. La mesure du courant se fait par un shunt, noté Rs ici. Ce capteur de courant renvoie une tension proportionnelle au courant ($Id \cdot Rs$). Cette tension est alors comparée par l'amplificateur opérationnel à la tension de référence, qui ajuste la consigne du MOS pour avoir une égalité. Bien que la sortie de l'AOP ne soit pas connectée à son entrée « - » (caractéristique d'un montage suiveur), on peut considérer la tension du shunt comme une contre réaction sur cette entrée, et on peut donc voir ce montage AOP+MOS comme un « pseudo-suiveur » en courant.

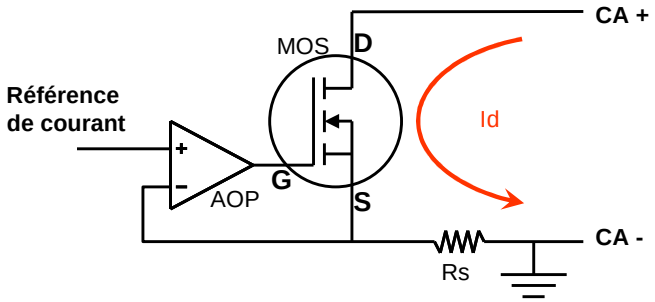


Figure 2-8 : Schéma de principe du pilotage d'un transistor MOS fonctionnant en linéaire pour réguler un courant.
*L'amplificateur opérationnel de tension (AOP) permet que la tension du shunt Rs suive la référence de courant (en Volts). L'ajustement se fait pour avoir Id*Rs = référence de courant (en Volts).*

Pour monter en puissance, on peut associer plusieurs MOS en parallèle. Selon la note d'application d'Advanced Power Technology [57], chaque MOS doit alors être relié à son capteur de courant et à son AOP.

Dans nos travaux, nous avons réalisé des charges actives de ce type, à un ou deux MOS. Le MOS choisi est MOSFET APL502J, notamment en raison de sa résistance thermique faible, permettant une dissipation efficace de l'énergie. Ce MOS nécessite cependant une certaine tension V_{DS} pour fonctionner correctement. Cette tension étant de l'ordre de 6V, l'utilisation de notre charge avec des monocellules nécessite l'ajout d'une source de tension en série avec la monocellule, permettant d'avoir une tension d'une dizaine de volts aux bornes de la charge active.

2.2.2.2 Caractérisation des charges actives

Quelle que soit la charge active utilisée, il est nécessaire de la caractériser pour nous assurer de son aptitude à satisfaire notre cahier des charges. Pour se faire, une analyse fréquentielle a été menée sur chaque charge active que nous avons utilisée, en comparant le courant mesuré à la référence envoyée. Le rapport des deux nous donne le comportement de la charge active, et donc sa bande passante.

Comme spécifié en 2.2.1.2, l'ensemble caractérisé est l'ensemble charge active + câbles de puissance, ces derniers agissant sur la bande passante globale.

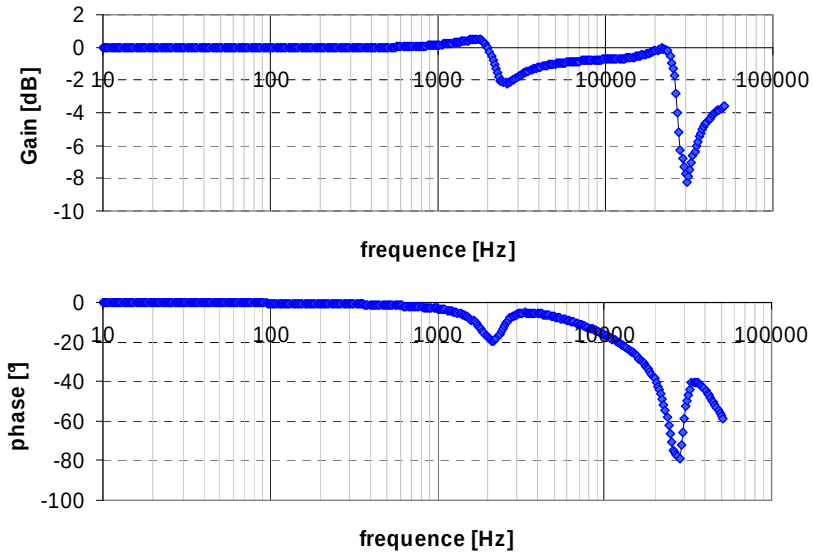


Figure 2-9 : Exemple de diagramme de Bode d'une de nos charges actives.
Ce diagramme de Bode représente la mesure du courant par rapport à la consigne. Il est à noter que les câbles utilisés pour cet essai ont été les plus courts possibles, afin de limiter au maximum leur influence sur la réponse (cf 2.2.1.3). Ici, l'essai a été réalisé avec un courant moyen de 20A, et une amplitude de 10A, soit un courant variant de 10A à 30A. Le cahier des charges de cette charge active était d'avoir une bande passante de 20kHz, ce qui est validé ici.

L'objectif de cette caractérisation de l'ensemble charge active + câbles a été de vérifier une bande passante d'au moins 20kHz, pour pouvoir réaliser des spectroscopies jusqu'à cette fréquence. Cette bande passante nécessite un gain le plus linéaire possible, mais le déphasage entre consigne et mesure n'a pas d'importance : lors d'un essai expérimental, la consigne envoyée n'est pas mesurée, seuls la mesure du courant et de la tension est nécessaire.
La Figure 2-9 montre donc une charge active validant le cahier des charges.

Pour les installations de plus fortes puissances d'HELION, les charges actives ont été testées de la même manière en vue de pouvoir réaliser notamment des essais de spectroscopies sur stacks.

Il est à noter que les charges actives employées chez HELION disposent d'une sortie « recopie de courant ». Nous avons donc réalisé une spectroscopie à l'aide de cette sortie, comparée à une spectroscopie faite avec un capteur de courant plus adéquat (cf 2.2.3).

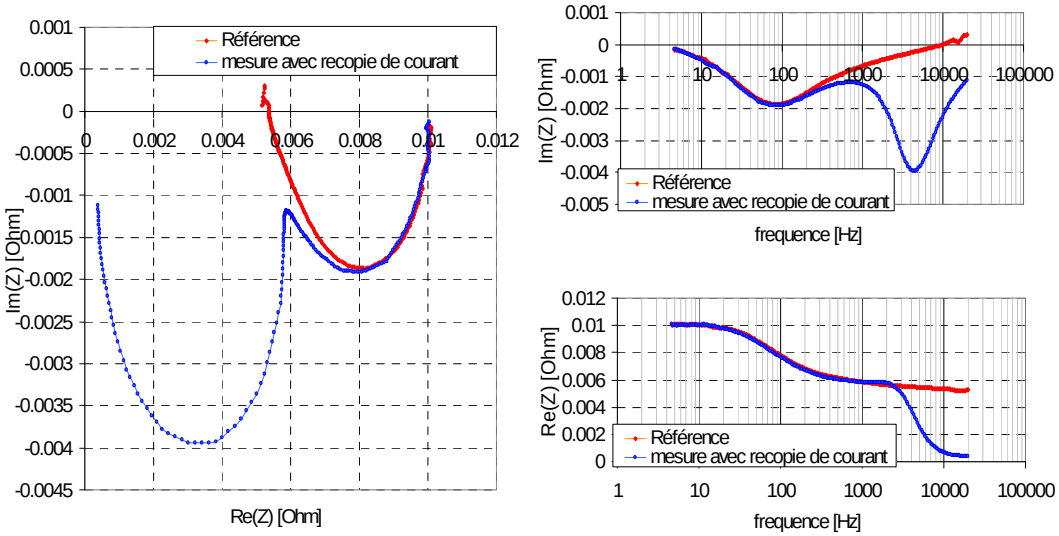


Figure 2-10 : Exemple de spectroscopie d'impédance avec mesure du courant par la recopie de la charge Spectroscopies réalisées sur Monocellule H2/O2 de 25cm², à 12.5A, 70°C, 2bara, à l'aide d'une charge active Dynaload. La référence a été faite en mesurant le courant à l'aide d'une pince ampérométrique. La mesure du courant pour le 2e essai est la recopie de courant de la charge active.

On constate une différence notable entre les deux courbes de la Figure 2-10. Se posent alors la problématique des capteurs de courant : lesquels utiliser pour avoir une spectroscopie correcte ?

2.2.3 Capteurs de courant

2.2.3.1 Préliminaires

Les capteurs de courant sont une des principales problématiques pour nos essais. En effet, nous désirons mesurer de forts courants, en hautes fréquences.
Il existe au moins une dizaine de types de capteurs différents, chacun ayant ses avantages et ses inconvénients [58]. Le capteur parfait n'existant pas, on ne peut pas avoir de référence étalon nous permettant de calibrer les autres capteurs.
Il a donc été décidé de tester ceux à notre disposition sur des dipôles électriques a priori connus, en vue de caractériser leur impédance, notamment en haute fréquence.
Les objets choisis sont des résistances, des inductances, ou tout simplement des câbles.
L'impédance de ces objets doit en effet être proche de celle d'un dipôle RL.

2.2.3.2 Fonction de transfert d'un capteur de courant

Chaque capteur de courant a une certaine fonction de transfert, c'est-à-dire une certaine réponse en fonction de la fréquence.

Prenons le cas d'un shunt de courant.
Ce dernier est une résistance étalonnée et stabilisée en température. Il est en effet résistif par nature, dissipant une puissance thermique $Rshunt \cdot I^2$ qui fait augmenter sa température. Les shunts sont donc fabriqués à partir d'alliages, souvent à base de nickel, rendant la valeur de la

résistance très stable en fonction de la température, ce qui leur permet de rester stables quel que soit le courant, à condition que la mesure soit faite en continu
Cependant, un shunt est naturellement selfique (son inductance est du même ordre de grandeur qu'un câble de même longueur, soit typiquement 1µH/m), la tension qu'il renvoie n'est donc pas une image proportionnelle au courant mesuré, mais une image impactée par cet effet inductif : la mesure est par conséquent légèrement en avance sur le courant réel. L'impact de cette inductance est proportionnel à la fréquence du signal mesuré.

D'un autre côté, la plupart des capteurs utilisant une électronique interne ont un retard propre à cette électronique.

Si on note Hi la fonction de transfert du capteur de courant, le courant mesuré est :

$$I_{mesure} = Hi \cdot I_{réel} \tag{2-3}$$

Cependant, comme il est nécessaire d'avoir une mesure étalon pour déterminer Hi, mesure étalon qui n'existe pas, il faut trouver une méthode pour caractériser les capteurs de courant utilisés. C'est l'objet du paragraphe suivant.

2.2.3.3 Méthodologie suivie pour tester les capteurs de courant

Comme on a pu le voir ci-dessus, il n'existe pas de mesure « étalon » du courant car le courant électrique a toujours été mesuré à travers une de ses conséquences (tension aux bornes d'une résistance et utilisation du champ magnétique principalement).

Il a donc été décidé de tester les capteurs de courant en les utilisant pour réaliser une spectroscopie d'impédance d'un dispositif dont l'impédance est supposée connue. De cette façon, si la spectroscopie d'impédance donne une impédance correspondant à la réalité, on peut en déduire que le capteur donne une bonne image du courant dans la gamme d'amplitudes et de fréquences considérée.

Nous avons par conséquent testé nos capteurs sur un dipôle RL dont on sait que l'impédance théorique est une partie réelle constante, de valeur R, et une partie imaginaire positive ou nulle, proportionnelle à la fréquence et à L.

En guise d'illustration, voici un la spectroscopie d'un shunt 100A, 75mV, dont le courant a été mesuré à l'aide d'un capteur isolé de courant de marque LEM.

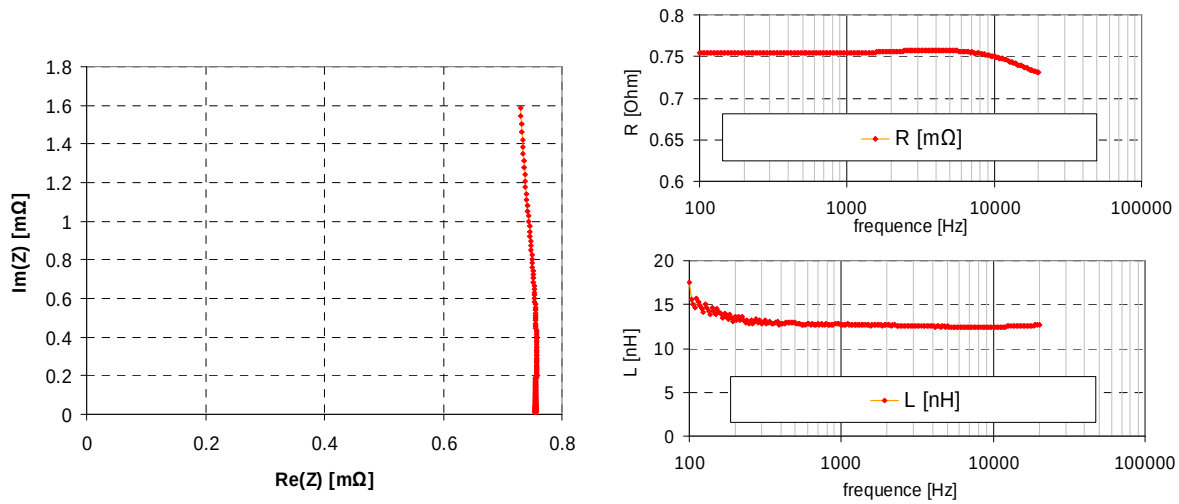


Figure 2-11 : Spectroscopie d'un dipôle RL pour validation d'une sonde de courant
La validation du capteur de courant (ici, un capteur LEM) a été faite en réalisant la spectroscopie d'un dipôle RL. Ici, nous avons pris un shunt 75mV, 100A, dont la résistance est de 75mΩ.

Nous avons pris pour les calculs de R et L : $R = \mathrm{Re}(Z)$ *et* $L = \frac{\mathrm{Im}(Z)}{2 \cdot \pi \cdot \mathrm{freq}}$

En testant différents capteurs de courant, dans différentes gammes de courant, nous n'avons retenu que ceux qui nous ont permis de retrouver une impédance de type RL pour des dipôles RL connus testés.

2.2.3.4 Effet du capteur de courant sur une spectroscopie d'impédance

Si la fréquence du signal mesuré dépasse la bande passante du capteur, celui-ci donne une réponse éloignée de la valeur attendue.
Dans le cas du shunt, son impédance est légèrement inductive, ce qui fait dévier le spectre d'impédance de l'élément mesuré dans le plan de Nyquist lorsque la fréquence augmente.

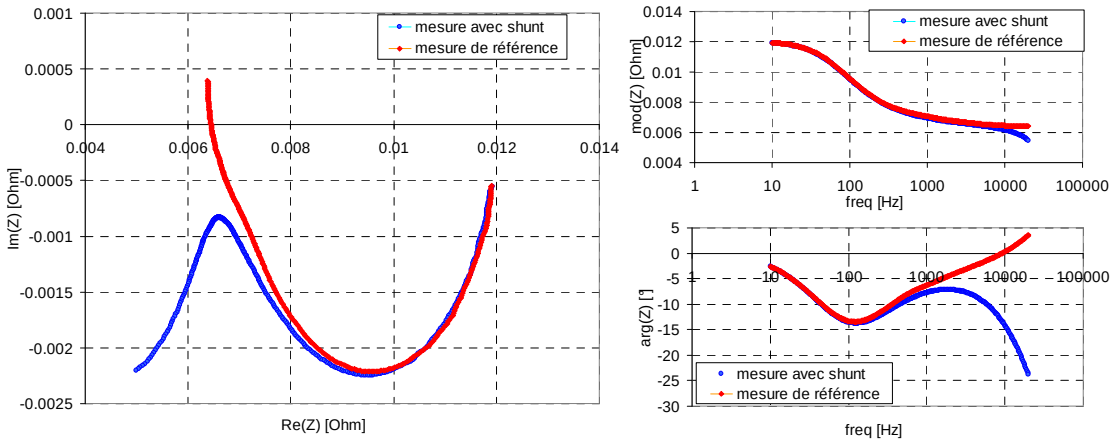


Figure 2-12 : Mesure du courant par shunt et impact sur une spectroscopie d'impédance. Tracés dans le plan de Nyquist (à gauche), ainsi que module et argument en fonction de la fréquence (à droite). Essais sur monocellule H2/O2, 25cm², à 50°C et 2bara. Si on mesure le courant à l'aide d'un shunt, la mesure est en avance par rapport au courant réel (car le shunt est inductif, donc la tension est en avance sur le courant). Cela a pour conséquence de dévier le spectre d'impédance en hautes fréquences par rapport à la référence. La mesure de référence a été faite avec une pince de courant que nous avions qualifiée selon la méthode décrite en 2.2.3.3.

Sur la Figure 2-12, on peut voir par exemple que pour le point de fréquence maximale, le module n'a que peu varié (environ 1mΩ), mais la phase a beaucoup changé (environ -30°). Cette déviation donne donc un tracé dans le plan de Nyquist complètement faux.

On peut néanmoins tenter d'intégrer le modèle du shunt dans la spectroscopie réalisée en l'utilisant. On considère donc le modèle du shunt comme un dipôle RL, soit :

$$I_{mesure} = \left(R_{shunt} + j \cdot L_{shunt} \cdot \omega\right) \cdot I_{réel} \tag{2-4}$$

A l'aide des formules de l'annexe C et des notations qui y sont utilisées, on peut alors intégrer l'équation (2-4) pour corriger la courbe « mesure avec shunt » de la Figure 2-12, soit :

$$\begin{aligned} \mathrm{Re}(Z) &= \left|Z_{avecsondes}\right| \cdot \frac{|Hi|}{|Hv|} \cdot \cos(\theta) \\ \mathrm{Im}(Z) &= \left|Z_{avecsondes}\right| \cdot \frac{|Hi|}{|Hv|} \cdot \sin(\theta) \end{aligned} \tag{2-5}$$

Avec : $\theta = \arg\left(Z_{avecsondes}\right) + \arg(Hi) - \arg(Hv)$

On obtient alors la courbe en Figure 2-13 :

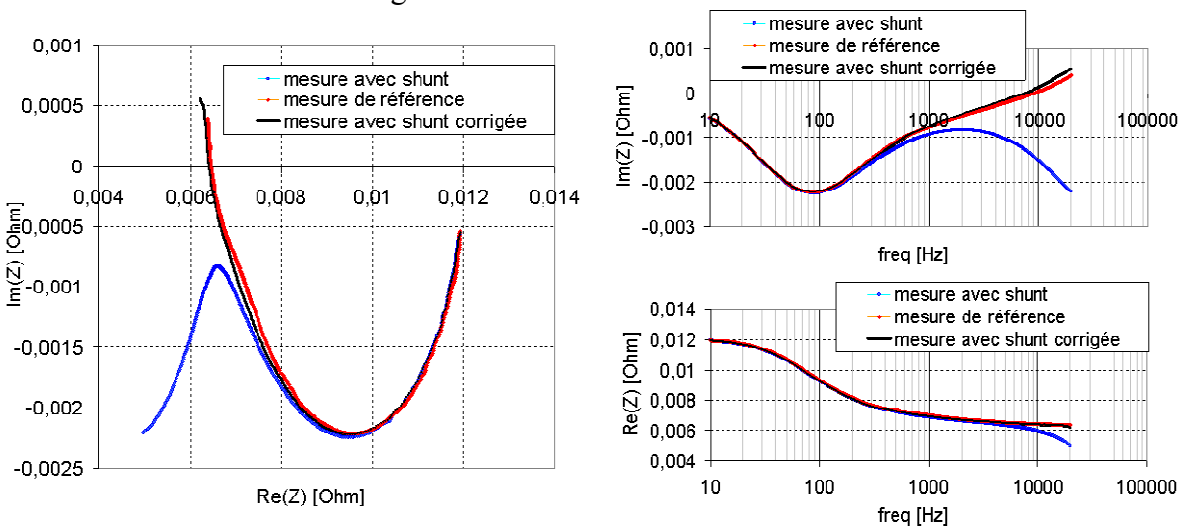


Figure 2-13 : Correction du capteur de courant pour une spectroscopie.
Les courbes sont celles présentées en Figure 2-12. La correction de la mesure a été faite d'après les formules de l'annexe C, avec Hv=1 (fonction de transfert de la sonde de courant, qui vaut 1 car prise directe), et Hi définie par (2-4) et Rshunt=5mΩ (car shunt 100mV, 20A) et Lshunt=22nH (déterminé à la main pour que la courbe corrigée corresponde à la mesure de référence.

Dans cet essai Figure 2-13, il est alors très difficile de pouvoir déterminer quelle est la bonne spectroscopie.
Nous avons cependant choisi de n'utiliser que des capteurs de courant validés selon la méthode décrite en 2.2.3.3 car :

- La mesure par shunt reste une mesure non isolée.
- Cette validation de la correction du shunt a été faite par comparaison avec une mesure réalisée avec un capteur validé. Si nous n'avons pas de mesure étalon, il n'est pas certain qu'un modèle RL soit suffisant pour tous les shunts, spécialement si on est à un faible ou fort courant par rapport à la gamme du shunt (pour la Figure 2-13, nous étions à environ la moitié de la gamme du shunt, soit 12.5A pour 20A).

2.3 Amélioration de la spectroscopie d'impédance

2.3.1 Descriptif de la mise en œuvre d'une spectroscopie d'impédance traditionnelle

Comme cela a été présenté au chapitre 1 en 1.3.3, une spectroscopie d'impédance consiste à imposer un signal d'excitation spécifique sur la pile à combustible et à mesurer sa réponse.
Pour bien saisir la suite de la problématique exposée à partir du paragraphe suivant, il est nécessaire de se pencher en détails sur le fonctionnement d'une spectroscopie d'impédance classique et sur sa réalisation pratique.

Lors d'une spectroscopie d'impédance, le spectromètre envoie un train d'ondes comportant plusieurs paquets destiné à commander la charge active. Le plus souvent, chaque paquet est constitué d'une succession de sinusoïdes ayant toutes la même fréquence propre à ce paquet : on parle alors de spectroscopie monochromatique. Chaque paquet se divise en trois temps :

- Temps de stabilisation, appelé aussi « Settle Time » : temps d'attente pour que les phénomènes transitoires dus au changement de fréquence s'estompent.
- Temps d'acquisition, ou « Integrate Time » : temps d'acquisition des sinusoïdes de courant et de tension.
- Temps de calcul : à partir des sinusoïdes de courant et de tension sont calculés (souvent par FFT) leurs amplitudes et leur déphasage. On peut alors en déduire le module et l'argument de l'impédance, ou encore ses parties réelle et imaginaire. Le temps de calcul est très variable selon l'instrumentation, et dépend aussi du nombre de cycles d'intégration demandé. L'ordre de grandeur reste cependant la microseconde.

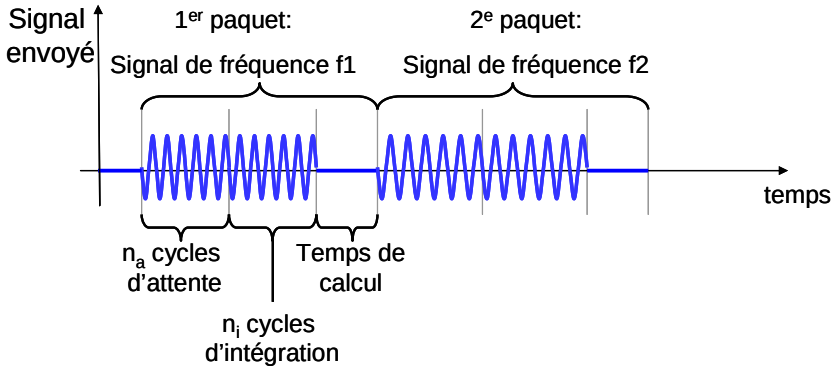


Figure 2-14 : Illustration des paquets envoyés lors d'une spectroscopie d'impédance
Ce signal est le signal type envoyé à la charge active pour la réalisation d'une spectroscopie d'impédance. Chaque point du spectre d'impédance est réalisé à partir de l'envoi d'un paquet d'ondes, qui se divise en trois temps : temps d'attente, temps d'intégration, et temps de calcul.
Durant le temps de calcul, l'application ou non de la sinusoïde ne change a priori rien car aucune mesure n'est faite, ou temps de stabilisation: certains appareils continuent donc de les appliquer, d'autres mettent la consigne à zero.

Pour rendre une spectroscopie d'impédance plus rapide, l'utilisateur peut jouer sur les paramètres suivants :

- Nombre de points à acquérir, c'est-à-dire le nombre de paquets à envoyer, ou en d'autres termes, le nombre de fréquences que l'on veut balayer.

- Nombre de cycles d'attente : connaissant la fréquence appliquée, cela définit le temps de stabilisation.
- Nombre de cycles d'intégration : on peut définir de même le temps d'acquisition.

2.3.2 Problématique avec la spectroscopie traditionnelle

Une des hypothèses principales de la spectroscopie d'impédance est qu'elle doit être faite sur des systèmes stables, ou du moins sur un système dont l'état ne change pas au cours de la mesure.
La stabilité est définie ici par rapport au point de fonctionnement (I_{test}, V_{test}) (cf. 1.3.3) : le système est stable si $I(t) = I_{test}$ et $V(t) = V_{test}$ quel que soit l'instant t pendant les mesures d'impédance. Les conditions expérimentales, telles que la température et la pression, doivent être elles aussi constantes durant la mesure.

Comme nous venons de le voir, lors d'une spectroscopie d'impédance classique, de façon générale, la procédure suivante est effectuée :

- balayage depuis les Hautes Fréquences (HF) vers les Basses Fréquences (BF), les fréquences balayées étant classiquement espacées de façon logarithmique.
- Un certain nombre de cycles (périodes) d'attente est laissé à chaque nouvelle fréquence pour permettre aux régimes transitoires de s'éteindre.
- Un certain nombre de cycles (périodes) est laissé pour calculer l'impédance à la fréquence concernée.

Il en découle que la partie des hautes fréquences est balayée très rapidement (exemple : 1 seconde pour passer de 10kHz à 500Hz, avec environ 100 points par décade). En revanche, lorsqu'on arrive aux basses fréquences, le temps de mesure est non négligeable, surtout si l'on descend en dessous de fréquences inférieures au hertz (Figure 2-15).
Une spectroscopie d'impédance pourra donc prendre de quelques minutes à plusieurs heures !! Attendre une période d'un signal à 1mHz prend en effet 16'40".

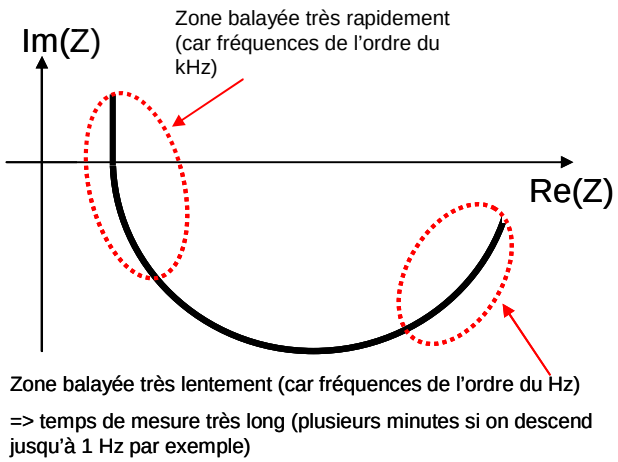


Figure 2-15 : Problématique des durées de mesures lors d'une spectroscopie d'impédance classique
La partie hautes fréquences, située pour les points avec la plus faible partie réelle, se balaye très rapidement, alors que plus on diminue la fréquence, plus le point est long à acquérir.

Cependant, les conditions de stabilité ne sont pas toujours satisfaites tout au long d'une spectroscopie d'impédance, notamment dans le cas d'une pile à combustible dégradée ou défaillante momentanément (assèchement, noyage, etc.).
Comment alors interpréter les mesures d'impédance réalisées si l'hypothèse de stabilité de départ n'est pas vérifiée ?
En effet, identifier les paramètres d'un modèle dynamique petit signal dans un essai où le système n'était pas dans les mêmes conditions au début et à la fin de la mesure est très difficile, car d'un point de vue général, les variations des paramètres ne sont pas linéaires.

Sur la Figure 2-16 est illustrée cette problématique. Si le système était resté sur son point de fonctionnement initial, le spectre d'impédance aurait été celui en vert. Si le système était stable et stabilisé sur son point de fonctionnement final, le spectre d'impédance serait le bleu. Le spectre expérimental est donc constitué, dans cet exemple, par un ensemble de points appartenant à un ensemble de spectres successifs.

Soulignons au passage le problème des batteries, ou plus généralement des accumulateurs électrochimiques : hormis les mesures à courant nul, de nombreuses mesures sont faites lors de la charge ou décharge du composant. L'état du système est donc par nature instable si la mesure n'a pas une durée (très) courte : qu'en est-il de la validité des mesures de spectroscopies d'impédance dans de tels cas ?

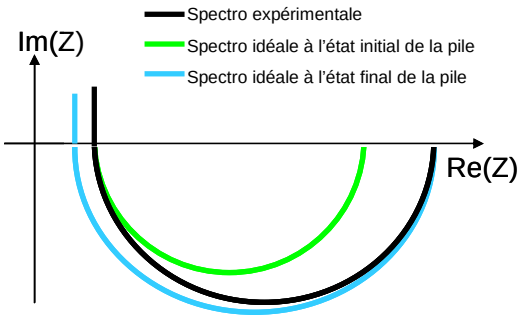


Figure 2-16 : Spectroscopie d'impédance typique effectuée sur un système « non stable »

Pour illustrer de façon simple l'impact de la stabilité du système, trois spectroscopies ont été réalisées l'une à la suite de l'autre (Figure 2-17).

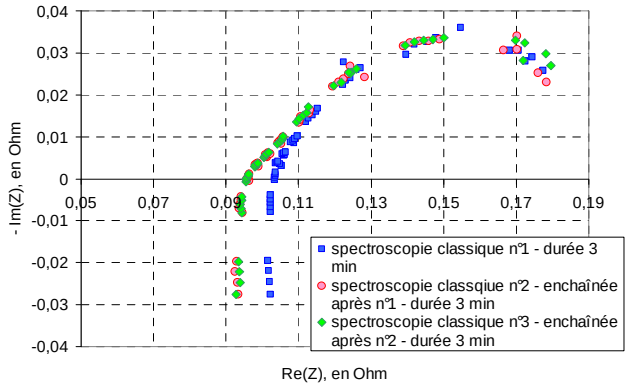


Figure 2-17 : Exemple de spectroscopies d'impédance expérimentales effectuées périodiquement sur une pile à combustible de 1W en train de sortir d'une période d'assèchement.
La première spectroscopie a commencé alors que le système n'était pas encore stable. Tous les points hautes fréquences de cette spectroscopie ont été tracés alors que la pile était encore un peu sèche. Cette dernière rejoint les suivantes pour tout l'arc de cercle basse fréquence.
Les spectroscopies 2 et 3 étant confondues, on peut en déduire que le système était stable.
La question est : quelle est la valeur peuvent avoir les paramètres extraits de la première spectroscopie ? Et surtout, comment savoir que cette spectroscopie n'a pas respecté les conditions de stabilité ?

Chaque spectroscopie d'impédance a duré environ trois minutes.
La première spectroscopie, en bleu, est clairement décalée sur la partie hautes fréquences. La partie basses fréquences de cette spectroscopie, ainsi que les deux spectroscopies suivantes semblent, quant à elles, décrire la même courbe, et donc être dans le même état de stabilité.
Si on s'était limité à la première spectroscopie, quelle confiance pourrait-on avoir dans la mesure ?

2.3.3 Solutions actuelles envisageables

Quelles sont les solutions pour effectuer une mesure de spectroscopie d'impédance dans les conditions les plus stables possibles ?
Globalement, l'idée est de minimiser le temps de mesure, par divers moyens :

Tableau 2-1 : Actions réalisables pour accélérer une mesure de spectroscopie d'impédance

Action	***Avantage***	***Inconvénient***
Diminution du nombre de points	*Moins de points donc mesure plus rapide*	*Perte de qualité du spectre On n'est pas sûr de voir tous les phénomènes*
Diminution du nombre de cycles (périodes) d'attente/intégration	*Chaque point est fait plus rapidement*	*Augmentation de l'erreur sur chaque point.*
Utilisation du multi-sine (*)	*Gain de temps très important, principalement dans les basses fréquences où c'est problématique*	*Tous les appareils ne proposent pas cette option. La précision est moins bonne que de faire point à point.*

(*) Le « multi-sine » consiste à envoyer, à la place d'un signal sinusoïdal, un signal composé typiquement de plusieurs fréquences en général multiples d'une fréquence fondamentale (la plus basse fréquence). Dans son *Bulletin Technique* [59], Solartron propose des méthodes pour mélanger chaque signal monofréquenciel pour créer le « multi-sine » à envoyer.

Généralement, le multi-sine n'est utilisé que pour les basses fréquences, justement là où la perte de temps est la plus importante. En effet, en hautes fréquences, le gain de temps est négligeable. L'analyse se fait aussi par FFT, mais permet de récupérer un nombre de points équivalent au nombre d'harmoniques utilisées dans le signal multi-sine.
L'inconvénient du Multi-sine réside dans son implémentation matérielle : pour pouvoir caractériser un spectre d'impédance avec un seul signal d'excitation, il faut au minimum 3 ou 4 décades de fréquences. Les hautes fréquences vont demander une fréquence d'échantillonnage élevée, et les basses fréquences demandent de mesurer les signaux pendant longtemps. Si on veut pouvoir analyser un signal « multi-sine » utilisant des fréquences réparties sur plusieurs décades, il faut donc avoir des buffers de taille très importantes.

2.3.4 Nouvelle méthodologie proposée : changer l'ordre des fréquences

Les idées suivantes font l'objet d'une demande de brevet

2.3.4.1 Description de l'idée

Comme vu précédemment, une spectroscopie classique sur un système non stable peut non seulement donner des informations fausses, mais le plus important, c'est qu'il n'y a pas de moyens de savoir qu'une spectroscopie est bonne ou pas.
Une méthode possible serait de visualiser la tension moyenne tout au long de la spectroscopie et vérifier qu'elle ne change pas.
A minima, on peut aussi se baser sur la tension de la pile avant et après la spectroscopie par exemple (si c'est le courant qui est contrôlé) : si la tension suivant la mesure est égale à la tension précédente, les chances d'avoir eu un système stable sont grandes … mais le système a pu bouger puis revenir à son état initial.

L'idée de base est donc de modifier l'ordre dans lequel sont balayées les fréquences. Classiquement (cf 1.3.3.1), cet ordre est soit croissant ou soit décroissant, un choix dû à l'origine à la simplicité de sa réalisation, les interfaces avec les instruments de mesures étant assez limitées.

Les améliorations suivantes sont donc toutes basées sur l'idée de ne plus suivre un ordre croissant ou décroissant pour les fréquences balayées, mais de mélanger l'ordre des fréquences.

Si le système est stable, cela ne changera rien au spectre d'impédance final. Il sera identique à celui donné par une spectroscopie d'impédance classique.

Si le système est instable, il sera possible d'obtenir des informations plus ou moins riches (fonction de la nouvelle organisation retenue des fréquences) sur la nature des phénomènes générant l'instabilité du système grâce au réseau de spectres d'impédance obtenus continûment.
De façon visuelle, on pourra savoir « instantanément » si le système est resté stable ou non, si tous les points décrivent ou non une seule et même courbe.

Il reste ensuite plusieurs façons de procéder pour obtenir un ordre de points balayés mélangé. La première pourrait être un ordre aléatoire (cf 2.3.4.2). Un autre moyen (cf 2.3.4.3), plus

facile à implémenter, revient à effectuer plusieurs « sous-spectroscopies » d'impédance d'un certain nombre de points chacune et dont la réunion constitue la spectroscopie d'impédance souhaitée. D'où le nom de « spectroscopies d'impédance entrelacées » proposé pour cette méthode.

2.3.4.2 Première réalisation de l'idée : ordre aléatoire

L'ordre le plus évident lorsqu'on ne désire pas un ordre croissant ou décroissant est un ordre aléatoire.
A la fin de la mesure, les points mesurés dans cet ordre aléatoire sont donc les mêmes que pour une spectroscopie d'impédance classique.

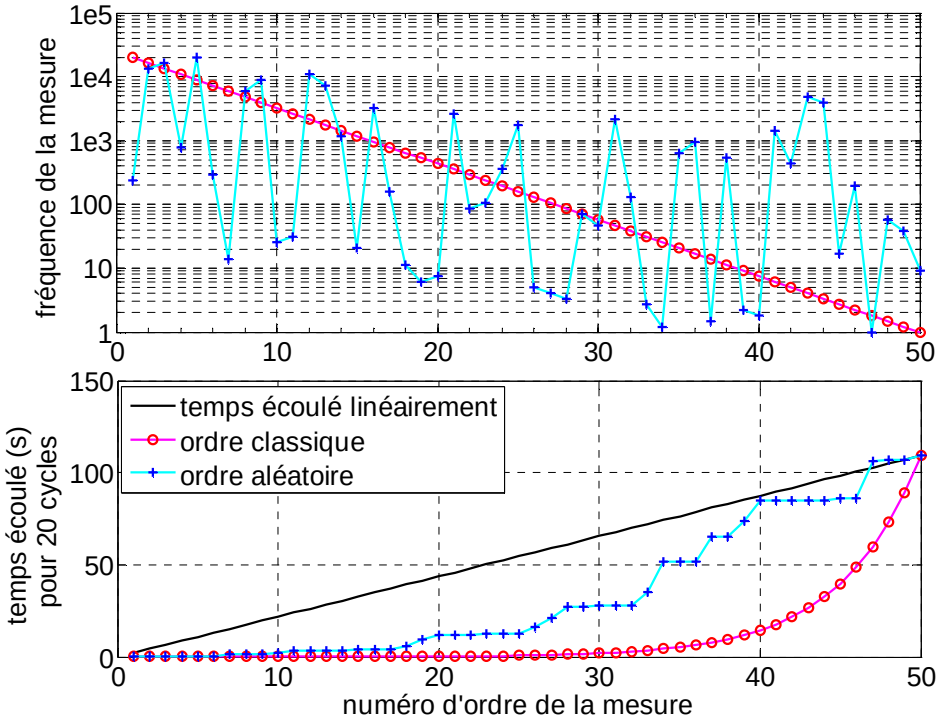


Figure 2-18 : Visualisation et estimation du temps écoulé pour les différentes procédures de spectroscopies d'impédance dont une avec un ordre aléatoire des fréquences.
L'ordre étant aléatoire, la répartition serait évidemment différente avec un autre tirage.

Cette figure illustre bien la problématique de l'ordre classique : en moins de 20s, 40 points ont été réalisés, mais les 10 derniers points prennent environ 90s.
L'ordre aléatoire, quant à lui, suit plus ou moins la courbe linéaire de temps écoulé : le nombre de points réalisés par unité de temps est à peu près constant, mais dépend du tirage.

Cependant, par nature, l'ordre aléatoire ne donne pas toujours la même répartition. Cela peut donc rendre difficile la comparaison de deux courbes si les points n'ont pas été prix dans le même ordre (si le système est instable).
L'ordre aléatoire n'est de plus pas facilement implantable sur un spectromètre classique,la plupart des spectromètres ne permettant pas d'éditer le vecteur fréquence, ou alors il est fastidieux de rentrer toutes les fréquences à la main.

2.3.4.3 Deuxième réalisation de l'idée : spectroscopies d'impédance entrelacées

Une autre solution, et c'est cette solution qui sera gardée par la suite, consiste à séparer les points en plusieurs spectroscopies, appelées ici « sous spectroscopies ».
L'avantage principal est une implémentation assez facile sur un appareil de mesures déjà existant : puisque chaque « sous-spectroscopie » est une spectroscopie classique, il suffit de spécifier les points initiaux et finaux de chaque sous spectroscopie.

L'idée est d'effectuer n « sous-spectroscopies » d'impédance de peu de points au lieu d'une seule. La réunion de ces n « sous-spectroscopies » d'impédance donne la spectroscopie d'impédance finale avec N points correspondant à N fréquences différentes balayées.

Chaque « sous-spectroscopie » d'impédance est une spectroscopie d'impédance traditionnelle (c'est-à-dire avec un balayage décroissant ou croissant des fréquences), mais avec très peu de points. Ces points sont formés à partir de la suite de point de la spectroscopie principale par décimation d'une fréquence sur n.
Selon cette variante, chaque sous-suite de fréquences présente au moins une fréquence comprise entre deux fréquences consécutives d'une autre sous-suite. Il y a donc entrelacement entre chacune des n sous-suites, et non pas seulement entre deux sous-suites voisines.

Globalement, la réunion de toutes les spectroscopies revient à faire se chevaucher les fréquences.

Ces n « sous-spectroscopies » d'impédance sont ensuite elles-mêmes classées classiquement par ordre décroissant ou croissant selon la première fréquence balayée pour chacune d'elles.
Même si, d'une manière générale, le nombre de points pour chacune des « sous-spectroscopies » d'impédance n'est pas nécessairement le même, il paraît plus simple de procéder à une répartition uniforme des points.

Par exemple, nous souhaitons obtenir une spectroscopie d'impédance finale avec N=12 points correspondant aux 12 fréquences suivantes : 10kHz, 5kHz, 2kHz, 1kHz, 500Hz, 200Hz, 100Hz, 50Hz, 20Hz, 10Hz, 5Hz, 2Hz.

On pourrait réaliser cette spectroscopie d'impédance en entrelaçant n=3 « sous-spectroscopies » d'impédance de nombres de points identiques classées dans un ordre décroissant :

- « sous-spectroscopie » d'impédance n°1 avec les fréquences : 10kHz, 1kHz, 100Hz, 10Hz
- « sous-spectroscopie » d'impédance n°2 avec les fréquences : 5kHz, 500Hz, 50Hz, 5Hz
- « sous-spectroscopie » d'impédance n°3 avec les fréquences : 2kHz, 200Hz, 20Hz, 2Hz.

En entrelaçant n=4 « sous-spectroscopies » d'impédance de nombres de points identiques classées dans un ordre décroissant :

- « sous-spectroscopie » d'impédance n°1 avec les fréquences : 10kHz, 500Hz, 20Hz
- « sous-spectroscopie » d'impédance n°2 avec les fréquences : 5kHz, 200Hz, 10Hz
- « sous-spectroscopie » d'impédance n°3 avec les fréquences : 2kHz, 100Hz, 5Hz.
- « sous-spectroscopie » d'impédance n°4 avec les fréquences : 1kHz, 50Hz, 2Hz.

Etc.

Classiquement, nous réalisons des spectres d'impédance avec N=400. Il est alors possible de prendre par exemple n=20 avec 20 points pour chacune des « sous-spectroscopies » d'impédance.

Sur la Figure 2-19 est illustré l'entrelacement de n=4 « sous-spectroscopies » d'impédance pour obtenir un spectre d'impédance final avec N=16 points dans le cas où le système est supposé stable.

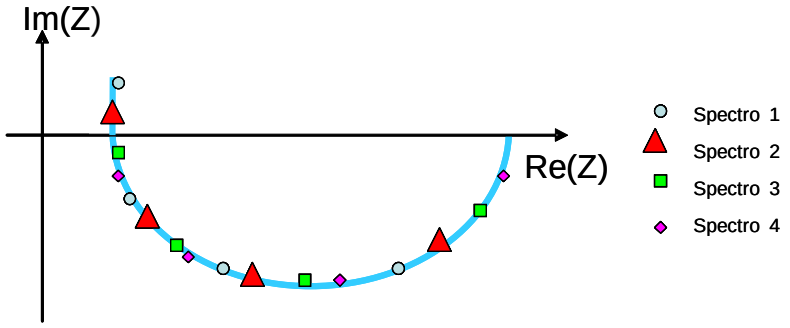


Figure 2-19 : Exemple d'entrelacement de spectroscopies d'impédance classiques (n=4, N=16)

De manière générale, on peut lister les points dans l'ordre classique par la formule suivante qui donne les fréquences dans l'ordre décroissant et de façon à avoir les points espacés logarithmiquement :

$$\mathrm{freq}(i) = f_{min} \cdot \exp\left(\ln\left(\frac{f_{max}}{f_{min}} \right) \cdot \frac{(i-1)}{N} \right) \qquad \forall i = 1..N$$

(2-6)

N = nombre de points total
fmax = fréquence maximale
fmin = fréquence minimale

On peut donc en déduire la liste des fréquences minimale et maximale de chaque sous-spectroscopie :

$$f_{min\text{-}sous\text{-}spectro}(j) = f_{min} \cdot \exp\left(\ln\left(\frac{f_{max}}{f_{min}} \right) \cdot \frac{(j-1)}{N} \right) \qquad \forall j = 1..n$$

$$f_{max\text{-}sous\text{-}spectro}(j) = f_{min} \cdot \exp\left(\ln\left(\frac{f_{max}}{f_{min}} \right) \cdot \frac{(N-n+j)}{N} \right) \qquad \forall j = 1..n$$

(2-7)

N = nombre de points total
n = nombre de « sous-spectroscopies » d'impédance
fmax = fréquence maximale
fmin = fréquence minimale

Ces deux listes de fréquences peuvent alors servir à paramétrer un spectromètre standard, lequel fera n spectroscopies à la suite, de p points chacune, avec les fréquences minimale et maximale définies ci-dessus (eq (2-7)).

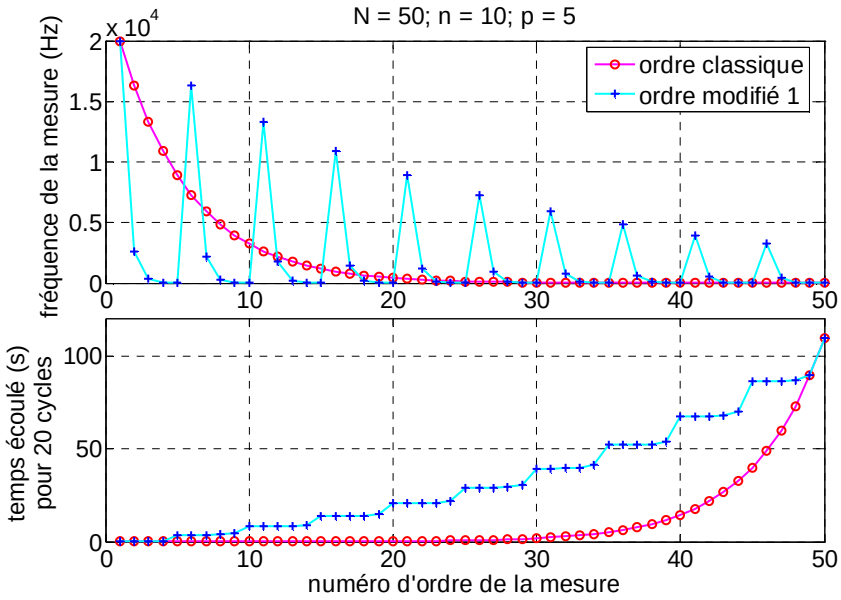


Figure 2-20 : Visualisation et estimation du temps écoulé pour les différentes procédures de spectroscopies d'impédance avec ordre modifié
N = nombre de points total
n = nombre de « sous-spectroscopies » d'impédance
p = nombre de points par « sous-spectroscopie » d'impédance

Sur la Figure 2-20 (graphe du haut), l'exemple donné illustre la grande différence dans l'ordre du balayage des fréquences entre cette procédure innovante (spectroscopies entrelacées) et une procédure classique. Nous venons systématiquement re-balayé des hautes fréquences (sollicitant les phénomènes physiques rapides) vers les basses fréquences (sollicitant les phénomènes physiques lents). Ainsi, nous maximisons les chances de repérer des variations de phénomènes physiques rapides tout au long des mesures contrairement à la procédure classique.

Toutes les « sous-spectroscopies » d'impédance étant effectuées avec les mêmes caractéristiques (nombre de cycles d'attente et nombre de cycles de calcul) que celles d'une seule spectroscopie d'impédance, la durée de calcul pour obtenir le spectre total sest identique pour notre procédure innovante et pour la procédure classique. C'est ce qui est illustré sur la Figure 2-20 (graphe du bas). Cependant, il est possible de voir que le temps écoulé pour réaliser une mesure (attente et calcul) est très progressif et plutôt bien réparti avec notre procédure innovante, permettant un suivi bien meilleur de l'évolution du système.

Cette méthode appliquée systématiquement permet de savoir si le système est resté stable pendant la durée des mesures. Elle peut être avantageusement utilisée dès que l'on effectue une spectroscopie d'impédance quel que soit le système électrique à caractériser.

Pour terminer, sur la Figure 2-21 est proposé un exemple d'application de cette procédure innovante à une pile à combustible de 1W en régime instable (la pile est en train de sortir progressivement d'une période d'assèchement). Une spectroscopie d'impédance effectuée classiquement aurait été similaire à celle de la Figure 2-17 et n'aurait jamais pu révéler une

telle évolution des phénomènes physico-chimiques rapides pendant ces mesures d'une durée d'environ 3 minutes.

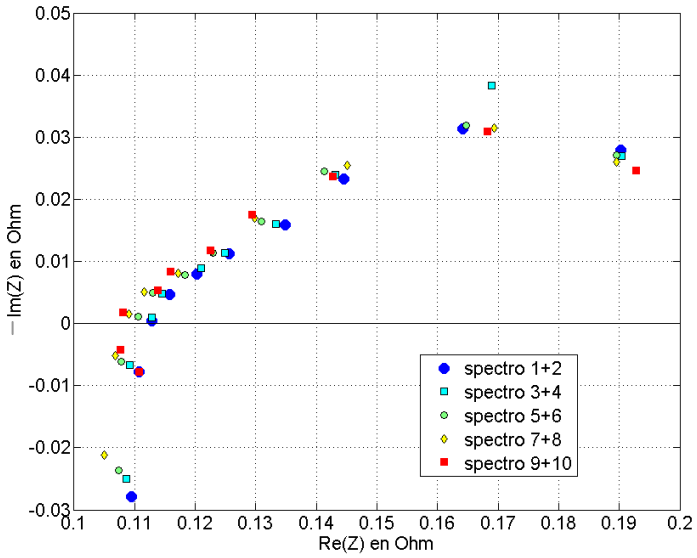


Figure 2-21 : Exemple d'application de notre première procédure innovante de spectroscopie d'impédance sur une pile à combustible de 1W en train de sortir d'une période d'assèchement.
Cette figure est à comparer avec la Figure 2-17: avec le même nombre de points, on est capable de détecter ici que la pile n'était pas dans un état stable lors de la mesure.

Notons que pour un système stable, réaliser les points dans n'importe quel ordre ne change rien au résultat final.
On a donc tout intérêt à ne pas utiliser l'ordre conventionnel pour une utilisation sur des systèmes potentiellement instables.

2.3.5 Méthodologie pour une spectroscopie d'impédance la plus riche possible

Comme cela a été montré dans le paragraphe précédent (2.3.4), une spectroscopie d'impédance sur une pile instable est très difficile à réaliser.
La méthode présentée ci-dessus consiste à mélanger l'ordre des points. Cette façon de procéder permet notamment de détecter immédiatement si une spectroscopie a été réalisée dans des conditions stables ou pas.
Cependant, si le système diverge, il est difficile de déterminer comment il diverge. Un engorgement d'une pile à combustible est un cas de système divergent.

Sur la plupart des instruments de mesures permettant de réaliser des spectroscopies d'impédance, les données récupérées en chaque point sont :

- fréquence,
- partie réelle,
- partie imaginaire

Les parties réelle et imaginaire peuvent être remplacées par module et argument bien évidemment.

De façon classique, le signal envoyé par l'instrument de spectroscopie d'impédance peut être divisé en trois temps pour chaque fréquence :

- temps de stabilisation, où le signal sinusoïdal est envoyé. Ce temps permet de stabiliser le système sur cette fréquence.
- temps de mesure, le même signal continue d'être envoyé, et est enregistré, en vue de déterminer la différence d'amplitude et le déphasage entre les signaux tension et courant récupérés de la pile. Ces informations sont traitées pendant le « temps de calcul », pour obtenir, typiquement, les valeurs des parties réelle et imaginaire pour la fréquence donnée.
- temps de calcul, durant ce temps, selon les spectromètres, le signal continue d'être émis, ou pas. Aucune mesure n'est faite.

Une information utile qu'il faudrait donc acquérir serait le degré de dégradation entre chaque point. Dans le cas d'une pile, cette information pourrait être la tension de la pile (si c'est le courant qui est contrôlé). Reste à déterminer à quel moment récupérer cette tension.

D'un point de vue diagnostic, il faudrait pouvoir récupérer pour chaque point les données suivantes, en plus des données classiquement acquises, en considérant que c'est le courant qui est contrôlé :

- temps (instant d'exécution du point, ou instant précédent/suivant son exécution)
- tension (tension moyenne notée U_{DC}, à l'instant de l'exécution du point, ou instant précédent/suivant son exécution)

Ce couple {temps, U_{DC}} peut apporter des informations lors des extractions de paramètres (cf Chapitre 3).

Pour mesurer la tension moyenne de la pile, il est possible d'utiliser une voie supplémentaire de l'analyseur de fonction de transfert, mais cela n'est pas forcément disponible matériellement. Suivre et enregistrer la tension avec un deuxième appareil est délicat, car il faut pouvoir faire le lien par la suite avec les données de l'analyseur.
On pourrait donc utiliser « le temps de calcul » pour mesurer la tension moyenne de la pile U_{DC} ou d'autres signaux.

Pour donner une vision plus claire, voici la forme d'onde envoyée par l'analyseur de fonction de transfert lors de la réalisation d'une spectroscopie d'impédance, avec les paramètres à récupérer :

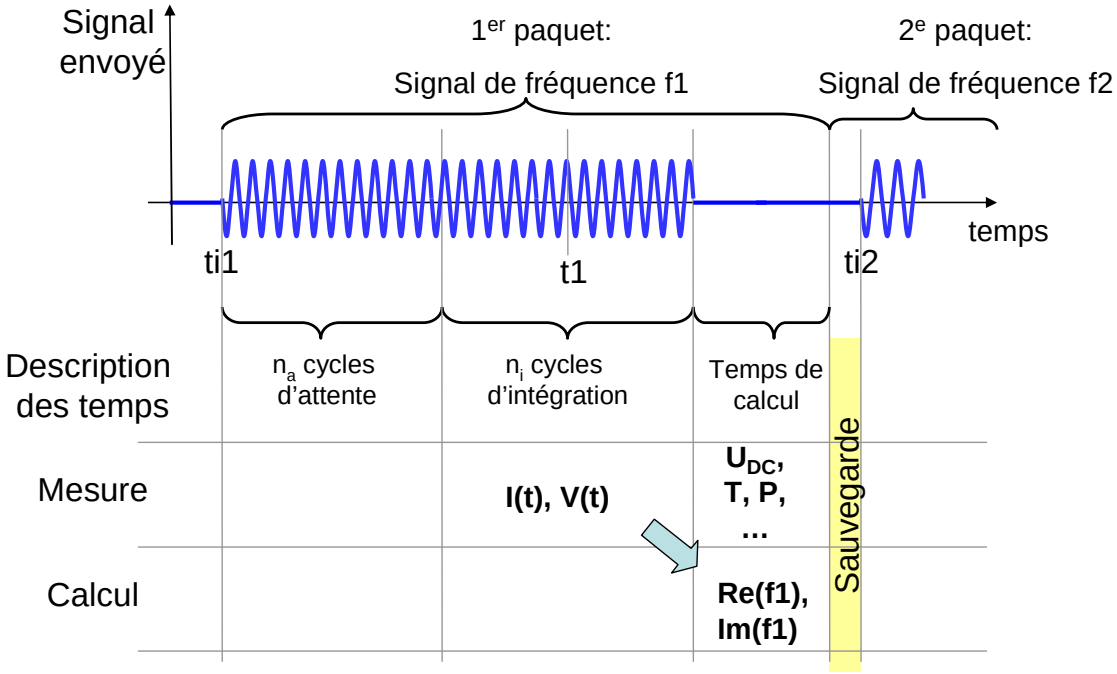


Figure 2-22 : Train d'onde envoyé lors d'une spectroscopie d'impédance
Les données {f1, Re(f1), Im(f1)} sont récupérées grâce à l'acquisition durant le « temps de mesure » et calculées classiquement durant le « temps de calcul »..
Les données U_{DC}, P, T, … peuvent être récupérées durant le « temps de calcul », où aucune mesure n'est faite.
Durant le temps de sauvegarde sont enregistrés : f1, Re(f1), Im(f1), t1 (et/ou ti1), U_{DC}, T, P, …

L'utilisation du temps de calcul pour mesurer la tension permet aussi de pouvoir passer du mode AC au mode DC nécessaire à la mesure de la tension moyenne.
Le mode AC est typiquement utilisé pour l'acquisition des signaux, car il permet de supprimer la composante continue du signal et ainsi calibrer la gamme du capteur sur l'amplitude du signal alternatif. Généralement, la fréquence de coupure du filtre utilisé pour le mode AC est de l'ordre de 1Hz. Ce mode est donc utilisable pour des signaux dont la fréquence est supérieure à cette fréquence de coupure.

Si l'appareil de mesure dispose de plusieurs voies, peuvent aussi être rajoutés certains paramètres, récupérés au même instant que la tension, tels que :

- Température moyenne ou même plusieurs températures
- Pression Anode et/ou Cathode
- Débits
- Etc.

Ces derniers paramètres pourraient en effet être intéressants dans certains cas particuliers (cas où la pression est susceptible de varier très brutalement, etc.), mais semblent, a priori, moins importants que le couple {temps, U_{DC}}. Bien évidemment, si le courant moyen I_{DC} est susceptible de changer, il convient de mesurer ce dernier en même temps que U_{DC}.

L'avantage de ne garder que les couples {fréquence, Re(Z), Im(Z), temps, I_{DC}, U_{DC}} permet de ne réaliser qu'une modification logicielle. Il n'y a pas besoin de rajouter une autre instrumentation plus ou moins spécifique ou d'autres capteurs.

Une spectroscopie enregistrant ces paramètres permettrait une analyse très intéressante d'essais en conditions instables, comme 2.4.5 par exemple, ou lorsque la pile est dégradée.

Dans notre étude, seuls les paramètres traditionnels {fréquence, partie réelle, partie imaginaire} ont été récupérés. Il est en effet difficile de reprogrammer comme on le souhaite un appareil de mesure, bien que réalisable si le code de ce dernier est accessible.
Nous proposons une première piste de méthode d'analyse en 3.5.3, où nous exploitons les données {fréquence, Re(Z), Im(Z), temps}.

2.4 Formes d'ondes employées

Cette partie fait aussi l'objet d'une demande de brevet sur les couplages des méthodes expérimentales pour améliorer la robustesse et la précision des extractions de paramètres.

2.4.1 Introduction

Toujours dans le souci de la qualité des mesures, souci qui nous a poussés à toutes les considérations apportées dans le présent chapitre, il faut être sûr des valeurs obtenues par tel ou tel type de mesure.
L'idée a donc été de marier plusieurs signaux entre eux.
De cette façon, certains paramètres pourront être déterminés par une mesure et confirmés par une autre (par exemple : la résistance électrique venant de la spectroscopie d'impédance et/ou de l'échelon), rendant au final le diagnostic plus robuste.
D'un autre point de vue, certaines mesures pourront être utilisées pour en compléter d'autres, comme par exemple des paramètres acquis lors de mesure « petit signal » (spectroscopie d'impédance par exemple) qui serviront à la l'extraction de paramètres issus de mesures fort signal (balayages en courant par exemple).

Outre les formes d'ondes « traditionnelles », à savoir un échelon seul, une spectroscopie seule, ou un balayage seul, voici des exemples de formes d'ondes utilisées plus complexes.

2.4.2 Exemple de forme d'onde petit signal

Les motifs petits signaux sont principalement utilisés pour caractériser la pile à combustible lors de son fonctionnement. En effet, le courant moyen débité par la pile à combustible ne varie pas ou peu, et permet à celle-ci de pouvoir assurer sa mission.

Le motif suivant présente donc des excitations petits signaux pouvant être utilisées pour suivre une dégradation. C'est ce motif qui sera utilisé lors des essais d'endurance pour suivre un assèchement ou un noyage (chapitre 4).

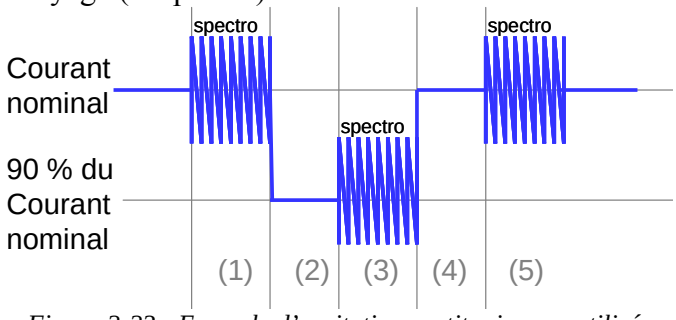


Figure 2-23 : Exemple d'excitations petits signaux utilisé

Exemple d'application d'une demande de brevet

Ce motif est constitué de 3 spectroscopies d'impédance (1), (3), (5), et deux échelons (2), (4) permettant ainsi de pouvoir extraire des paramètres de chaque essai et de les comparer entre eux.

Le fait d'associer spectroscopies d'impédance et échelons permet de garantir un bon recoupage des mesures, pour obtenir une interprétation moins sensible aux erreurs.
Bien sûr, chaque spectroscopie d'impédance peut être « entrelacée », suivant la méthode expliquée en 2.3.4.3, pour être sûr que chaque spectroscopie a été réalisée dans des conditions de stabilité.

2.4.3 Exemple de forme d'onde fort signal

Le signal de base utilisé ici est le balayage en courant, depuis 0A au courant nominal (cf 1.3.2.2). La fréquence de ce balayage est à déterminer selon la pile utilisée. En effet, chaque pile peut avoir une réponse différente selon la technologie employée, sa surface, son alimentation en gaz, etc. De plus, il est nécessaire de réaliser des balayages à différentes fréquences, de façon à exciter les différentes composantes de temps physico-chimiques.
D'après la constitution de notre modèle fort signal (cf 3.3.1), il est nécessaire d'avoir au moins la valeur de la résistance électrique relative à chaque balayage. Pour cela, nous proposons donc d'intercaler une spectroscopie entre chaque balayage.
Cette caractérisation fort signal, à différentes fréquences, accompagnées des spectroscopies d'impédance permettront de constituer un état de référence de la pile, que l'on pourra comparer à la réponse de la même pile lorsqu'elle sera dégradée. La comparaison des deux réponses permettra l'analyse de la dégradation subie, présentée en 4.2 .

Typiquement, nous avons utilisé un panel de 3 à 5 fréquences, comprises entre quelques milli hertz et quelques hertz pour le balayage en courant.
Dans la même optique que la spectroscopie entrelacée (cf 2.3.4.3), on peut reproduire la série de balayage plusieurs fois, pour que le balayage se soit bien stabilisé (cf 2.4.4).

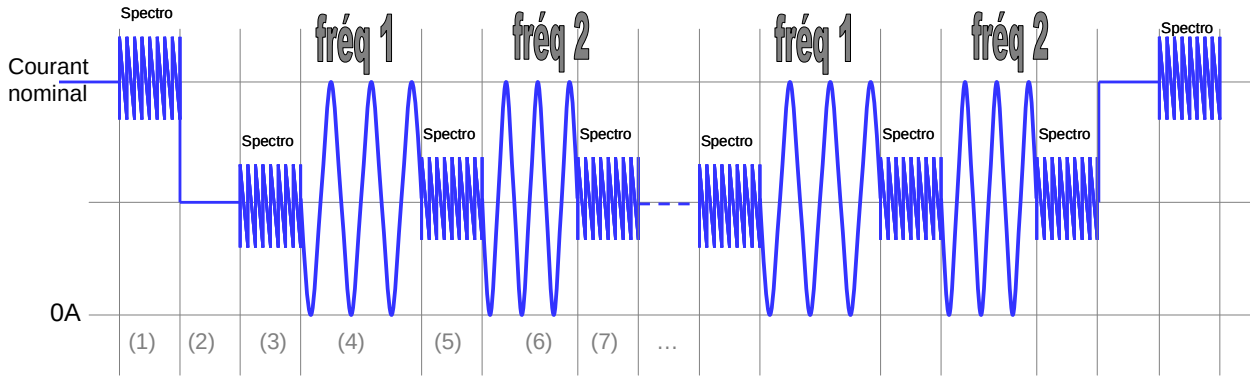


Figure 2-24 : Exemple de caractérisation fort signal

Exemple d'application d'une demande de brevet

Ce motif est constitué de spectroscopies d'impédance (1), (3) ,(5),… ainsi que de balayages (4), (6), …
Chaque spectroscopie peut être entrelacée. Ici sont représentées seulement deux fréquences de balayages, répétées au moins deux fois, mais on peut utiliser un panel de fréquences beaucoup plus riche.

C'est ce type de motif qui sera utilisé lors des essais d'endurance en assèchement et noyage (cf 4.3), pour vérifier par la suite que la pile n'a pas souffert de ces essais.

2.4.4 Impact du balayage en courant ou d'une caractérisation fort signal

Comme énoncé dans le paragraphe précédent, nous préconisons de répéter plusieurs fois la série de fréquences pour les balayages de la forme d'onde fort signal.
En effet, un balayage en courant peut avoir un impact fort sur la pile. Il faut que la pile se stabilise dans le régime imposé, de façon à avoir une réponse reproductible par période.
Dans les essais présentés en 4.3, nous avons répété la suite de fréquences {100mHz, 500mHz, 1Hz, 10Hz} quatre fois, chaque balayage étant séparé par une spectroscopie d'impédance (cf Figure 2-25).

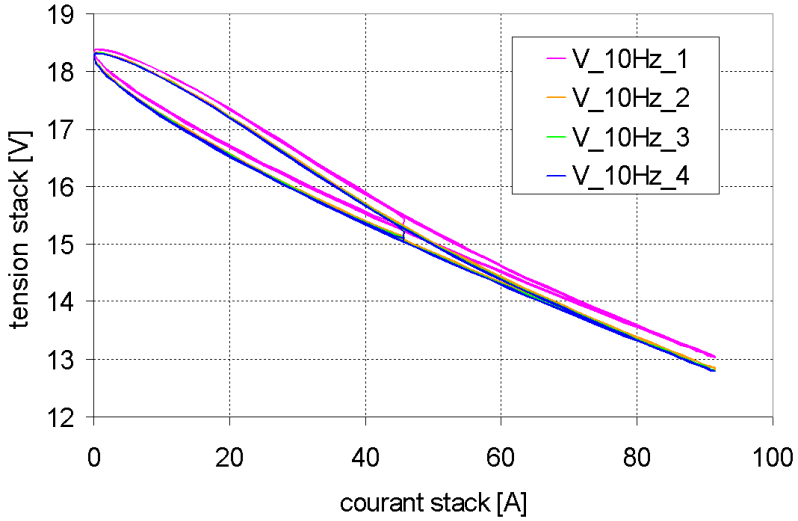


Figure 2-25 : stabilisation du régime de balayage à 10Hz
Essais sur un stack H2/O2, 20 cellules, 93cm².
Durant cet essai, reprenant le motif introduit en 2.4.3, la suite de fréquences suivante a été répétée quatre fois : 100mHz, 500mHz, 1Hz, 10Hz.

On peut donc voir qu'il faut laisser un certain temps à la pile pour que la réponse en tension devienne périodique.
Comme durant notre essai les débits sont restés fixés à une valeur permettant le bon fonctionnement au courant maximum, pour les plus faibles courant les sur-débits ont été importants. Nous pensons donc à un léger assèchement de la pile, ou du moins, à une légère modification de ses paramètres internes.

Pour vérifier cela, on utilise les spectroscopies d'impédance réalisées entre chaque balayage :

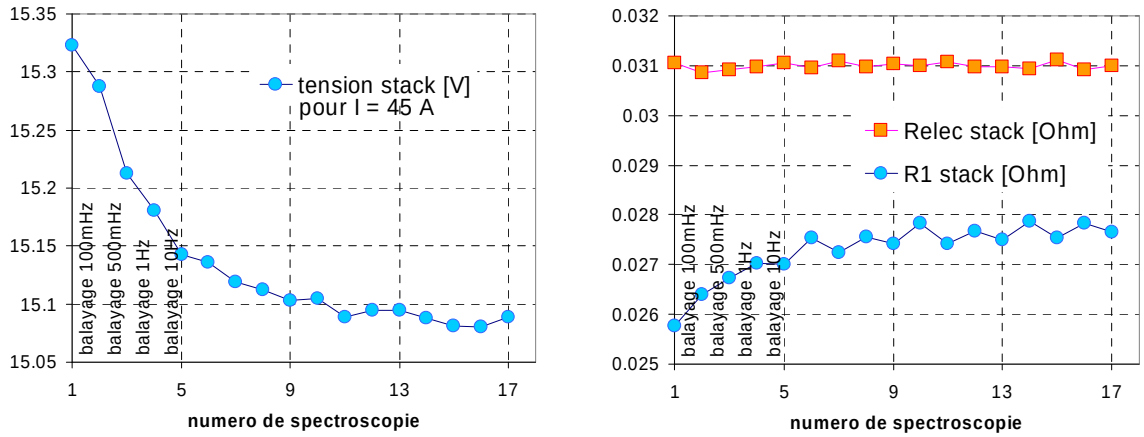


Figure 2-26 : évolution de la tension entre les balayages, impact sur Relec et R1
Lors du motif introduit en 2.4.3, la tension du stack entre chaque balayage diminue. La spectroscopie numéro 1 correspond à la première spectroscopie réalisée, puis a suivi le balayage à 100mHz, puis la spectroscopie numéro 2, etc. On peut remarquer qu'au bout de 2 séries de 4 balayages aux fréquences annoncées, la tension se stabilise à environ 15.08V pour 45A. La résistance électrique ne semble pas avoir bougé, R1 serait le principal paramètre affecté, passant de ~26m Ω à 27.5mΩ.

Le modèle d'impédance pour expliciter R1 est proposé en 3.3.2. R1 correspond ici à la largeur de l'arc de cercle d'impédance dans le plan de Nyquist, entre 5Hz et 10kHz.

La principale conclusion qu'on peut tirer est que les paramètres internes de la pile tendent à se stabiliser autour d'une valeur au bout de quelques séries de balayages en courant. Lors d'un tel motif, il faut donc tester au préalable combien de séquences sont nécessaires pour que la réponse de la pile s'installe dans ce régime.

2.4.5 Superposition de spectroscopies d'impédance à un balayage en courant

Dans les exemples précédents, les motifs des formes d'ondes ont été formés de manière séquentielle, en mettant bout à bout des formes standardes.
Une deuxième solution est de combiner temporellement plusieurs formes d'ondes, par exemple, des formes d'ondes petit signal et fort signal (Figure 2-27).

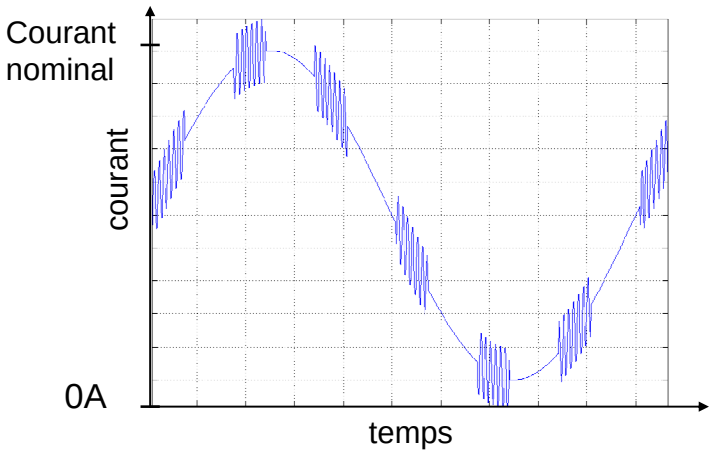


Figure 2-27 : Exemple de superposition temporelle de signaux

Exemple d'application d'une demande de brevet

Durant un balayage en courant, nous pouvons superposer des spectroscopies d'impédance, de façon à avoir une idée de l'évolution des paramètres du modèle petit signal durant un balayage. Puisque chaque spectroscopie ets faite alors que le courant varie, il convient de paramétrer celle-ci pour qu'elle soit la plus rapide possible, de façon à pouvoir considérer la variation de courant comme négligeable pendant la mesure.

Nous proposons de superposer des spectroscopies d'impédance, de faible amplitude, à un balayage fort signal en courant. Ceci permet d'évaluer la valeur des paramètres du modèle petit signal, extraits grâce aux spectroscopies d'impédance, en vue d'affiner le modèle.
Il s'agit d'un exemple typique de ce que pourrait apporter 2.3.5 : pour chaque point de chaque spectroscopie, on aurait accès aux valeurs {f, Re(Z), Im(Z), temps, I_{DC}, U_{DC}, …).

Les limitations de ce motif sont les suivantes :

- Il faut attendre que le balayage soit entré en régime stabilisé (cf 2.4.4) avant de pouvoir analyser les résultats des spectroscopies.
- Le temps alloué à chaque spectroscopie doit être le plus court possible, de façon à considérer la variation de courant comme négligeable durant la mesure
- L'amplitude des oscillations de la spectroscopie doit être ajustée en fonction du courant moyen : si l'on garde une amplitude fixe, il est fort probable que les spectroscopies réalisées à faible courant ne soient pas valables, car hors domaine de linéarité.

Une première analyse de cette méthode est présentée au chapitre 3 au 3.4.2.4 où nous avons réalisé des spectroscopies rapides, pour pouvoir caractériser la valeur de la résistance électrique.

2.5 Descriptif de l'instrumentation de mesure employée

La réalisation des différents motifs proposés a pu être mise en place sur les instrumentations de mesure modulaires disponibles chez HELION. A titre d'exemple, les améliorations de la spectroscopie d'impédance (spectroscopie entrelacée notamment) ont été intégrées. Ces instrumentations sont constituées de cartes d'acquisition/génération de signaux, d'unités de traitement (PC), de capteurs de courants et de charges actives (Figure 2-28).

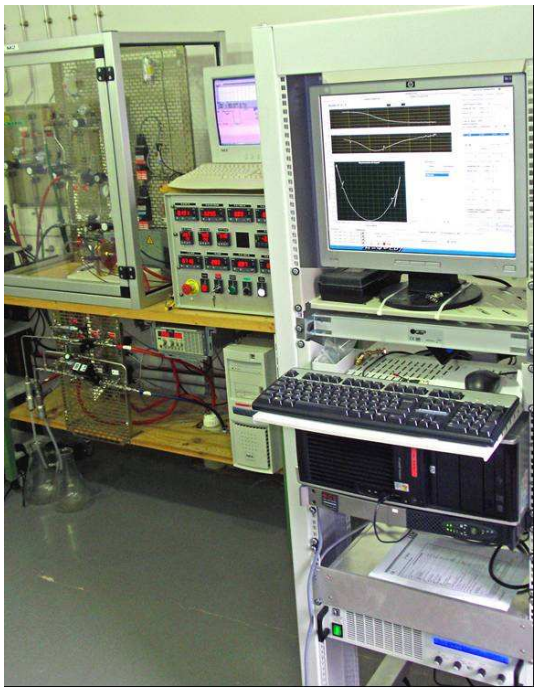


Figure 2-28 : présentation d'une instrumentation de mesure modulaire HELION

L'interface utilisateur permet entres autres de définir plusieurs séquences, dans lesquelles sont spécifiées le type de signal, son amplitude, la plage de balayage en fréquence ainsi que le couplage (AC/DC des mesures). Il est alors possible de paramétrer des motifs complexes, comme ceux présentés en 2.4.2 ou 2.4.3.
Il est également possible de piloter plusieurs voies d'excitation, permettant de superposer plusieurs signaux en même temps (cf. 2.4.5).

L'analyse fréquentielle associée permet de visualiser des calculs d'impédance (Nyquist, Bode) ainsi que des calculs d'harmoniques (THD).

L'enregistrement des signaux temporels peut se faire sur différents horizons de temps, permettant de sauvegarder par exemple les essais de balayages en courant, et peut se faire à haute fréquence d'échantillonnage, ce qui permet par exemple d'analyser les essais d'échelons.

Ce sont ces instrumentations de mesure modulaires qui ont été utilisées dans le cadre des essais réalisés notamment pour la campagne d'engorgement/assèchement présentée dans le chapitre 4 au 4.3.

2.6 Conclusion

Ce chapitre a mis en avant tous les problèmes rencontrés pour la métrologie et le montage électrique, ainsi que les aspects, souvent négligés, des forts courants et hautes fréquences.

Une fois maîtrisée la connaissance de ces problèmes, nous avons pu réaliser divers essais, principalement dans les locaux d'HELION, sur des monocellules et des stacks. Les résultats de certains de ces essais seront développés dans le chapitre 4.

Les améliorations apportées à la spectroscopie d'impédance (cf. 2.3 et faisant l'objet d'une demande de brevet), méthode utilisée dans de nombreux domaines, permettent de réaliser des spectroscopies d'impédance sur des systèmes « peu stables » et surtout de prendre en compte une certaine évolution du système lors de la mesure.

La plus importante information que l'on peut tirer de ces développement est la justesse du relevé expérimental (sous couvert d'avoir résolu tous les problèmes techniques et métrologiques) : avec une spectroscopie d'impédance classique, si le système diverge, on n'a aucun moyen de dire si le spectre d'impédance est bon ou non. Avec les spectroscopies d'impédance entrelacées, on peut savoir si la mesure a été faite sur une pile stable ou pas.

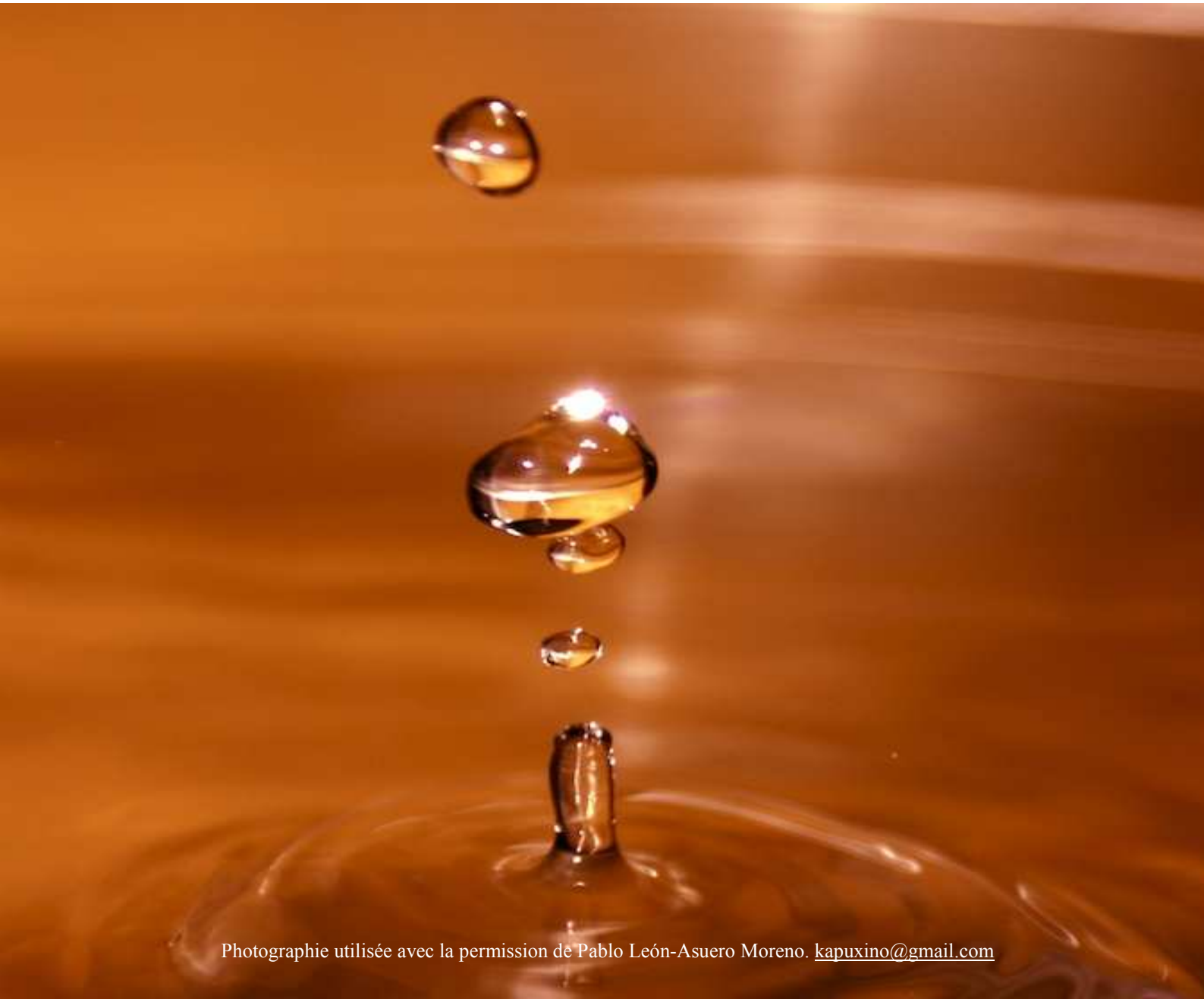
Le fait de changer l'ordre dans lequel sont balayées les fréquences (demande de brevet) peut même s'étendre à des domaines bien plus vastes que la spectroscopie d'impédance électrochimique : toutes les spectroscopies d'impédance se faisant par l'envoie d'un train d'onde composé de paquets mono-fréquentiels peuvent être améliorées par notre procédé.

Enfin, les formes d'ondes présentées à la fin de ce chapitre et qui seront utilisées dans la suite, (cf 2.4) faisant elles aussi l'objet d'une demande de brevet, permettent de coupler différentes analyses (petits et forts signaux), pour extraire quasi-simultanément ou de manière très imbriquée des paramètres de modèles petits signaux et forts signaux. Ceci est naturellement destiné à rendre le diagnostic le plus robuste possible.



Chapitre 3

Modélisation et Paramétrisation



Photographie utilisée avec la permission de Pablo León-Asuero Moreno. kapuxino@gmail.com



3.1 Introduction

Dans le chapitre précédent ont été présentées toutes les procédures expérimentales permettant d'effectuer, dans de très bonnes conditions, diverses mesures électriques non invasives sur une pile à combustible (spectroscopies d'impédance, échelons de courant et balayages en courant de fortes amplitudes).

Cette première phase essentielle permet d'acquérir les données expérimentales qui vont être exploitées pour la détermination de l'état de santé de la pile à combustible. Pour réaliser ce diagnostic, nous avons opté pour l'approche dite « méthode du modèle » qui consiste à suivre l'évolution du jeu de paramètres d'un modèle de la pile à combustible par rapport à un jeu de paramètres de référence.

D'une part, il convient de disposer de modèles bien éprouvés. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur les travaux de thèse de Guillaume Fontes [13] qui avaient assis les bases d'un modèle type « circuit électrique » fort signal au LEEI (devenu LAPLACE depuis 2007).

D'autre part, il s'agit de disposer de méthodologies d'extraction de paramètres robustes afin de maximiser notre confiance concernant les valeurs de paramètres obtenues. Une part importante de nos travaux a ainsi porté sur la fiabilisation de cette paramétrisation, rappelons-le, socle de notre méthode de diagnostic.

Dans ce chapitre sera donc développée toute la partie post-traitement des données expérimentales. Après avoir exposé l'approche de modélisation suivie pour les différents phénomènes physico-chimiques mis en jeu au sein d'une pile à combustible, nous présenterons les modèles utilisés dans nos travaux. Puis, nous détaillerons les méthodes d'extractions de paramètres que nous avons employées, en détaillant ensuite les diverses améliorations apportées par rapport aux précédents travaux afin de les fiabiliser.

3.2 Modélisation des phénomènes physiques

3.2.1 Introduction

Comme énoncé précédemment, cette partie s'appuie fortement sur les résultats des travaux de thèse de Guillaume Fontes [13]. Nous avons opté pour un rappel détaillé de l'approche afin que le lecteur puisse avoir tous les éléments pour l'interprétation des résultats des diagnostics de pile à combustible qui seront effectués au chapitre 4. De plus, il nous sera ainsi possible d'expliciter notre prise de recul par rapport à ces précédents travaux et d'apporter notamment quelques nuances.

3.2.2 Hypothèses

A ce jour, les hypothèses clairement identifiées sont les suivantes :

- Approche macroscopique des phénomènes : on ne modélise que la tension résultante de ces phénomènes.
- Les gaz considérés sont de l'hydrogène pur et de l'oxygène pur.

- Les alimentations en gaz sont supposées idéales (sources de pression ; pas de limitation de débit), à débits constants
- Les pertes de charge dans les canaux d'alimentation en gaz sont négligés (autrement dit, les pressions des gaz sont considérées uniformes dans les conduites d'alimentation).
- Pas de réaction parasite : le rendement faradique est notamment considéré unitaire.
- Le modèle utilisé est à électrodes combinées. Nous ne différencions donc pas anode et cathode, mais nous pouvons au besoin attribuer les phénomènes de diffusion à la cathode, puisqu'ils sont supposés beaucoup plus faibles à l'anode qu'à la cathode.
- Les paramètres d'état (T, P), ainsi que l'hydratation sont considérés connus et constants dans nos expériences (les constantes de temps des phénomènes d'hydratation et thermiques sont beaucoup plus grandes par rapport à celles des phénomènes étudiés).
- Les transports d'eau dans la membrane sont négligés.
- Dans le cas d'un stack, celui-ci est modélisé par une cellule moyenne équivalente. En effet, comme nous mesurons la tension globale du stack, la cellule moyenne équivalente représente cette tension divisée par le nombre de cellules en série. Les différents couplages notamment fluidique, thermique et électrique sont par principe considérés dans cette approche.
- Le modèle a été validé expérimentalement en mode circulant, i.e. l'eau produite est continuellement évacuée.
- Réaction surfacique : nous considérons que les gaz diffusent d'abord à travers la couche active pour réagir sur la surface entre la couche d'activation et la membrane (en réalité, il y a diffusion consommation tout le long de la couche d'activation).

3.2.3 Tension réversible et loi de Nernst

La tension réversible à courant nul est directement proportionnelle à la variation d'enthalpie libre de la réaction chimique. Cette enthalpie libre, notée ΔG représente l'énergie que l'on peut convertir en énergie électrique, en supposant la réaction parfaite.

$$U_{rev} = \frac{-\Delta G}{n \cdot F} \qquad (3\text{-}1)$$

Avec :

- ΔG = enthalpie libre
- n = nombre d'électrons échangés dans la réaction
- F = constante de Faraday = 96485 C/mol

Il est ensuite possible considérer les dépendances à la température et à la pression, pour arriver à l'équation de Nernst :

$$U_{rev} = U_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln\left(P_{H2} \cdot (P_{O2})^{1/2}\right)$$

Avec :

- U_0 = tension réversible, dans les conditions standards (1 bar, 25°C)
- R = constante des gaz parfaits 8,314472 J/K/mol
- T = température en K
- P_{H2}, P_{O2} = pressions partielles de H_2 et O_2, en bar

(3-2)

La tension U_{rev} correspond donc à la tension que l'on peut avoir idéalement.

3.2.4 Phénomènes d'activation et de double couche

Les pertes dues à l'activation viennent de la cinétique des réactions d'oxydoréduction qui ont lieu à l'anode et à la cathode. Ces pertes sont régies par une équation de Butler-Volmer (ou de Tafel sous certaines hypothèses) à chaque électrode. Les deux lois mises en jeu sont donc formellement identiques, seuls les paramètres changent.
).

En outre, les pertes d'activation se sommant au niveau global, nous posons une loi de Butler-Volmer globale :

$$I = I_0 \cdot \left(e^{\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta_{act}}{R \cdot T}} - e^{\frac{-(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta_{act}}{R \cdot T}} \right)$$

Avec :

- I_0 = courant d'activation global
- α = coefficient de transfert global
- η_{act} = surtension d'activation totale

(3-3)

A partir du moment où la pile commence à débiter un courant, la réaction d'oxydation devient prépondérante à l'anode et celle de réduction prépondérante à la cathode. Dans notre approche, nous pouvons appliquer le même raisonnement au niveau de la réaction globale. Sous ces hypothèses, l'équation de ButlerVolmer peut ainsi se simplifier en celle de Tafel, qui est valable pour un courant très supérieur au courant d'activation global I_0 :

$$\eta_{act} = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (3\text{-}4)$$

Cette équation de Tafel a l'avantage d'être très simple et de ne comporter que très peu de paramètres, mais l'inconvénient de ne pas être définie pour un courant nul

Ces phénomènes d'activation permettent de créer des ions, qui se retrouvent dans l'électrolyte, et des électrons, portés par les parties conductrices (carbone, métal, etc.). Des charges négatives et positives se trouvant alors très proches tout au long des interfaces électrode/électrolyte, un effet capacitif apparaît. C'est ce qu'on appelle le phénomène de double couche électrochimique, qui sépare deux espèces de natures différentes.

Dans le cas d'une pile à combustible, ces deux condensateurs peuvent être illustrés par la Figure 3-1 :

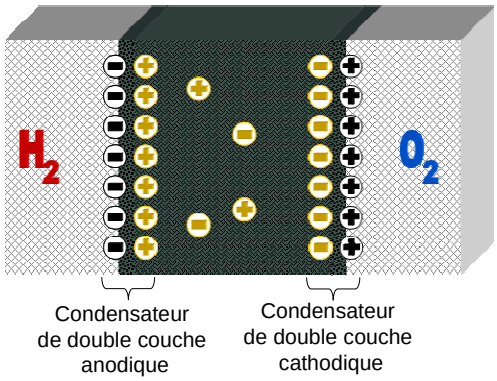


Figure 3-1 : Illustration des condensateurs de double couche à l'anode et à la cathode.
A l'anode, l'effet de double couche est créé par les ions H+ et les électrons formés par la dissociation de l'hydrogène H_2.
A la cathode, cet effet est formé entre le manque d'électron (« trous » notés comme charges positives) et les ions formés par la dissociation de l'oxygène [12], [19] : très majoritairement le radical super-oxyde $O_2^{\bullet-}$ pour les piles basses températures).

Les phénomènes de double couche peuvent être regroupés en un seul condensateur de double couche équivalent aux deux condensateurs en série. Le couplage des phénomènes d'activation et de double couche se fait ensuite selon le schéma Figure 3-2. En effet, lors d'une réaction électrochimique, le courant total I est égal à la somme du courant faradique i_f et du courant capacitif de la double couche i_{dc}. Dans un modèle équivalent circuit, on peut donc le modéliser par un condensateur de double couche en parallèle avec une source de tension modélisant la tension réversible et une source de courant modélisant les pertes dues aux phénomènes d'activation.

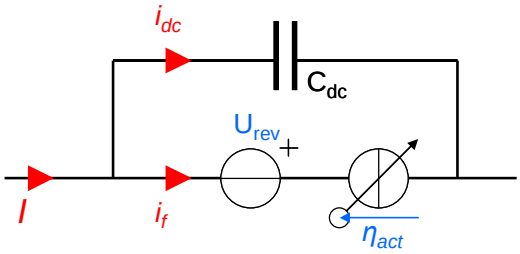


Figure 3-2 : Modèle couplant phénomènes d'activation et de double couche

Il est à noter que pour des questions de causalité des phénomènes associés, le condensateur de double couche pouvant être assimilé à une source de tension, les phénomènes d'activation ont été modélisés par une source de courant pilotée en tension.

3.2.5 Prise en compte simplifiée des phénomènes parasites

D'après la modélisation (3-4), la tension théorique à courant nul sera toujours de la même valeur et sera la tension réversible : elle ne dépendra que des conditions opératoires température et pression.
Cependant, d'un point de vue expérimental, on peut constater que la tension réversible n'est pas la tension de repos à courant nul

Certains modèles ([10]) proposent donc la prise en compte de phénomènes parasites, modélisables par un courant de fuite interne I_n de très faible valeur, qui vient s'ajouter au courant débité par la pile. Ce courant I_n modéliserait des phénomènes parasites comme des courants électroniques de fuite à travers la membrane, des courants de fuites modélisant le crossover des espèces à travers la membrane, des courants locaux dus à des réactions parasites comme l'oxydation du platine.

La chute de tension due aux phénomènes d'activation se définit donc de la manière suivante :

$$\eta_{act} = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{I + I_n}{I_0}\right) \qquad (3\text{-}5)$$

La visualisation graphique des équations (3-4) et (3-5) se fait sur la figure suivante :

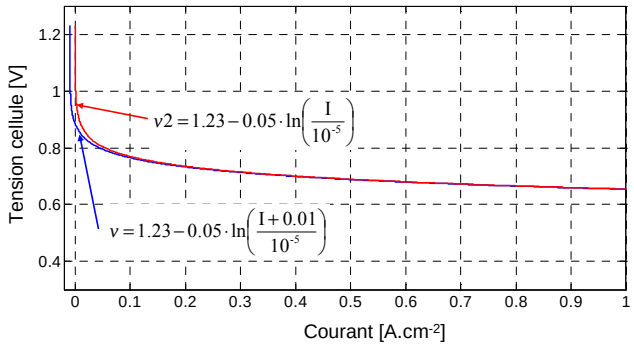


Figure 3-3 : Comparaison des deux formules pour les pertes par activation
Tous les paramètres utilisés ne sont ici qu'indicatifs. Cette figure illustre les différences entre les équations (3-4) et (3-5), qui ne sont visibles que sur les très bas courants. Le courant I_0 a été choisi à 10^{-5}A, et I_n à 10^{-2}A de façon arbitraire.

Pour tous les courants bien supérieurs au courant I_n, cette modification ne change rien, on a en effet une décroissance rapide de l'erreur entre les deux formules selon l'équation (3-6):

En posant $I = k \cdot I_n$, l'écart sur les tensions données par ces deux formules revient à calculer :

$$\text{ecart} = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{I + I_n}{I_0}\right) - \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{k+1}{k}\right)$$

$$\text{ecart} \underset{(k \to \infty)}{\overset{D.L.1}{\approx}} \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \frac{1}{k} \qquad (3\text{-}6)$$

Cet écart entre les deux formules suit une fonction décroissante en 1/k, et tend vers zéro. A titre d'exemple, pour un courant de 10 I_n, l'écart entre les deux est de 0.6%. Cette modification de la formule ne change donc que la partie des très bas courants.

Avec une telle formule, la tension théorique n'est pas atteignable sauf si le courant devient négatif. On pourrait donc interpréter l'équation (3-5) comme un décalage de la courbe tension-courant (3-4) selon l'axe des courants. Cette translation vers la gauche permettrait alors d'expliquer pourquoi la tension réversible n'est pas atteinte en pratique.
Une dégradation de la tension à courant nul pourrait alors être interprétée par un courant parasite I_n devenant plus important.

Vis-à-vis des hypothèses de la loi de Tafel par rapport à Buttler Volmer, cette première n'est valide que pour les courants bien supérieurs au courant I_0. Cette équation (3-5) modifiant seulement les bas courants n'est donc valide que si I_n est beaucoup plus grand que I_0, ce qui est le cas dans les essais que nous avons pu faire (nous avons trouvé typiquement un courant I_n 10 ou 100 fois supérieur au courant I_0).

De façon générale, on pourrait même considérer ce courant parasite I_n dans tous les autres phénomènes (résistance électrique, diffusion, …), puisqu'il s'ajoute en interne au courant mesuré I. La somme $I+I_n$ correspondrait au courant créé par la réaction, mais dont seul le courant I serait exploitable. Dans tous les cas, l'ajout de ce courant I_n a un effet négligeable sur les phénomènes de résistance électrique et de diffusion, puisque les chutes de tension associées sont négligeables aux faibles courants.

3.2.6 Phénomènes de diffusion

3.2.6.1 Approche quasi-statique

Comme spécifié dans les hypothèses, les phénomènes de diffusion sont considérés principalement limitant à la cathode, et donc assignés entièrement à cette dernière.
Lors du fonctionnement de la pile, les gaz circulent d'abord dans les canaux de la pile, puis diffusent à travers la couche de diffusion (GDL), poreuse, et enfin dans la couche active (AL) pour atteindre les sites actifs, puisque nous avons considéré que la réaction se faisait sur la surface interfaciale entre la membrane et la couche active.

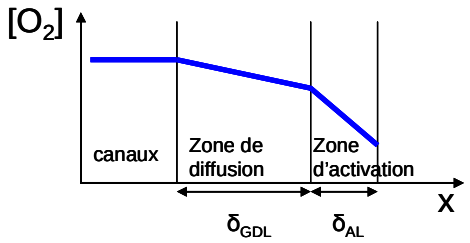


Figure 3-4 : Concentration de O_2 en fonction de x
On considère la concentration dans les canaux comme constante et maximale, puis elle diminue dans la couche de diffusion, et diminue encore dans la couche d'activation où l'oxygène réagit.

Le modèle utilisé, toujours d'après Guillaume Fontes [13], considère d'abord les pertes par diffusion dans un fonctionnement stationnaire, et sont dues à la baisse de concentration des réactifs (en l'occurrence l'oxygène), à travers la couche de diffusion, puis à travers la couche d'activation.
Ces chutes de tension en régime quasi-statique sont alors définies par les équations (3-7) et (3-8) , issues de la loi de Fick :

$$\eta_{diffAL} = \frac{R \cdot T}{\beta_{AL} \cdot n \cdot F} \cdot \ln\left(1 - \frac{I}{I_{\lim AL}}\right) \quad (3\text{-}7)$$

$$\eta_{diffGDL} = \frac{R \cdot T}{\beta_{GDL} \cdot n \cdot F} \cdot \ln\left(1 - \frac{I}{I_{\lim GDL}}\right) \quad (3\text{-}8)$$

Avec:

- β_{AL}, β_{GDL} = paramètres identifiés expérimentalement
- I_{limAL}, I_{limGDL} = courants limites des couches AL et GDL, définis ci-après.

3.2.6.2 Définition des courants limites

La définition du courant limite repose sur la concentration de l'oxygène au niveau de chaque interface. Les décroissances de cette concentration dans la couche de diffusion et dans la couche active sont modélisées par une loi de Fick.

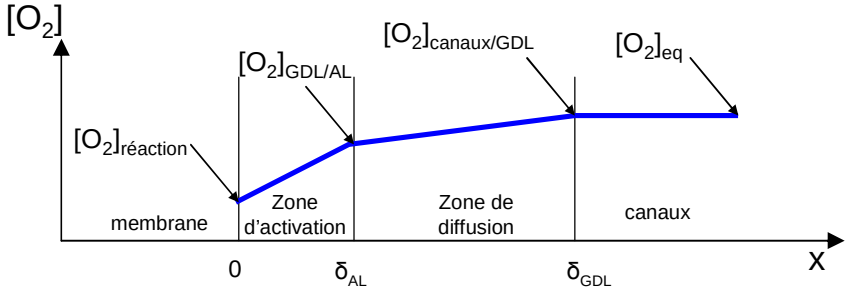


Figure 3-5 : concentration de O_2 en fonction de x

Selon nos hypothèses, la concentration en oxygène est constante dans les canaux selon l'axe de la pile:

$$[O_2]_{canaux/GDL} = [O_2]_{eq} \tag{3-9}$$

D'après Lou et al. [61], la chute de concentration dans les canaux selon l'axe de la pile est très faible comparée aux chutes dans AL et GDL.

Nous définissons alors des coefficients de diffusion D_{AL} et D_{GDL} identifiés expérimentalement et correspondant à la diffusion effective de l'oxygène à travers un milieu diphasique constitué d'eau liquide et d'eau vapeur. Ces coefficients interviennent directement au niveau de la deuxième loi de Fick qui s'écrit, en négligeant la convection et en supposant une diffusion monodimensionnelle :

$$\frac{\partial[O_2](x,t)}{\partial t} = D_{O_2} \cdot \frac{\partial^2[O_2](x,t)}{\partial x^2} \tag{3-10}$$

Avec :

- $D_{O2} = D_{GDL}$ dans la zone de diffusion GDL
- $D_{O2} = D_{AL}$ dans la zone d'activation AL.

Les notions de flux de gaz, d'hydratation des gaz, de quantités d'eau liquide et vapeur présentes dans les électrodes sont intégrées dans ces coefficients de diffusion. A chaque changement de condition expérimentale (température, pression, débit, hydratation, etc.), il convient donc d'identifier une nouvelle fois ces coefficients.

En considérant le régime stationnaire l'équation (3-10) devient :

$$D_{O_2} \cdot \frac{\partial^2[O_2](x,t)}{\partial x^2} = 0 \tag{3-11}$$

Ou encore:

$$J_{O_2}(0) = D_{O_2} \frac{\partial [O_2](x)}{\partial x} \tag{3-12}$$

Avec comme conditions aux limites:

$$[O_2](\delta_{AL} + \delta_{GDL}) = [O_2]_{eq} \qquad \text{et} \qquad J_{O_2}(0) = \frac{I}{n \cdot F \cdot S} \tag{3-13}$$

On obtient alors :

$$[O_2]_{réaction} = [O_2]_{GDL/AL} - \frac{I \cdot \delta_{AL}}{n \cdot F \cdot S \cdot D_{AL}} \tag{3-14}$$

$$[O_2]_{GDL/AL} = [O_2]_{eq} - \frac{I \cdot \delta_{GDL}}{n \cdot F \cdot S \cdot D_{GDL}} = [O_2]_{eq} \cdot \left(1 - \frac{I}{Ilim_{GDL}}\right) \tag{3-15}$$

En raisonnant aux limites $I = I_{lim GDL}$ et $[O_2]_{GDL/AL} = 0$, donc :

$$I_{lim GDL} = \frac{n \cdot F \cdot S \cdot D_{GDL}}{\delta_{GDL}} \cdot [O_2]_{eq} \tag{3-16}$$

Alors

$$[O_2]_{GDL/AL} = [O_2]_{eq} \cdot \left(1 - \frac{I}{Ilim_{GDL}}\right) \tag{3-17}$$

En utilisant (3-17) dans (3-14):

$$[O_2]_{réaction} = [O_2]_{eq} \cdot \left(1 - \frac{I}{Ilim_{GDL}}\right) - \frac{I \cdot \delta_{AL}}{n \cdot F \cdot S \cdot D_{AL}} \tag{3-18}$$

De même, en raisonnant aux limites $I = I_{lim AL}$ et $[O_2]_{réaction} = 0$, donc (3-18) devient:

$$0 = [O_2]_{eq} \cdot \left(1 - \frac{I_{lim AL}}{I_{lim GDL}}\right) - \frac{I_{lim AL} \cdot \delta_{AL}}{n \cdot F \cdot S \cdot D_{AL}} \tag{3-19}$$

Donc

$$I_{lim AL} = \frac{\frac{n \cdot F \cdot S \cdot D_{AL}}{\delta_{AL}} \cdot [O_2]_{eq}}{1 + \frac{\frac{n \cdot F \cdot S \cdot D_{AL}}{\delta_{AL}} \cdot [O_2]_{eq}}{I_{lim GDL}}} \tag{3-20}$$

Le courant $I_{lim AL}$ est naturellement couplé au courant $I_{lim GDL}$.

3.2.6.3 Approche dynamique

Dans le cas d'une perturbation de faible amplitude, on peut modéliser la dynamique des pertes par diffusion par une résistance en parallèle avec un pseudo-condensateur (Figure 3-6). Ce pseudo-condensateur est appelé ainsi car il n'y a aucun stockage de charges électriques ; il

modélise néanmoins un stockage d'espèces chimiques. En d'autres mots, il permet de modéliser les inerties (retards) dues à la diffusion dans un modèle circuit équivalent.

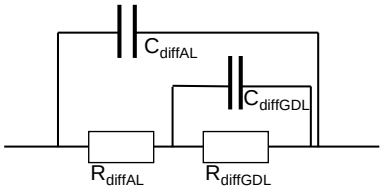


Figure 3-6 : Modèle dynamique petit signal des deux couches de diffusion

Guillaume Fontes [13] a proposé d'intégrer les équations de ce modèle petit signal, en remplaçant les résistances R_{diffAL} et $R_{diffGDL}$ par des sources des courant pilotées en tension, dont les équations sont celles du régime stationnaire (3-7) (3-8), en changeant la causalité:

$$I_{diffAL} = I_{lim\,AL} \cdot \left(1 - e^{\eta_{diffAL} \cdot \frac{\beta_{AL} \cdot n \cdot F}{R \cdot T}}\right) \tag{3-21}$$

$$I_{diffGDL} = I_{lim\,GDL} \cdot \left(1 - e^{\eta_{diffGDL} \cdot \frac{\beta_{GDL} \cdot n \cdot F}{R \cdot T}}\right) \tag{3-22}$$

Ce qui donne le circuit présenté en Figure 3-7 :

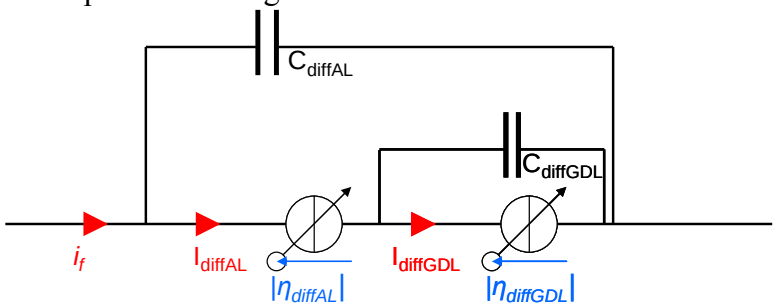


Figure 3-7 : Modèle dynamique fort signal des deux couches de diffusion

L'utilisation de sources de courant est en effet nécessaire pour respecter les règles d'association des sources et pourvoir mettre en parallèle un pseudo-condensateur (considéré comme source de tension).
Le fait d'imbriquer les pertes dans la GDL à l'intérieur des pertes dans l'AL, permet de garder le sens physique et le couplage fort entre les deux couches: lors d'une variation de courant, le profil de concentration variera en premier lieu dans la couche active (premier réservoir d'espèces), puis ensuite dans la couche de diffusion (second réservoir d'espèces).

3.2.7 Résistance électrique

Les pertes ohmiques sont regroupées sous le terme R_{elec}. Elles se divisent en catégories:

- Les résistances au passage des électrons: résistances électroniques des électrodes, des plaques bipolaires et de contact.
- La résistance au passage des ions H+: en effet, pour un électron débité, un ion H+ traverse la membrane. Cette résistance ionique, souvent majoritaire par rapport aux résistances électroniques, dépend principalement du taux d'hydratation et de la température. Certains auteurs, comme Maggio et al. [60], proposent aussi une dépendance de la résistance ionique au courant.

D'après les considérations ci-dessus, la résistance électrique globale R_{elec} peut s'écrire sous la forme suivante (3-23) :

$$R_{elec} = R_{membrane} + R_{electronique} \tag{3-23}$$

La résistance due à la membrane s'écrit :

$$R_{membrane} = \frac{Ep_{membrane}}{\sigma_{membrane} \cdot Surface} \tag{3-24}$$

Avec :

- $Ep_{membrane}$ = épaisseur de la membrane [m]
- $\sigma_{membrane}$ = conductivité ionique de la membrane [S/m] (ordre de grandeur : environ 0.1 S/m @25°C pour une membrane imbibée d'eau)
- Surface = Surface de cellule en [m²]

Dans de nombreux cas, on peut considérer la résistance électronique négligeable devant la résistance ionique. Cependant, cette hypothèse reste à vérifier au cas par cas, et dépend principalement de la façon dont la mesure est réalisée expérimentalement. Par exemple voici en Figure 3-8 trois spectroscopies d'impédance dont la prise de tension s'est faite à différents endroits d'une monocellule :

- Spectro1 : mesure de tension entre les plaques de graphite
- Spectro2 : mesure de tension entre une plaque de graphite et la borne de la pile
- Spectro3 : mesure de tension entre les deux bornes de la pile

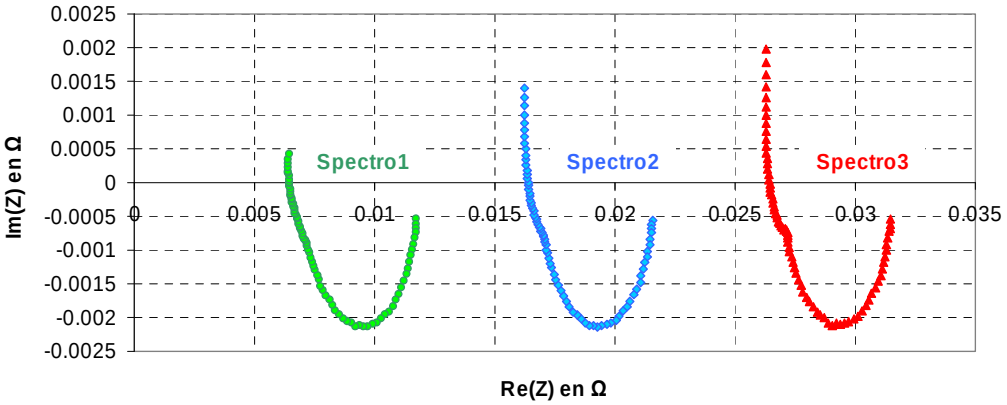


Figure 3-8 : Influence de la résistance électrique sur l'impédance de la pile
Pile utilisée : monocellule H2/O2, 50°C, 2bara, 25cm², 0.5A/cm²
Spectro1 : prise de tension au niveau des plaques de graphite
Spectro2 : prise de tension entre la plaque de graphite anodique et la borne « + » de la pile
Spectro3 : prise de tension entre les bornes « - » et « + » de la pile

On remarque donc une augmentation de la résistance électrique, du fait de l'augmentation de la résistance électronique (plaques de serrage, résistances de contact, etc.), qui se traduit par un décalage vers la droite du diagramme d'impédance :



- Spectro1 : Relec1 = 6.46 mΩ
- Spectro2 : Relec2 = 16.38 mΩ
- Spectro3 : Relec3 = 26.43 mΩ

Ce constat est minimisé dans le cas d'un stack : nous avons en effet toujours deux plaques de serrage, mais cette fois-ci n résistances ioniques en série, soit un impact relatif moins important.

On remarque aussi l'augmentation de l'inductance série (la partie imaginaire devient plus importante), et un arc de cercle inchangé, ce qui veut dire que les phénomènes d'activation ne sont logiquement pas modifiés. Ceci est conforme à la théorie, car en ajoutant une plaque, on ajoute un RL en série.

Il convient donc d'effectuer les prises de tension directement sur les plaques bipolaires, parce que les résistances électroniques ajoutées en mesurant depuis les bornes de la pile ne sont pas négligeables.
Nous pensons en effet que la résistance électrique trouvée avec une prise de tension au niveau des plaques bipolaires est proche de la résistance de membrane, les valeurs de résistance ionique de la membrane (fournies par le fabricant) étant proches de celles que l'on a retrouvées par spectroscopie.

Comme nos essais ont porté sur plusieurs types de membranes différents, dans des conditions opératoires différentes, nous n'avons pas utilisé de formules pour calculer la conductivité ionique : nous avons toujours obtenu directement la valeur de la résistance électrique par une mesure expérimentale.
Nous ne remonterons pas jusqu'à la valeur du taux d'hydratation de la membrane (par exemple), si ce n'est à titre indicatif, ni ne garderons une valeur constante de résistance électrique: chaque analyse a été faite avec la valeur expérimentale de R_{elec} du moment.

3.3 Description des modèles

3.3.1 Modèle fort signal

Les phénomènes physiques ci-dessus sont donc associés pour constituer un modèle, dit « fort signal », appelé ainsi car il permet de donner la réponse en tension pour toute la plage de courant de la pile, soit de 0A au courant maximum.
On définit alors deux modèles fort signal:

- le modèle quasi-statique, qui donne une relation bijective entre le courant et la tension, et permet notamment d'analyser les courbes de polarisation. Il n'y a pas de notion de temps dans ce modèle.
- le modèle dynamique, qui prend en compte les phénomènes dynamiques, donc associés au temps. Il sera principalement utilisé pour analyser les balayages en courant montrant des hystérésis.

3.3.1.1 Modèle quasi-statique

Le modèle quasi-statique ne prend pas en compte les phénomènes temporels, comme l'effet du condensateur de double couche ou des retards induits par les pseudo-capacités équivalentes de diffusion.
On obtient donc une relation bijective entre le courant et la tension:

$$U_{cellule} = U_{rev} - \eta_{act} - |\eta_{diffAL}| - |\eta_{diffGDL}| - R_{elec} \cdot I \qquad (3\text{-}25)$$

Comme il est très difficile de différencier en quasi-statique les chutes de tension dues à la diffusion dans la couche active et dans la couche de diffusion, on préfèrera la formule ci-dessous :

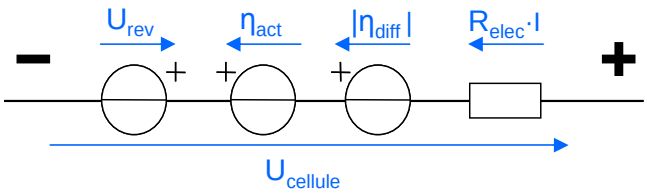


Figure 3-9 : Modèle quasi-statique

$$U_{cellule} = U_{rev} - \eta_{act} - |\eta_{diff}| - R_{elec} \cdot I \qquad (3\text{-}26)$$

On retrouve les chutes de tension dues à la diffusion regroupées sous le terme η_{diff}. On peut aussi définir cette chute de tension par:

$$\eta_{diff} = \frac{R \cdot T}{\beta \cdot n \cdot F} \cdot \ln\left(1 - \frac{I}{I_{lim}}\right) \qquad (3\text{-}27)$$

3.3.1.2 Modèle dynamique

Le modèle dynamique reprend tous les phénomènes décrits précédemment. On peut le représenter sous la forme du schéma équivalent électrique suivant (Figure 3-10) :

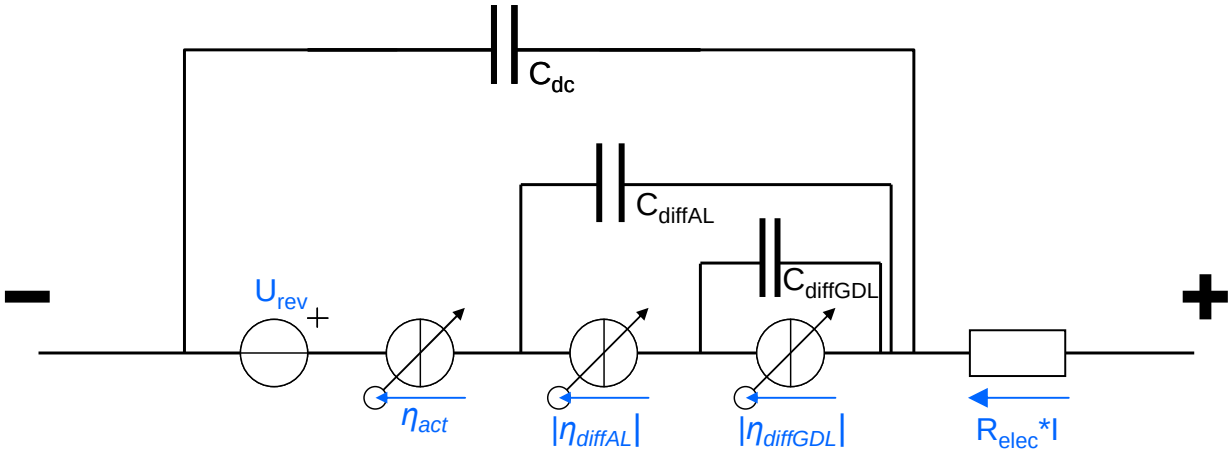


Figure 3-10 : Modèle dynamique

Comme déjà souligné, les phénomènes de diffusion dans les zones d'activation et de diffusion présentent un couplage fort : suite à une variation du courant, le profil de concentration varie d'abord dans la couche d'activation AL, puis dans la couche de diffusion GDL. Les modèles de diffusion des couches respectives sont donc imbriqués comme le montre la Figure 3-10.

Ces modèles de diffusion sont ensuite imbriqués dans le modèle des phénomènes d'activation et de double couche : suite à une variation de courant, les phénomènes d'activation sont les premiers à évoluer (le condensateur de double couche est le premier réservoir de charges à être sollicité en dynamique), les phénomènes de diffusion étant retardés par les pseudo-condensateurs C_{diffAL} et $C_{diffGDL}$.

Le couplage présenté ici permet de mettre en évidence les différentes constantes de temps associées à la pile (du plus rapide au plus lent en fonctionnement normal) :

- Phénomènes ohmiques (Relec), quasi instantanés
- Phénomènes d'activation et de double couche
- Phénomènes de diffusion dans la couche active
- Phénomènes de diffusion dans la couche de diffusion.

3.3.2 Modèle petit signal

Le modèle dit « petit signal » est un modèle valable AUTOUR d'un point de fonctionnement. Pour une pile à combustible, ce point de fonctionnement est en général donné par un courant fixé, à une température et une pression données.
Il découle donc du modèle fort signal en dérivant ses termes.

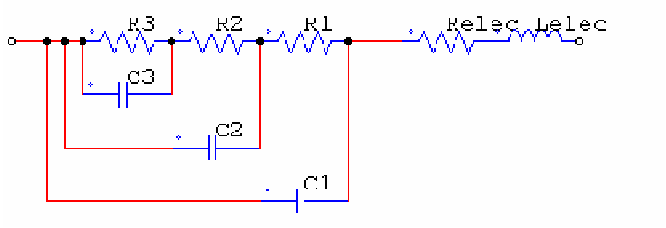


Figure 3-11 : Modèle petit signal
Modèle d'après les formules (3-29), avec n1=1 (normalement, nous choisissons n1=0.5, mais ceci n'est pas représentable graphiquement de façon simple).

L'équivalence donne les formules suivantes :

$$R3 = \frac{R \cdot T}{\beta_{GDL} \cdot n \cdot F \cdot (I_{limGDL} - I)}$$
$$C3 = C_{diffGDL}$$
$$R2 = \frac{R \cdot T}{\beta_{AL} \cdot n \cdot F \cdot (I_{limAL} - I)} \qquad (3\text{-}28)$$
$$C2 = C_{diffAL}$$
$$R1 = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F \cdot I}$$
$$C1 = C_{dc}$$

Ce modèle étant principalement utilisé pour analyser les spectroscopies d'impédance qui sollicitent les hautes fréquences (plusieurs kHz), il s'est avéré qu'il faut rajouter d'autres phénomènes, qui n'apparaissent pas avec le modèle fort signal plutôt utilisé pour les basses fréquences.
Outre le comportement inductif visible à hautes fréquences, il s'agit des phénomènes de porosité des électrodes, plus exactement des doubles couches électrochimiques ici, qui peuvent se modéliser par un ordre non entier n1 au niveau du circuit R1C1. L'équivalent d'utiliser cet ordre non entier serait d'utiliser une infinité de dipôles RC imbriqués les uns dans les autres, ou agencés sous forme de « ligne de transmission « RC » [20]. Le modèle fort signal n'a qu'un nombre limité de dipôles, donc ne prend pas en compte cette porosité (mais il n'est pas impossible d'envisager un nombre plus élevé de dipôles avec la difficulté de paramétrisation associée).

Un modèle plus général d'impédance s'écrit alors :

$$Z = \frac{(R1 + Z2)}{[1 + j(R1 + Z2)C1 * \omega]^{n1}} + R_{elec} + jL_{elec}\omega$$
$$Z2 = \frac{(R2 + Z3)}{1 + j(R2 + Z3)C2 * \omega} \qquad (3\text{-}29)$$
$$Z3 = \frac{R3}{1 + jR3C3 * \omega}$$

Sur de nombreux essais, ce nombre n1 s'est rapproché de 0.5. Cette valeur se caractérise par une pente à 45° dans un plan de Nyquist orthonormé comme illustré en Figure 3-12.

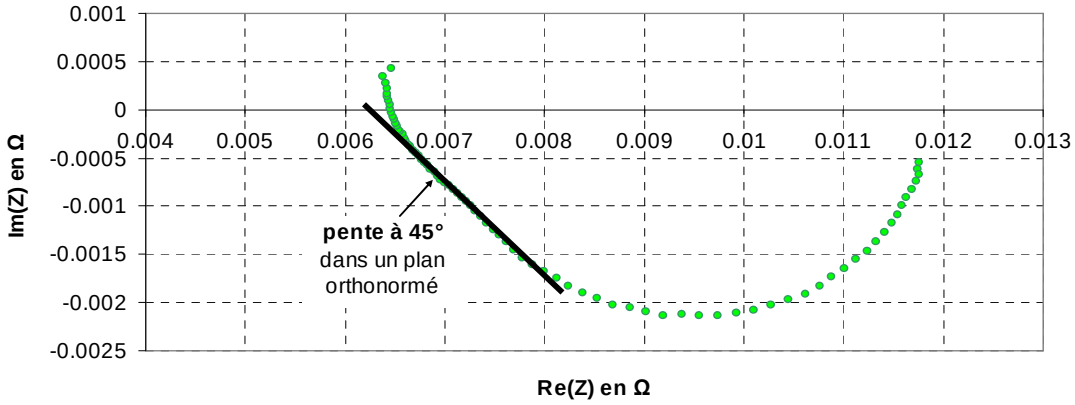


Figure 3-12 : Illustration de la pente à 45° d'un spectre d'impédance dans le plan de Nyquist Pente à 45°, effet de la porosité des électrodes, sur une monocellule H2/O2, 50°C, 2bara.

Cette pente a déjà été constatée à de maintes reprises (par exemple [62][63]), et est typique des phénomènes de diffusion dans les milieux poreux. C'est pourquoi nous supposons que l'effet de porosité des électrodes correspondrait à un phénomène de diffusion sur une très fine couche (les doubles couches électrochimiques)Comme il influe beaucoup sur tous les autres paramètres, il a été décidé de le fixer à n1=0,5.

3.4 Extraction de paramètres

3.4.1 Principe

Après avoir obtenu des données expérimentales, il faut les analyser. Pour cela, nous avons choisi de paramétrer les modèles décrits en 3.3, pour que leurs réponses correspondent à l'essai expérimental. Le jeu de paramètres obtenu nous permettra de caractériser, au moins en partie, l'état de la pile à combustible au moment de la mesure.

Pour analyser une dégradation, on pourra comparer les paramètres extraits d'essais expérimentaux effectués tout au long des conditions dégradantes, ou au moins entre le début (état sain de la pile) et la fin (état dégradé de la pile).

Aussi bien pour les essais de spectroscopies d'impédance que ceux de balayages en courant, le principe de l'extraction de paramètre est donc de comparer le relevé expérimental avec le résultat donné par le modèle, et d'ajuster les différents paramètres du modèle, afin de faire « coller » la réponse de ce dernier avec le relevé expérimental.
Pour cela nous utilisons des algorithmes d'optimisation : le but est de minimiser l'écart entre le relevé expérimental et la courbe donnée par le modèle. Il existe différentes méthodes, plus ou moins rapides ou robustes. Celle retenue ici est celle des moindres carrés.

3.4.2 Méthodologie : moindres carrés

L'idée principale est de comparer le tracé expérimental avec la courbe calculée à l'aide du modèle, puis de faire varier les paramètres de ce modèle afin de minimiser l'écart entre les deux courbes.
On cherche à obtenir un jeu de paramètres optimal minimisant l'écart entre chaque point du relevé expérimental et le point correspondant dans le modèle.

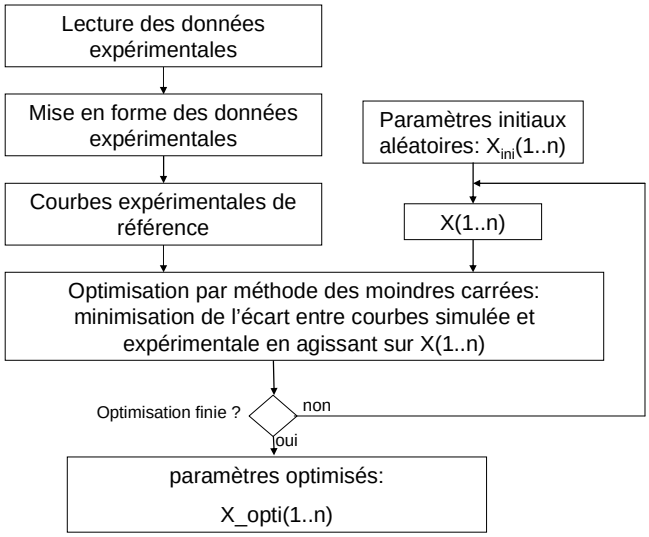


Figure 3-13 : Algorithme général d'optimisation utilisé
X est un vecteur de n valeurs paramétrant le modèle associé à l'essai expérimental.

L'algorithme utilisé est présenté sur la Figure 3-13 ci-dessus.
L'initialisation nécessite les données expérimentales mises en formes, et des paramètres initiaux aléatoires $X_{ini}(1..n)$, au besoin compris entre des bornes définies.
A chaque itération, le vecteur de paramètre X(1..n) est modifié de façon à minimiser l'écart entre courbes simulée et expérimentale.
L'optimisation est terminée lorsqu'une condition d'arrêt est atteinte, à savoir :

- Nombre d'itérations maximum atteint
- Tolérance sur la variation de chaque paramètre atteinte
- Tolérance sur la valeur de l'erreur atteinte.

3.4.2.1 Adaptation au modèle petit signal

Cet algorithme a été utilisé pour l'extraction de paramètres des courbes de spectroscopie d'impédance. Les échelons de courant ont été analysés par une méthode spécifique, explicitée en 3.4.5.
Les données expérimentales utilisées pour la spectroscopie d'impédance sont les ensembles {fréquence, partie réelle, partie imaginaire}.

Le modèle calcule donc les parties réelles et imaginaires, en fonction de la fréquence et du jeu de paramètres fourni.

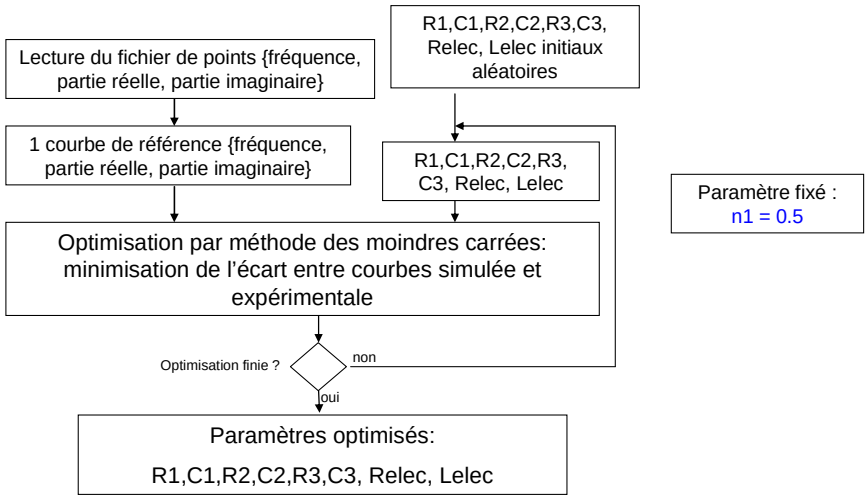


Figure 3-14 : Algorithme d'optimisation utilisé pour l'analyse des spectroscopies d'impédance

Au début de l'optimisation, les paramètres du modèle sont choisis aléatoirement, bornés entre deux valeurs.
Le critère à minimiser pour les spectroscopies est l'écart entre chaque point expérimental (Z_{exp}) et le point calculé à la fréquence correspondante (Z_{cal}) soit:

$$\text{ecart} = \sqrt{\left(\text{ReMes}(Z) - \text{ReCal}(Z)\right)^2 + \left(\text{ImMes}(Z) - \text{ImCal}(Z)\right)^2} \qquad (3\text{-}30)$$

Lorsqu'un des critères d'arrêt de l'optimisation est validé, on obtient un jeu de paramètres optimal.

3.4.2.2 Adaptation au modèle quasi statique fort signal

Le modèle fort signal quasi-statique se base sur les courbes tracées dans le plan tension-courant. On peut donc utiliser des courbes de polarisation (1.3.2.1) ou des courbes obtenues par les balayages fort courant à très basses fréquences (1.3.2.2).
Les courbes issues des balayages en courant comprennent trois vecteurs : temps, courant et tension. Tracées dans le plan courant-tension, les courbes expérimentales décrivent en général une hystérésis, n'offrant pas de relation bijective entre courant et tension. Pour avoir cette relation, on moyenne la tension pour chaque point de courant Figure 3-15.

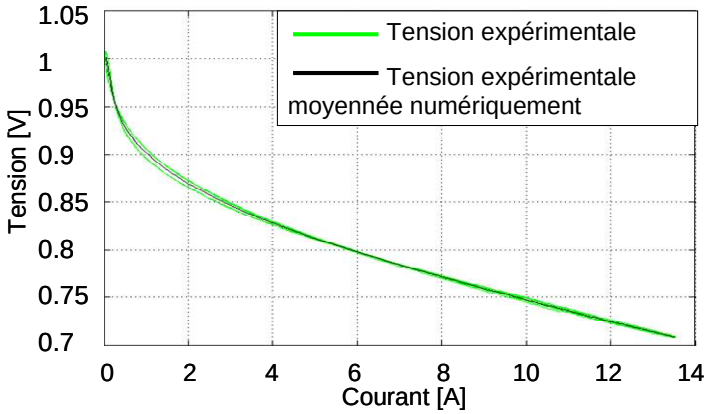


Figure 3-15 : Moyennage numérique de la tension en fonction du courant
Courbe issue d'une monocellule H2/O2, à 60°C et 2bara. Le balayage en courant a été fait à 15mHz. L'hystérésis que l'on peut voir n'est plus pris en compte suite au moyennage.

Comme c'est le courant qui a été imposé lors de l'essai expérimental, celui-ci est utilisé pour calculer la tension du modèle.

Remarque: pour simplifier les calculs, nous avons utilisé les notations A, B, C, D pour les équations (3-26) et (3-27). Ces variables seront nos paramètres à identifier :

$$\begin{aligned} A &= U_{rev} + B \cdot \ln(i0) \\ B &= R \cdot \frac{T}{\alpha \cdot n \cdot F} \\ C &= R \cdot \frac{T}{\beta \cdot n \cdot F} \\ D &= iLim \end{aligned} \qquad (3\text{-}31)$$

Ce qui donne comme équation de la tension expérimentale :

$$v = A - B \cdot \ln(i) + C \cdot \ln\left(1 - \frac{i}{D}\right) - R_{elec} \cdot i \qquad (3\text{-}32)$$

L'algorithme utilisé est présenté en Figure 3-16 :

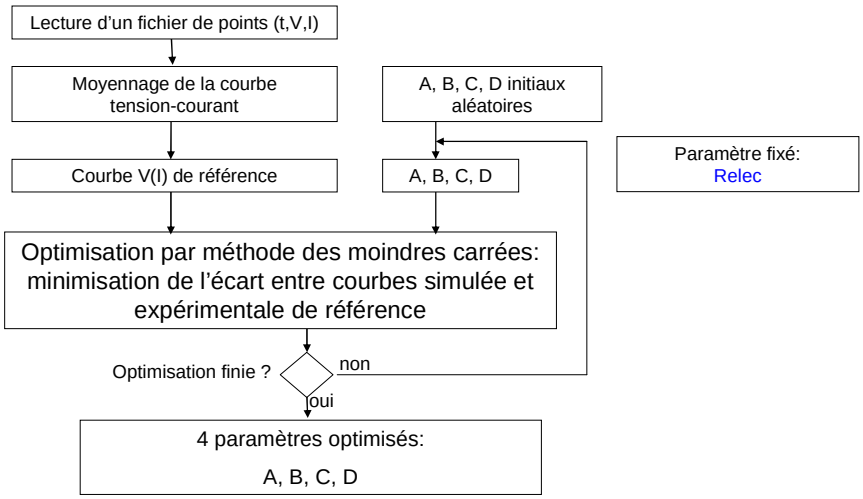


Figure 3-16 : Algorithme d'optimisation utilisé pour l'analyse des courbes tension-courant en quasi statique

Au départ de l'optimisation, les paramètres A,B,C,D du modèle sont choisis aléatoirement, chacun borné entre deux valeurs.
Nous fixons aussi la valeur de la résistance électrique, trouvée par spectroscopie d'impédance par exemple, juste avant l'essai fort signal qui a permis d'acquérir les données {temps, courant, tension}. Ces données expérimentales sont lues et traitées de façon à obtenir une relation bijective entre tension et courant (moyennage de la courbe tension-courant).
Le critère à minimiser est l'écart entre chaque point expérimental de tension et le point calculé au courant correspondant.

$$ecart = V_{expérimentale}(I) - V_{modèle}(I) \tag{3-33}$$

Lorsqu'un des critères d'arrêt de l'optimisation est validé, on obtient un jeu de paramètres optimal.

3.4.2.3 Adaptation au modèle dynamique fort signal

Le modèle dynamique fort signal se base aussi sur les courbes issues de balayages en courant (plutôt à basses fréquences). Les données acquises pendant ce type d'essai sont les vecteurs temps, courant et tension. Si on regarde le relevé expérimental dans le plan courant-tension, on constate une hystérésis due à la dynamique, donc aux condensateurs ou pseudo-condensateurs du modèle décrit en 3.3.1.2.
De la même façon que pour l'extraction de paramètres avec le modèle quasi-statique, il faut connaître la valeur de la résistance électrique, déterminée par un autre essai juste avant ou juste après le balayage. La connaissance des épaisseurs des couches de diffusion et d'activation est également nécessaire.

Pour pouvoir rendre compte de l'hystérésis expérimentale, il est nécessaire de calculer la tension en fonction du temps. Le courant, fonction du temps, est donc utilisé pour le calcul de la tension du modèle décrit en 3.3.1.2.

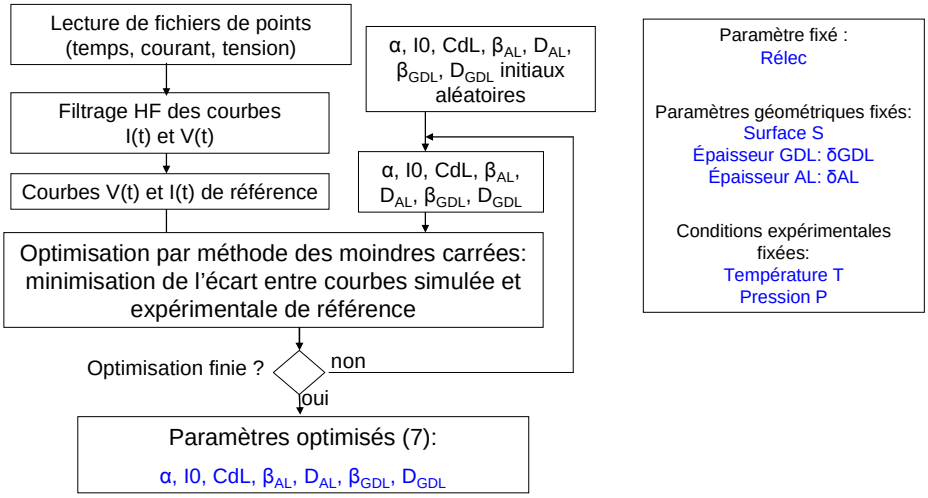


Figure 3-17 : Algorithme d'optimisation utilisé pour l'analyse des courbes courant-tension en dynamique

Le critère à minimiser est l'écart entre chaque point expérimental de tension et le point calculé correspondant. Chaque point de tension calculé dépend du courant et du temps.

$$ecart = V_{expérimentale}(t, I) - V_{modèle}(t, I) \qquad (3\text{-}34)$$

Lorsqu'un des critères d'arrêts de l'optimisation est validé, on obtient un jeu de paramètres optimal.

3.4.2.4 Validation de l'hypothèse Relec=constante lors de l'extraction de paramètres à partir d'un balayage en courant

Durant un balayage en courant, de nombreux paramètres vont varier, et s'installer dans un régime périodique stable.
Dans notre modèle fort signal actuel, nous supposons constante la résistance électrique en fonction du courant. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons donc réalisé un balayage en courant, sur une monocellule H_2/O_2, auquel nous avons superposé une spectroscopie d'impédance réalisée régulièrement (cf 2.4.5 et Figure 2-27).
Dans le but d'avoir un maximum de points, nous avons dû avoir des spectroscopies très rapides, et donc réduire la plage de fréquences balayée : la résistance électrique étant la coupure de l'axe des abscisses par le spectre d'impédance, nous avons borné notre domaine entre 1,5 kHz et 15 kHz.

Voici les relevés et résultats obtenus :

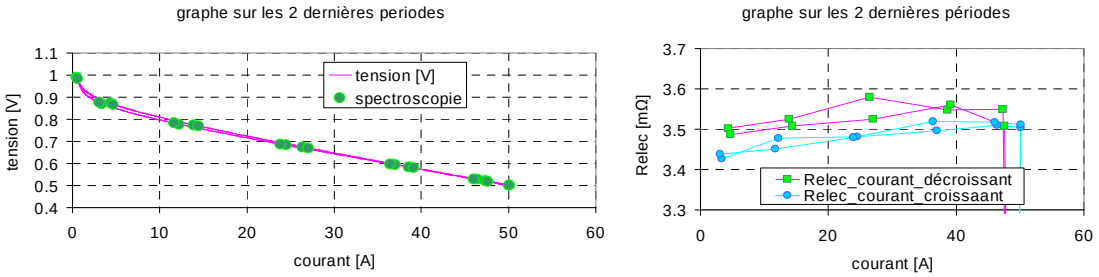


Figure 3-18 : Spectroscopies le long d'un balayage en courant
Balayage à 10mHz, de 0 à 50A, sur monocellule H2/O2. Spectroscopies rapides de 15kHz à 1.5kHz destinées seulement à déterminer la coupure de l'axe des Réels par le spectre d'impédance pour caractériser la valeur de la résistance électrique.

Nous pouvons remarquer que la résistance électrique est légèrement croissante en fonction du courant, mais surtout qu'elle est de valeur inférieure lors des courants croissants.
Si le balayage se fait à fréquence plus élevée, la résistance aura moins le temps de varier. Tout cela dépendant évidemment en partie des sur-stœchiométries appliquées.

Dans tous les cas, la valeur de la résistance électrique varie de 3.42mΩ à 3.57mΩ, soit une variation de 4.4%. La variation reste donc très faible, mais notre modèle pourrait être amélioré en intégrant notamment l'évolution temporelle de l'hydratation de façon plus poussée.

3.4.3 Amélioration procédure de paramétrisation : initialisation de l'optimisation

De façon classique, les paramètres initiaux sont choisis aléatoirement, sans contrainte particulière. Il est cependant possible de donner une valeur approximative à ces paramètres pour rendre l'extraction plus rapide et/ou plus robuste (il peut y avoir un risque de divergence si les paramètres sont trop éloignés de leur valeur finale).
Cette estimation peut se faire par des considérations géométriques (pour le traitement des spectroscopies d'impédance dans le plan de Nyquist par exemple), ou par des valeurs trouvées dans l'état de l'art (par exemple des valeurs de coefficients de diffusion dans le cas du traitement des balayages forts courants).
Cette estimation des paramètres peut aussi servir à déterminer les bornes minimale et maximale entre lesquelles doit varier chaque paramètre.

Ces algorithmes, développés pour chacun des modèles petit signal et fort signal ont été implantés sous MATLAB® et sont utilisables avec des interfaces utilisateurs, permettant de traiter un grand nombre de courbes en limitant au maximum le paramétrage « humain ».
Ce souhait de limiter l'opinion de l'utilisateur est motivé par le fait que deux utilisateurs n'agiront pas de la même façon. Une procédure automatique conduit à des résultats exempts de l'opinion de deux utilisateurs différents, les rendant plus homogènes.
La deuxième motivation est le nombre de coubes à traiter. En effet, la quantité de données générées lors des essais expérimentaux peut être très importante, et analyser chaque essai à la main est extrêmement fastidieux.

Une des premières améliorations a été de pré-paramétrer le modèle. Cette idée a été mise en place pour pouvoir traiter n'importe quelle courbe, de façon la plus automatisée possible, pour n'importe quelle pile, monocellule ou stack, et sans intervention de l'opérateur.

Si on veut pousser encore l'initialisation des paramètres, on peut aussi coupler les méthodes d'acquisition de signaux et leurs résultats. Par exemple, déterminer la résistance électrique à l'aide d'une spectroscopie et l'utiliser dans le modèle fort signal. On pourrait faire de même avec d'autres paramètres issus de la spectroscopie pour initialiser ou même fixer certains paramètres du modèle fort signal.

3.4.3.1 Adaptation pour le modèle petit signal

L'impédance complexe étant tracée dans le plan de Nyquist, c'est-à-dire avec la partie réelle en abscisse et la partie imaginaire en ordonnée, on peut estimer les valeurs de la plupart des paramètres par des considérations géométriques. Les valeurs restantes sont déterminées à l'aide l'information fréquentielle.

Exemple pour un modèle à deux circuits équivalents RC :

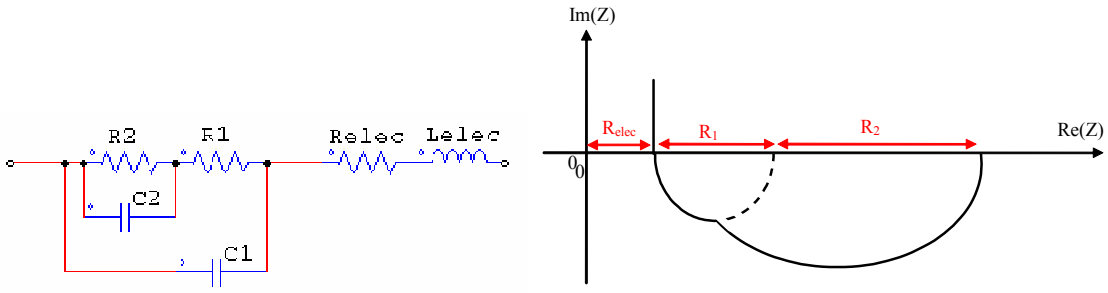


Figure 3-19 : Schéma petit signal de pile, pour illustration de l'estimation des valeurs du modèle automatiquement

En reprenant les équations (3-29), voici l'estimation qu'il est possible de faire :

Relec = minimum de la partie réelle des données expérimentales. En effet, la valeur de la résistance électrique ne peut pas être supérieure à cette valeur, en prenant pour hypothèse que R1 et R2 sont positifs ou nuls

R1 = R2 = moitié du diamètre de l'arc de cercle

C2 = capacité calculée au point ayant la partie imaginaire la plus petite, avec un modèle Z = Relec + R2//C2.

C1 = C2/10 (arbitraire)

R3 = diamètre du 2e arc de cercle (basses fréquences), si il existe, R3=0 sinon.

C3 = capacité calculée au point ayant la partie imaginaire la plus petite du 2e arc de cercle si celui-ci existe.

Lelec est calculée d'après le point de fréquence la plus élevée, en recalculant le modèle avec tous les paramètres ci-dessus fixés à leur valeur initiale.

Avec une telle initialisation, le modèle donne une réponse assez proche des valeurs expérimentales (Figure 3-20) :

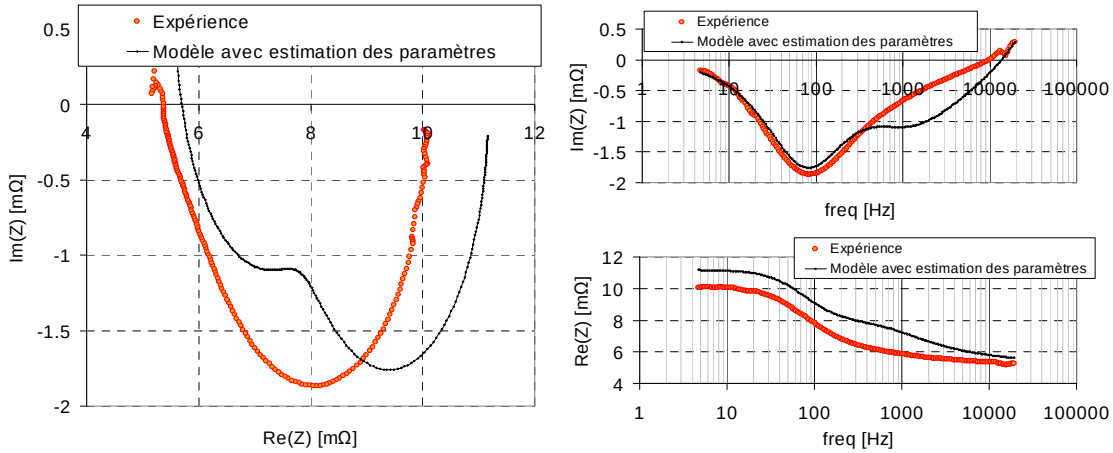


Figure 3-20 : Initialisation des paramètres à extraire des spectroscopies d'impédance. Monocellule H2/O2, 25cm², à 12.5A, 70°C, 2bara. Résultats de l'estimation des paramètres par considérations géométriques. Même si le modèle ne colle pas directement, ses paramètres sont dans l'ordre de grandeur de leur valeur finale.

Certes, le modèle ne « colle » pas à l'expérimental, mais l'ordre de grandeur des paramètres est présent. Ceci est particulièrement utile si les caractéristiques des piles sont très différentes : une monocellule de 25cm² n'aura pas du tout la même impédance qu'un stack de 50kW, et avec cette méthode, les paramètres sont estimés sans avoir à spécifier de facteur d'échelle par exemple.

3.4.3.2 Adaptation pour le modèle fort signal quasi statique

De la même façon que pour le tracé d'impédance, on peut estimer certains paramètres du modèle fort signal quasi-statique par certaines considérations.
Ici, le raisonnement a été fait sur les tensions. En l'occurrence, selon les notations de (3-31) et (3-32) :

A = maximum de la tension expérimentale

B = calculé à partir de la tension au courant max, en retirant la partie due à Relec (qui est un paramètre fixé), et en considérant 100mV de chute de tension due à la diffusion.

D = courant mesuré multiplié par 100 (arbitraire) : on suppose que le maximum du courant mesuré vaut 1/100 du courant limite.

C = calculé pour une chute de tension de 100mV (arbitraire) au maximum de courant, connaissant D.

Voici ce que donne une telle initialisation :

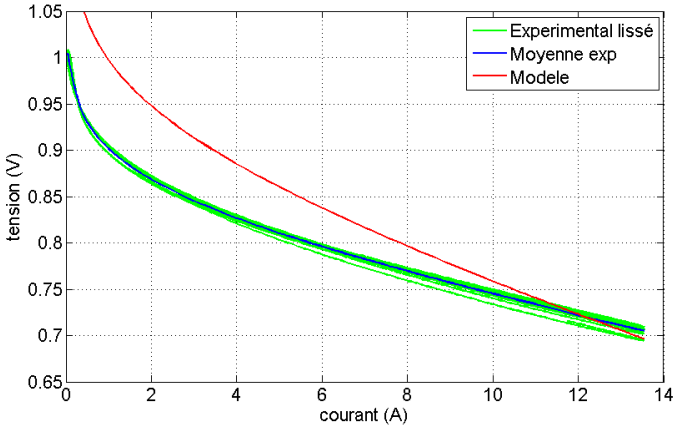


Figure 3-21 : Initialisation des paramètres à extraire d'une courbe tension courant quasi-statique. Monocellule H2/O2, 25cm², balayage en courant de 0A à 13.5A à 15.6mHz, 60°C, 2bara, Relec=5.65mΩ. Résultats de l'estimation des paramètres par considérations arbitraires des chutes de tension. Même si le modèle ne colle pas directement, ses paramètres sont dans l'ordre de grandeur de leur valeur finale.

De la même façon que pour l'initialisation des paramètres dans le cas des spectroscopies d'impédance, la courbe du modèle ne « colle » pas à l'expérimental, mais les paramètres se rapprochent des valeurs finales qu'ils doivent atteindre.
Dans le cas des courbes courant-tension, beaucoup de paramètres sont néanmoins choisis de façon arbitraire (100mV de chute de tension pour la diffusion au courant max, courant limite valant 100 fois le courant max). Il serait possible de rajouter des considérations plus fines pour avoir des résultats plus proches du relevé expérimental comme par exemple, utiliser d'autres paramètres issus des spectroscopies d'impédance pour estimer la chute de tension due à l'activation ou à la diffusion.
Cette méthode d'initialisation de l'algorithme d'extraction de paramètres du modèle quasi-statique fort signal nécessite d'avoir des essais expérimentaux très proches dans le temps, pour pouvoir caractériser la pile à ce moment précis. On retrouve l'utilité de coupler les formes d'ondes présentées en 2.4.

3.4.4 Autre amélioration de la procédure de paramétrisation du modèle quasi-statique fort signal

3.4.4.1 Utilisation des dérivées dv/di et d2v/di2 – modèle quasi-statique

La procédure présentée dans les paragraphes précédents donne déjà des résultats satisfaisants, mais il est encore possible d'améliorer la validité des valeurs des paramètres du modèle statique par la nouvelle procédure que nous allons décrire.
Dans la procédure précédente somme toute assez classique (sauf en ce qui concerne l'obtention de la courbe de référence qui reste originale), nous avons une équation à résoudre avec p inconnues. L'idée de cette nouvelle procédure est d'augmenter le nombre d'équations toujours avec p inconnues afin de favoriser l'unicité des paramètres trouvés et donc leur validité. Ces nouvelles équations à résoudre sont obtenues en dérivant successivement par rapport au courant, autant de fois que souhaité, l'équation initiale du modèle statique V=f(I) de la pile à combustible:

$$v = A - B \cdot \ln(i) + C \cdot \ln\left(1 - \frac{i}{D}\right) - R_{elec} \cdot i$$

$$\frac{\partial v}{\partial i} = -\frac{B}{i} - \frac{C}{D - i} - R_{elec} \qquad (3\text{-}35)$$

$$\frac{\partial^2 v}{\partial i^2} = \frac{B}{i^2} - \frac{C}{(D - i)^2}$$

Tout cela a naturellement un sens si nous pouvons disposer des valeurs « expérimentales » des dérivées successives. Comme les courbes expérimentales I(t) et V(t) sont obtenues à partir de balayages de fortes amplitudes, elles présentent un très grand nombre de points. Il est donc possible d'effectuer plusieurs opérations de dérivation successives (dans la limite où le bruit dû à la dérivation reste acceptable) et d'obtenir ainsi des courbes supplémentaires de référence qui sont utilisées pour résoudre les équations supplémentaires. On obtient alors un ensemble de p « courbes expérimentales » de référence.
La procédure est la suivante:

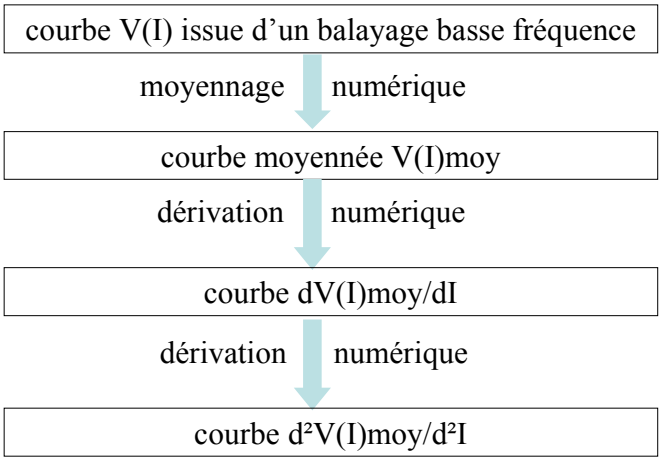


Figure 3-22 : Procédure de traitement des courbes expérimentales: dérivations successives

Comme au paragraphe 3.4.2.2, on applique ensuite une procédure d'optimisation (par exemple « les moindres carrés ») minimisant (idéalement annulant) l'écart entre les réponses, cette fois-ci, d'un système d'équations modélisant le comportement statique de la pile et du système obtenu à partir des mesures, toujours en faisant évoluer progressivement les valeurs des paramètres.

Dans ce cas encore, les paramètres initiaux du modèle peuvent être tirés aléatoirement par la procédure d'optimisation dans des intervalles bornés ou peuvent avantageusement partir de valeurs obtenues à partir d'autres caractérisations (spectroscopie d'impédance par exemple).

Ils peuvent même être fixés comme dans l'exemple de la Figure 3-16 où la résistance électrique de la pile à combustible est mesurée par ailleurs (via la spectroscopie d'impédance ou l'échelon de courant). La validité des valeurs de paramètres obtenus est alors fortement accrue.

3.4.4.2 Illustration de l'utilisation des dérivées par rapport au courant

Voici une illustration de ce qu'on peut obtenir en dérivant la courbe V(I) (Figure 3-23).
Dans un premier temps, nous avons réalisé un balayage en courant, à 15mHz, sur une monocellule fonctionnant à 70°C, 2 bara.
Puis, nous avons moyenné la courbe expérimentale pour obtenir la courbe moyenne expérimentale bijective.
Comme nous disposons de beaucoup de points expérimentaux, il est possible de calculer la dérivée de cette courbe moyenne en fonction du courant.

Nous effectuons ensuite une optimisation pour minimiser l'écart entre la courbe expérimentale moyenne V(I) et son modèle associé (cf (3-35)), ainsi que celui entre la courbe dérivée et son modèle associé (cf (3-35))

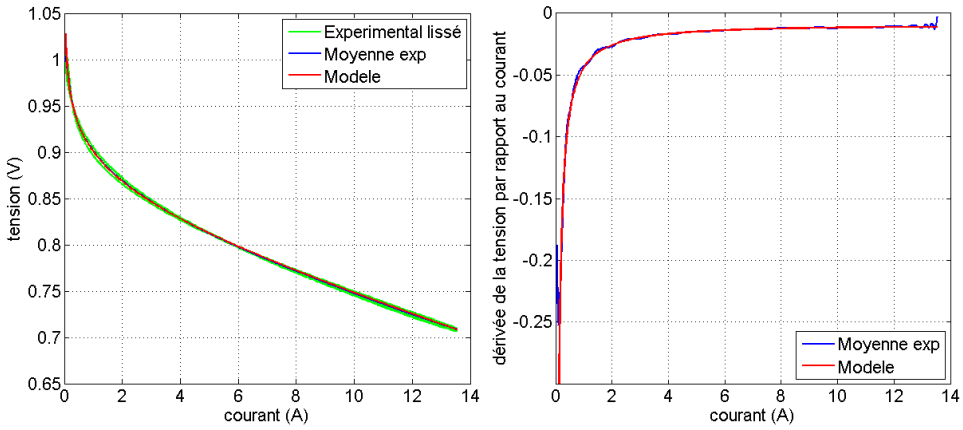


Figure 3-23 : Illustration de l'utilisation des dérivées pour l'extraction de paramètres des courbes fort signal Essai sur monocellule H2/O2, avec balayage en courant à 15mHz, de 0A à 13.5A, à 60°C et 2bara.

La courbure de la courbe pour les courants faibles est principalement due aux phénomènes d'activation, utilisant les paramètres alpha et I0 (ou A et B selon la formulation retenue).
D'après (3-35), on peut voir que I_0 (ou A selon la formulation retenue) n'apparaît plus dans le calcul de la dérivée.
On peut donc conclure à une distinction plus précise de ces deux termes grâce à l'utilisation de la dérivée première de la tension moyenne par rapport au courant.

Voici les paramètres obtenus pour les courbes des Figure 3-21 et Figure 3-23, en comparant l'optimisation issue de la courbe quasi-statique tension courant seule et avec l'aide de la dérivée :

Tableau 3-1 : Comparaison des paramètres issus des courbes tension courant

Courbe(s) optimisée(s)	A	B	C	D
Avec V(I)moy	0.909	0.03364	2.9307	1000
Avec V(I)moy et d(V(I)moy)/dI	0.908	0.03601	0.0683	39

On peut voir que les paramètres A et B sont très similaires, mais que D est en butée (1000) dans le premier cas, contre une estimation a priori plus fine dans le second.

D correspond au courant limite. Une valeur de 1000 signifie que le courant limite est considéré très grand et influe peu sur la courbure de la courbe. Le paramètre C s'ajuste pour avoir la chute de tension adéquate.

Avec l'utilisation de la dérivée, la détermination de ce courant limite semble beaucoup plus proche de la réalité, 39A correspondant à un courant de 1.56A/cm².

Au cours des paramétrisations effectuées, l'utilisation de la dérivée seconde n'a pas sensiblement amélioré les valeurs des paramètres obtenus. Mais nous ne tenons pas ce résultat pour général.

3.4.5 Méthodologie particulière utilisée pour l'analyse d'un échelon de courant

Les idées suivantes font l'objet d'une demande de brevet

3.4.5.1 Description de la méthodologie

L'échelon est une méthode expérimentale qui permet notamment de déterminer la résistance électrique d'une pile à combustible (1.3.4). Cependant, les méthodes traditionnelles de détermination de Relec sont en générale manuelles, sujettes à l'a priori de l'expérimentateur pour mesurer les sauts de tension et courant, et difficilement automatisables. La robustesse de la méthode, par recoupage des mesures avec des essais de spectroscopie par exemple, n'est pas très grande et un écart persiste souvent (cf. [64] par exemple).

La méthodologie que nous présentons ici est née de ces deux problématiques :

- La procédure doit être automatisable, donc ne pas dépendre d'un opérateur
- La procédure doit donner des valeurs sûres, c'est-à-dire comparables à d'autres essais, par exemple des essais de spectroscopie d'impédance réalisés juste avant l'échelon.

Cette nouvelle procédure est présentée schématiquement sur la Figure 3-24 ci dessous. Elle est explicitée dans le cas d'un échelon de courant, mais est également applicable au cas de l'échelon de tension en inversant alors les rôles joués par le courant et la tension.

A partir des vecteurs échantillonnés de données de courant I(t) et de tension U(t) (Figure 3-24-a), on calcule dans l'ordre :

- Le vecteur variation de courant en fonction du temps ΔI(t) :

$$\Delta I(t) = \left| I(t) - I1 \right| \tag{3-36}$$

avec I1 la valeur du courant avant l'échelon (Figure 3-24-b- courbe du haut).

- Le vecteur variation de tension en fonction du temps ΔU(t) :

$$\Delta U(t) = \left| U(t) - U1 \right| \tag{3-37}$$

avec U1 la valeur du courant avant l'échelon (Figure 3-24-b- courbe du milieu).

- Le vecteur « impédance instantanée » en calculant le rapport des deux vecteurs (3-36) et (3-37):

$$Z(t) = \frac{\Delta U(t)}{\Delta I(t)} \qquad (3\text{-}38)$$

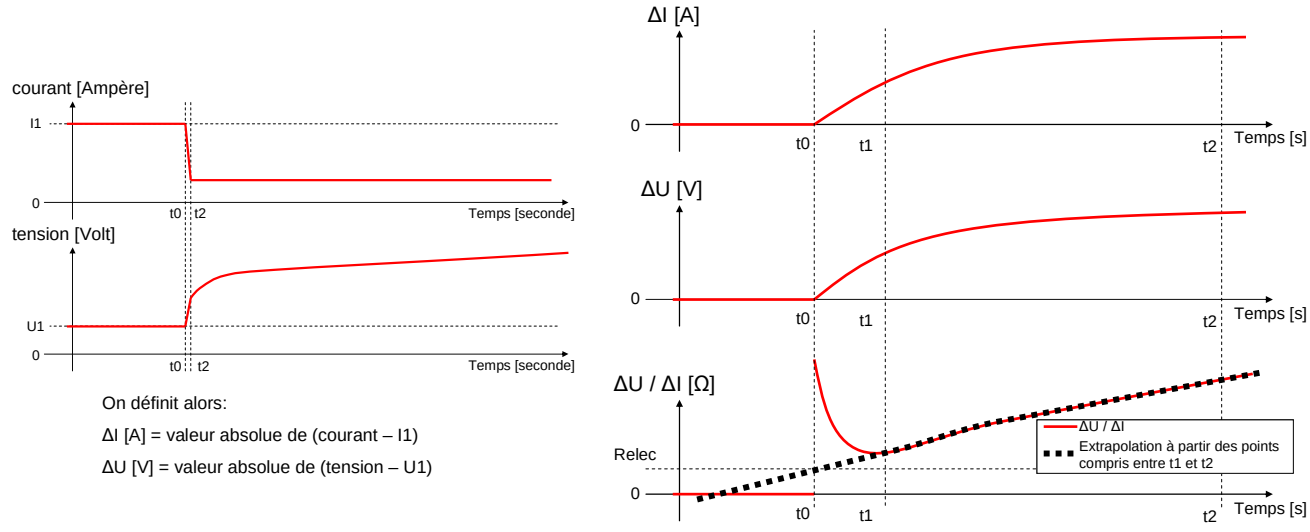
(cf. Figure 3-24-b- courbe du bas).

En pratique, avant t0 l'instant de l'échelon, il est possible d'obtenir des valeurs aberrantes de Z car ΔI et ΔU sont nuls au bruit près.
On recherche ensuite le minimum de Z (t) pour t>t0 avec t0 l'instant de l'échelon. Appelons t1 l'instant de ce minimum, comme illustré dans Figure 3-24-b- courbe du bas.
L'existence de ce minimum est assurée par le fait que la pile est de nature capacitive (hors hautes fréquences), donc que sa tension est en retard par rapport au courant et met plus de temps que le courant pour atteindre sa valeur finale, ce qui donne une fonction Z(t) (3-38) croissante.
En hautes fréquences, c'est-à-dire au moment même de l'échelon, la pile a plutôt un comportement inductif (partie imaginaire de l'impédance positive dans le diagramme de Nyquist lors d'une spectroscopie par exemple), donc un courant en retard par rapport à la tension : Z(t) (3-38) est décroissante, ce qui donne un temps t1 > t0.
Si l'échelon n'est pas assez franc pour solliciter le comportement inductif de la pile, on peut avoir un temps t1 = t0.

Ensuite, pour t > t1, on approxime Z par une fonction numérique, par exemple un polynôme de degré n. En pratique, il est nécessaire de mettre une butée temporelle haute (par exemple t2 dans notre exemple) pour limiter les temps de calcul. A ce stade, les paramètres de la fonction numérique sont identifiés. Appelons EXTRAPOLATION, le vecteur correspondant à cette fonction numérique.

La valeur de la résistance électrique de la pile correspond alors à la valeur de ce vecteur à l'instant de l'échelon t0 :

$$Relec = EXTRAPOLATION(t0) \qquad (3\text{-}39)$$



(a) grand horizon de temps **(b) zoom entre t0 et t2**

Figure 3-24 : Principe de la nouvelle procédure pour déterminer la résistance électrique d'une pile à combustible à partir d'un échelon

3.4.5.2 Comparaison de cette méthode avec la spectroscopie d'impédance pour la détermination de Relec

La spectroscopie d'impédance fait souvent office de mesure de référence, notamment pour la mesure de la résistance électrique.

Prenons donc le cas où nous avons réalisé expérimentalement une spectroscopie d'impédance, suivie immédiatement d'un échelon de courant, de façon à supposer la résistance électrique inchangée entre ces deux essais expérimentaux.
L'analyse de l'échelon selon notre méthode est présentée sur la Figure 3-25, avec un report de la valeur trouvée par spectroscopie d'impédance.

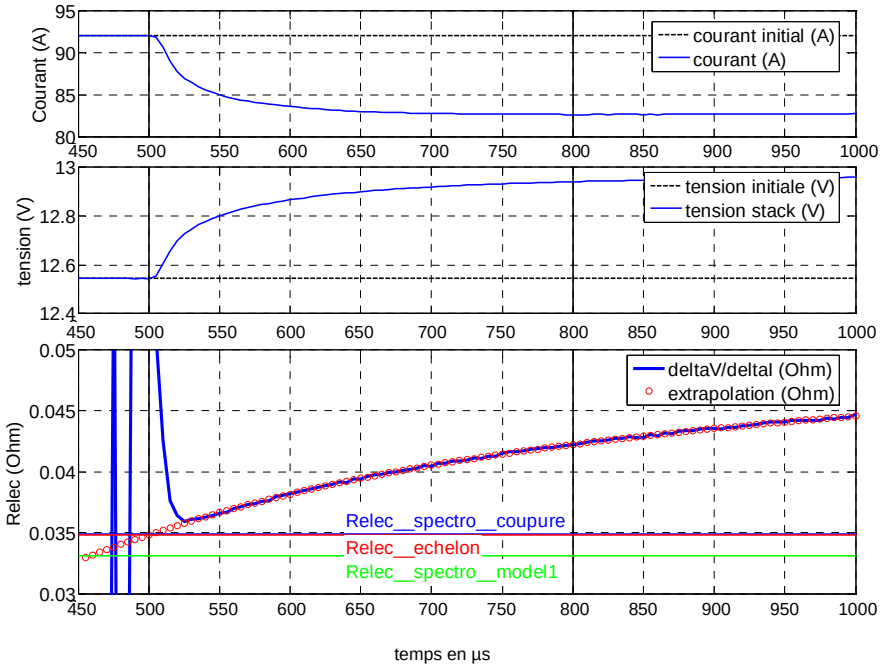


Figure 3-25 : Illustration de la nouvelle méthodologie pour le traitement des échelons
Relec__spectro__coupure : valeur de Relec en considérant la coupure de l'axe des réels
Relec_echelon : valeur de Relec déterminée par cette nouvelle méthode
Relec__spectro__model1: valeur déterminée avec un modèle d'ordre non entier, comme explicité en 3.3.2, avec n1 = 0.5

Nous pouvons remarquer que la valeur trouvée par cette méthode est la même que celle trouvée à l'aide de la spectroscopie précédant l'échelon en considérant Relec comme la valeur de coupure de l'axe des réels par le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist.

On note aussi au passage qu'une détermination manuelle par mesure des sauts de tension et de courant, comme la méthode traditionnelle le propose 1.3.4.2 et Figure 1-24, n'est pas une chose aisée avec l'essai ci-dessus. En effet, à quel moment doit-on considérer le saut de courant et de tension ?

3.4.5.3 Robustesse de la méthode : de la qualité de l'échelon (inductance des câbles)

Nous avions présenté au chapitre 2 en 2.2.1.2, l'influence de l'inductance des câbles sur la bande passante de la charge active.
L'inductance des câbles s'oppose à des variations brusques de courant. Pour une spectroscopie, cela se traduira par une déformation du signal sinusoïdal, et pour un échelon, par une pente du courant moins raide et un dépassement.

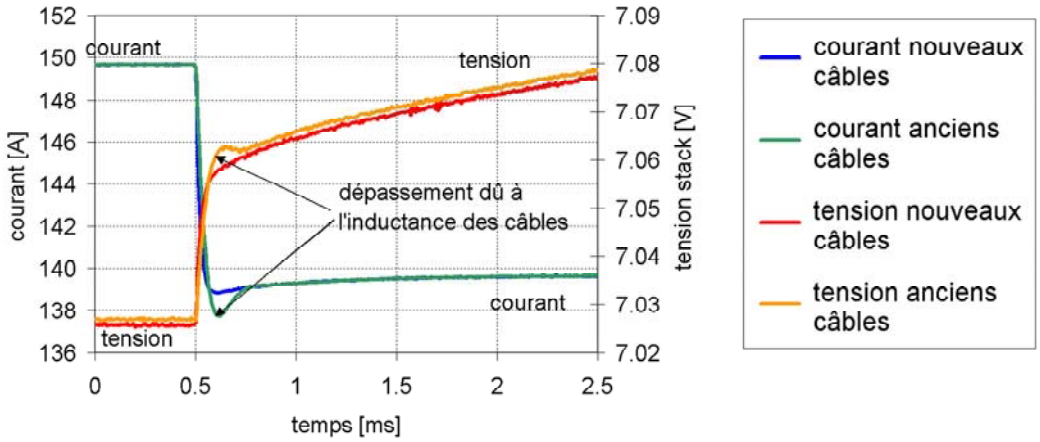
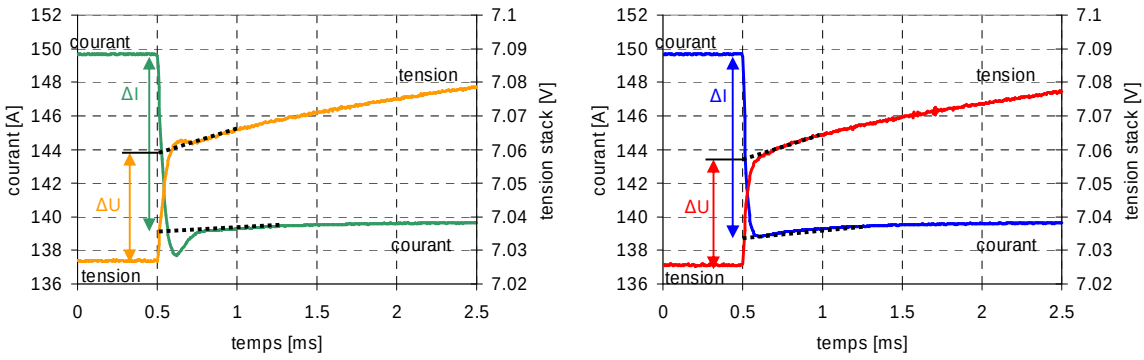


Figure 3-26 : Illustration de l'influence des câbles sur un échelon.
Reprise de l'essai présenté en 2.2.1.2.
Pile H2/Air, 10 cellules, 300cm²

La valeur de référence de mesure de résistance électrique est la valeur trouvée par spectroscopie d'impédance juste avant l'échelon.
En l'occurrence, la valeur de la résistance électrique est la valeur de la coupure de l'axe des abscisses par le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist. Les spectroscopies associées aux échelons et à l'inductance des câbles sont celles de Figure 2-3 au 2.2.1.2.
La valeur de cette résistance électrique est de 2.4 mΩ pour le stack. Elle servira d'élément de comparaison lors des déterminations par les autres méthodes.

- **Analyse par mesure manuelle des sauts de tension et courant**



(a) : anciens câbles (b) : nouveaux câbles

Figure 3-27 : Analyse des échelons par mesure des sauts de tension et courant
La mesure manuelle des sauts se fait par extrapolation des courbes I et U

Tableau 3-2 : Détermination de Relec par la méthode des sauts de tension et de courant

	NOUVEAUX CABLES		ANCIENS CABLES	
U [V]	7.02571	7.05714	7.0271	7.0586
I [A]	149.71	138.75	149.71	138.86
ΔU [V]	0.03143		0.0315	
ΔI [A]	10.96		10.85	
Relec [mΩ]	2.86770073		2.90322581	

La mesure manuelle reste assez robuste dans ce cas. La qualité des échelons et des mesures du courant et de la tension rend la mesure des sauts assez facile.

o Analyse par la méthode des dérivées

La méthode des dérivées est très utilisée en traitement du signal. Elle consiste à faire le rapport entre la dérivée temporelle de la tension dv/dt et celle du courant di/dt :

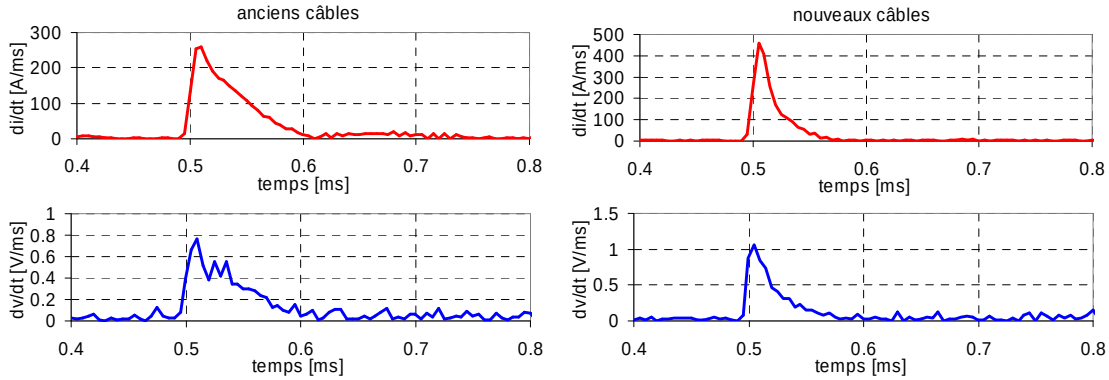


Figure 3-28 : Comparaison des dérivées des tension et courant lors d'un échelon pour la mesure de Relec
A gauche : valeurs absolues des dérivée des signaux courant et tension, avec les « anciens câbles », qui étaient trop inductifs. A droite : même chose, mais avec les « nouveaux câbles », bien moins inductifs.
Les câbles moins inductifs permettent un échelon de meilleure qualité : la pente maximale est plus importante (environ 450A/ms contre 250A/ms pour les anciens câbles). La valeur de la résistance se calcule en faisant le rapport du maximum de la dérivée de la tension sur le maximum de la dérivée du courant.

En faisant le rapport du maximum de la tension sur celui du courant, on trouve les valeurs suivantes :

Relec (avec anciens câbles) : 2.97 mΩ
Relec (avec nouveaux câbles) : 2.32 mΩ

o Analyse par notre nouvelle méthode (3.4.5.1)

On suit la méthode proposée en 3.4.5.1 et voici les graphiques de « l'impédance instantanée » obtenue Z(t)= ΔU(t)/ ΔI(t) selon l'équation (3-38) :

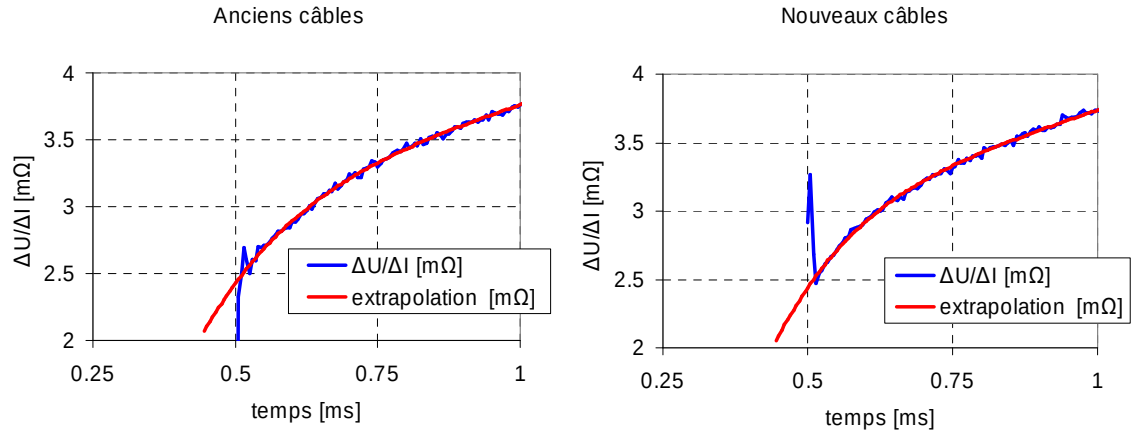


Figure 3-29 : : Détermination de la résistance électrique par notre nouvelle méthode, pour un échelon de mauvaise qualité.



On peut remarquer que dans le cas des anciens câbles, le minimum de Z(t) est obtenu pour un temps t1=t0=0,5ms. Avec les nouveaux câbles, le minimum de Z(t) est obtenu pour un temps t1>0,5ms.
Ceci peut s'expliquer par l'inductance trop élevée des câbles qui a limité la variation de courant, empêchant la pile d'exprimer son comportement inductif visible en hautes fréquences. Avec les nouveaux câbles, ΔU/ΔI(t) diminue juste après t=0.5ms, pour atteindre un minimum puis suivre la courbe « extrapolation » : durant cette phase de décroissance, c'est le caractère inductif de la pile qui s'exprime : la tension est en avance sur le courant, donc ΔU(t) varie plus vite que ΔI(t), et ΔU/ΔI(t) décroît.
Si on se reporte au tracé de l'impédance de la pile par spectroscopie (Figure 2-3 au 2.2.1.2), on peut voir que le spectre ne coupe pas l'axe des abscisses avec les anciens câbles, ce qui viendrait conforter cette hypothèse : l'inductance des câbles limite la variation du courant, et empêche la pile d'exprimer son caractère inductif en hautes fréquences. Avec les nouveaux câbles, le spectre coupe bien l'axe des abscisses.

- **Comparatif des méthodes**

Tableau 3-3 : comparatif des méthodes de détermination de Relec, pour un échelon de mauvaise qualité

	référence (spectroscopie d'impédance)	mesure manuelle	méthode des dérivées	nouvelle méthode
Relec avec anciens câbles	2.40 mΩ	2.90 mΩ	2.97 mΩ	2.37 mΩ
écart avec la référence	+0.0 %	+21.0 %	+23.7 %	-1.4 %
Relec avec nouveaux câbles	2.40 mΩ	2.87 mΩ	2.32 mΩ	2.38 mΩ
écart avec la référence	+0.0 %	+19.5 %	-3.5 %	-1.0 %

La méthode par mesure manuelle des sauts de tension et de courant apparaît donc assez peu robuste, et demande un échelon très bien réalisé, pour déterminer clairement quelles sont les valeurs des sauts. Sur nos essais, l'écart par rapport à la référence est d'environ 20%.
La méthode des dérivées donne d'assez bons résultats lorsque l'échelon est bien réalisé. Si les câbles sont trop inductifs, ou si la bande passante de la charge active n'est pas suffisante pour réaliser un échelon de qualité, la méthode des dérivées reste assez peu robuste.
La méthode que nous présentons ici est quant à elle très robuste. On note cependant un léger écart, de -0.5% à -1.5% par rapport à la valeur de référence. Cet écart sera le même sur tous les autres essais que nous présenterons.
Cette nouvelle méthode s'avère donc très robuste par rapport à la qualité des échelons.

3.4.5.4 Robustesse de la méthode : de la fréquence d'échantillonnage

De la même façon, nous avons regardé la robustesse quant à la fréquence d'échantillonnage des signaux.
Nous avons donc repris l'essai précédent avec les « nouveaux câbles », pour un échantillonnage initial à 200kHz, et comparé au même essai avec un point sur 20, soit une fréquence d'échantillonnage de 10kHz.

o Mesure manuelle des sauts de tension et courant :

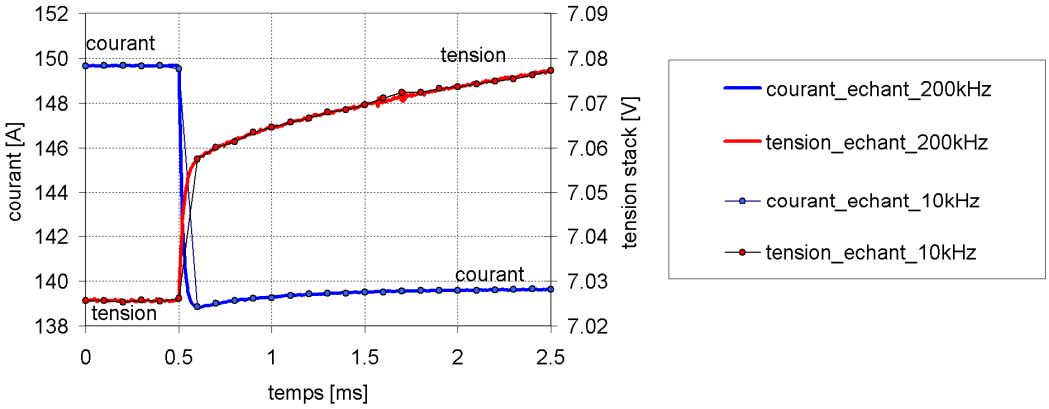


Figure 3-30 : Echelon de courant : influence de la fréquence d'échantillonnage

o Méthode des dérivées

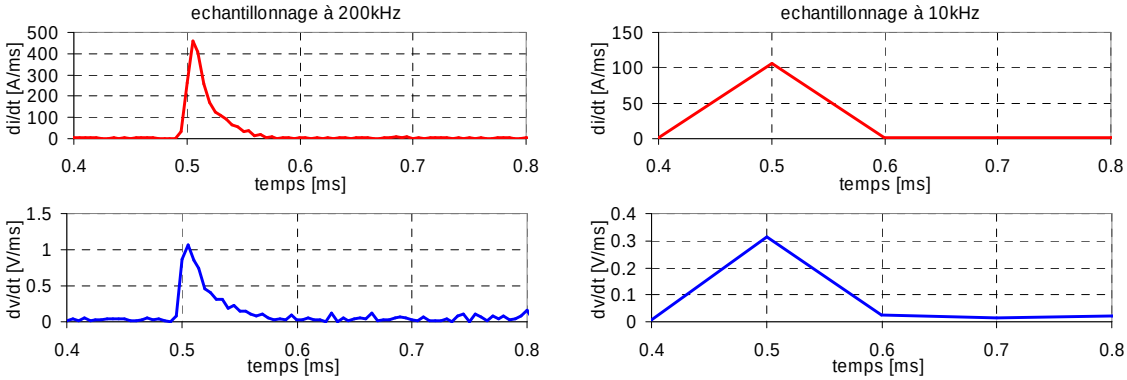


Figure 3-31 : Echelon de courant et fréquence d'échantillonnage: dérivées des tension et courant

o notre nouvelle méthode (3.4.5.1)

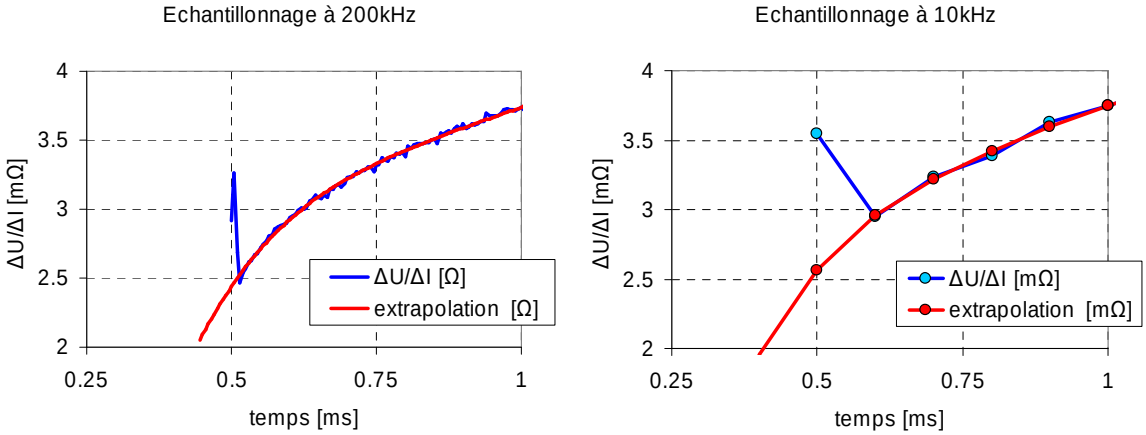


Figure 3-32 : Echelon de courant et fréquence d'échantillonnage : nouvelle méthode



- **Comparatif des méthodes**

Tableau 3-4 : comparatif des méthodes de détermination de Relec, vis-à-vis de la fréquence d'échantillonnage

	référence (spectroscopie d'impédance)	mesure manuelle	méthode des dérivées	nouvelle méthode
Relec_ échantillonnage à 200kHz	2.40 mΩ	2.87 mΩ	2.32 mΩ	2.38 mΩ
écart avec la référence	0.0 %	+19.5 %	-3.5 %	-1.0 %
Relec_ échantillonnage à 10kHz	2.40 mΩ	2.87 mΩ	2.94 mΩ	2.56 mΩ
écart avec la référence	0.0 %	+19.5 %	+22.6 %	+6.8 %

On peut remarquer que notre méthode reste assez robuste si la fréquence d'échantillonnage est réduite (+6.8% par rapport à la valeur de référence). La méthode des dérivées, quant à elle, est à plus de 20% d'écart.
Cela s'explique par le fait que chaque point de la dérivée d'un vecteur se calcule avec deux points successifs de ce vecteur. Si on échantillonne avec une fréquence beaucoup plus basse, la perte d'information est importante, et une erreur de mesure sur un point (due au bruit par exemple) a de fortes conséquences sur le résultat.
Dans notre méthode, le calcul des $\Delta U(t)$ et $\Delta I(t)$ se fait par rapport à la moyenne des points précédents l'échelon. Donc s'il y a une erreur de mesure sur un point, les autres points peuvent pondérer le résultat.

3.4.5.5 Validation de la méthode sur un grand nombre d'essais

Nous avons testé cette méthode sur tous les essais de la campagne d'assèchement et d'engorgement que nous présenterons au chapitre 4, campagne qui a comporté près de 300 échelons (d'où l'utilité d'une méthode automatisable).
Lors de cette campagne, nous avons fait précéder chaque échelon d'une spectroscopie d'impédance. Nous utiliserons cette spectroscopie comme élément de comparaison de référence, la spectroscopie d'impédance étant la méthode expérimentale donnant les résultats les plus fiables.

Nous avons pu analyser les valeurs de résistance électrique trouvées par 4 méthodes:

- A partir de la mesure de spectroscopie d'impédance, à l'aide d'extractions de paramètres avec un modèle d'ordre non entier (3-29) du 3.3.2, avec n1=0.5.
- A partir de la mesure de spectroscopie d'impédance, à l'aide de la coupure de l'axe des réels par le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist (cette mesure nous servira de référence).
- A partir de l'échelon, à l'aide de la méthode des dérivées temporelles du courant et de la tension
- A partir de l'échelon, à l'aide de notre nouvelle méthode

L'analyse traditionnelle des échelons par mesure des sauts de tension et de courant n'a pas été réalisée, puisque peu fiable (trop dépendante de l'utilisateur), et surtout non automatisable.

On peut voir sur la Figure 3-33 la comparaison des valeurs obtenues par spectroscopie d'impédance et par échelon, lors des essais d'assèchement anodique, que nous présenterons au chapitre 4.

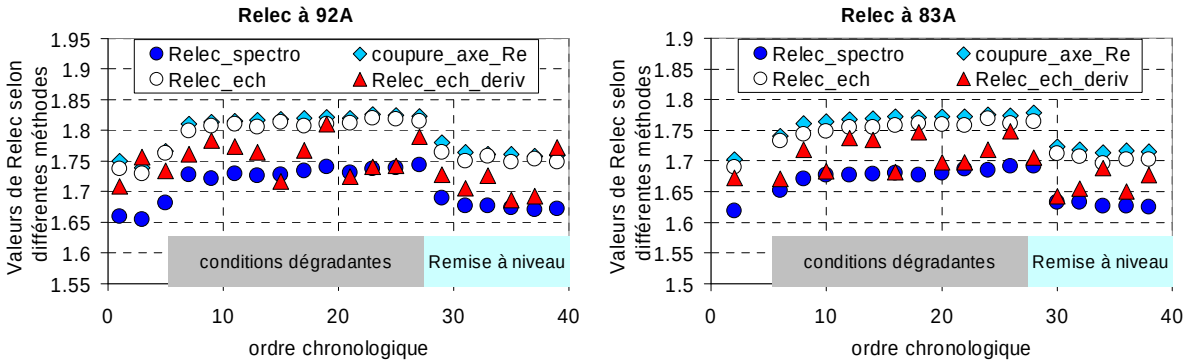


Figure 3-33 : Comparaison des valeurs de Relec, selon les différentes méthodes
Ce graphique reprend les essais exposés au chapitre 4: ici, nous nous servons de ces essais pour comparer la robustesse des méthodes. Durant ces essais, nous avons notamment réalisé des spectroscopies suivies d'échelons dont nous présentons les valeurs de Relec. La pile utilisée était une pile H2/O2, 93cm², 20 cellules, fonctionnant à 70°C et 2bara et les conditions dégradantes étaient un assèchement de la cathode.
Les valeurs de Relec sont celles de la cellule moyenne équivalente. La référence au courant (92A ou 83A) correspond au courant moyen pour une spectroscopie, et au courant initial pour un échelon.

Sur cette Figure 3-33, on peut voir que les valeurs trouvées avec la nouvelle méthodologie (ronds blancs) suivent les valeurs trouvées avec la coupure de l'axe des réels (losanges bleu ciel). Les valeurs trouvées à l'aide du modèle (ronds bleus) sont environ 5% inférieures à celles de coupure de l'axe des réels, mais restent constamment à ces 5%. Les valeurs trouvées avec la méthode des dérivées (triangles rouges) sont proches mais peu robustes.

Si on récapitule toutes les valeurs trouvées, voici le tableau comparatif :

Tableau 3-5 : Ecarts par rapport à la référence des valeurs de Relec estimées par différentes méthodes

	Ecarts par rapport à la référence					
	de Relec_spectro		de Relec_ech		de Relec_ech_deriv	
	ecart (µΩ)	ecart (%)	ecart (µΩ)	ecart (%)	ecart (µΩ)	ecart (%)
min	79.00	4.32%	3.34	0.19%	-48.00	-3.10%
max	103.00	6.67%	17.80	1.04%	101.50	5.59%
moyenne	88.00	5.02%	10.85	0.62%	46.30	2.59%
ecart_type	4.74	0.44%	3.85	0.23%	34.53	1.99%

La référence est toujours la valeur trouvée par spectroscopie d'impédance, et correspond à la valeur de la coupure de l'axe des abscisses par le tracé de l'impédance complexe dans le plan de Nyquist.
L'écart type permet de déterminer si les valeurs trouvées sont éloignées entre elles ou non. Plus l'écart type est faible, plus elles sont rapprochées.
Sur le Tableau 3-5, On voit donc que les valeurs trouvées par échelon avec notre méthode restent à environ 0.6% de la valeur de référence, et ce, constamment (écart type de 0.23%).
Pour la mesure à l'aide des dérivées de la tension et du courant, l'écart type (1.99%) est du même ordre de grandeur que l'écart avec la référence (2.59%) : les valeurs sont assez proches, mais la méthode est peu robuste et ne permet pas d'analyser finement les variations de Relec.
Cet écart type important se traduit par des valeurs (triangles rouges sur la Figure 3-33) qui oscillent entre les valeurs de référence et 95% de ces valeurs.



La méthode développée ici pour la détermination de la résistance électrique s'avère donc très robuste. L'avantage d'utiliser un échelon est la rapidité de la mesure et la simplicité du matériel nécessaire, par rapport à une spectroscopie d'impédance.
Si le seul but est de mesurer la valeur de la résistance électrique, l'échelon regagne son intérêt par rapport à la spectroscopie, car nous le considérions comme difficile à exploiter (traitement manuel), ou peu robuste (traitement automatique par utilisation de la dérivée temporelle des signaux courant et tension).

3.5 Ouvertures vers de nouvelles méthodes d'extraction de paramètres

3.5.1 Introduction

La richesse des signaux d'excitation employés (cf 2.4) et surtout la nouvelle méthode de spectroscopie d'impédance (spectroscopie entrelacée) ouvrent la porte à des méthodes d'analyse innovantes, permettant d'obtenir de riches informations.
Ces méthodes d'analyses n'étant pas encore assez mûres pour avoir été complètement exploitées, seront présentées ici des pistes de départ pour lever un coin du voile.
Sera donc présentée l'analyse dite « multicourbes » qui consiste à extraire un seul jeu de paramètres, dépendants des conditions opératoires, à partir de plusieurs courbes (par exemple des spectroscopies faites à différents courants). Puis une méthode d'analyse dédiée aux spectroscopies entrelacées, améliorant nettement l'analyse de spectroscopie traditionnelle en faisant intervenir le facteur temporel.

3.5.2 Analyse « multicourbes » : Analyse de spectres d'impédances réalisés à différents courants

Ce type de méthode d'analyse consiste à utiliser plusieurs courbes, réalisées dans des conditions expérimentales différentes, pour n'extraire qu'un seul jeu de paramètres, valable pour toutes les courbes.
L'utilisation de cette méthode est par exemple d'analyser la différence entre les modèles fort et petit signaux. Ici, nous avons réalisé des spectroscopies à différents courants. L'analyse classique consiste à extraire les paramètres indépendamment pour chacun des spectres.

Voici les différents spectres obtenus :

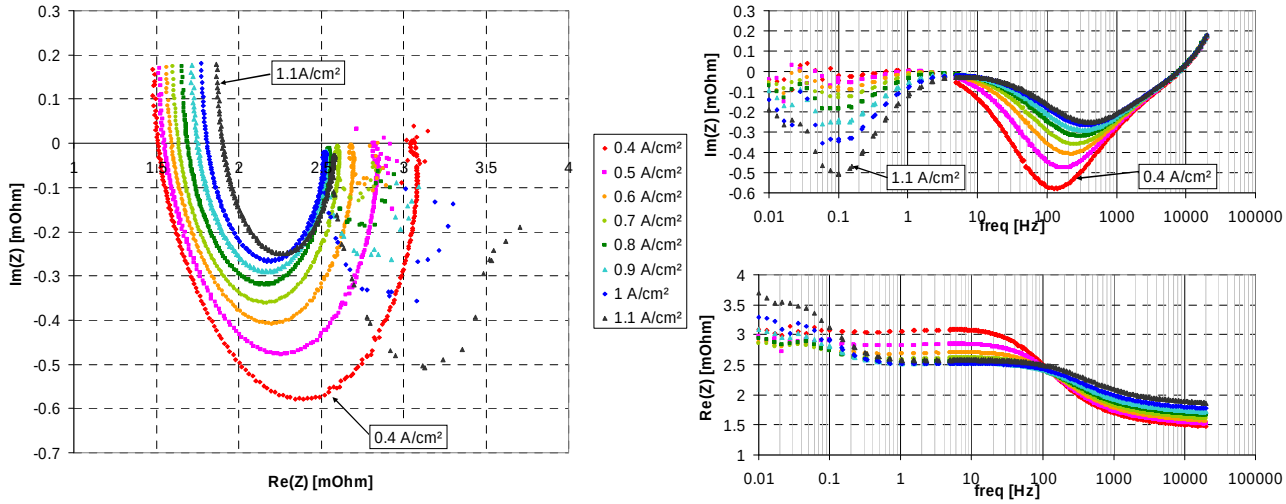


Figure 3-34 : Essais de spectroscopies à différents courants
Spectre pour la cellule moyenne équivalente d'un stack de 93cm², 20 cellules, à T=70°C, 2bara, fonctionnant en H2/O2, le courant allant de 0.4 A/cm² (spectre le plus large) à 1.1 A/cm².

On peut tout d'abord noter que la résistance électrique Relec augmente en fonction du courant (Figure 3-34 : Relec correspond à la coupure de l'axe des réels en haute fréquence). Nous pensons que ceci est dû aux conditions opératoires (flux des gaz notamment) qui ne mettent pas la pile dans les mêmes conditions d'hydratation. L'hypothèse d'une réelle dépendance de la résistance électrique en fonction du courant nous semble négligeable par rapport à ces états différents de fonctionnement.

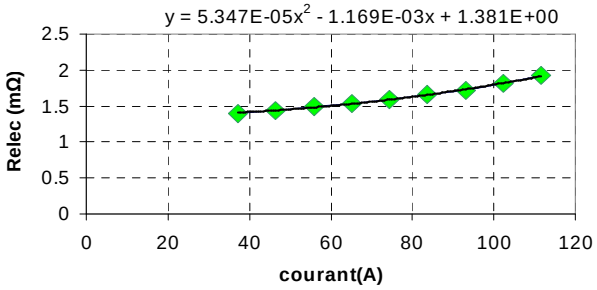


Figure 3-35 : Variation de Relec en fonction du courant des essais de Figure 3-34
Relec est la valeur de la cellule moyenne équivalente. L'équation donnant « y » est le polynôme de degré 2 correspondant à la courbe tendance de la variation de Relec(mΩ) en fonction du courant(A).

D'après ce qu'on peut lire dans la littérature [11], on peut penser que le premier arc de cercle, correspondant aux fréquences de 5Hz à 10kHz, représente les phénomènes d'activation, c'est-à-dire le couplage entre la résistance d'activation et la capacité de double couche. Le second arc de cercle, pour les fréquences inférieures à 5Hz, serait dû aux phénomènes de diffusion.

Dans un premier temps, nous avons extrait les paramètres pour chacun des spectres individuellement. Nous ne considérons ici que les fréquences supérieures à 5Hz, et R2 = 0 (donc l'arc de cercle entre 5Hz et 10kHz ne serait dû qu'à R1 cf (3-28)).

$$R3 = \frac{R \cdot T}{\beta_{GDL} \cdot n \cdot F \cdot (I_{limGDL} - I)}$$

$$C3 = C_{diffGDL}$$

$$R2 = \frac{R \cdot T}{\beta_{AL} \cdot n \cdot F \cdot (I_{limAL} - I)}$$

Rappel de (3-28)

$$C2 = C_{diffAL}$$

$$R1 = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F \cdot I}$$

$$C1 = C_{dc}$$

Tableau 3-6 : paramètres extraits pour les spectroscopies à différents courants de la Figure 3-34

Courant		paramètres extraits						Calcul
courant (A/cm²)	Courant (A)	Relec (mΩ)	Lelec (nH)	alpha	C1	n1	R2	R1 (mΩ)
0.4	37.2	1.402	2.026	0.238	1.438	0.5	0	1.671
0.5	46.5	1.445	1.953	0.229	1.311	0.5	0	1.387
0.6	55.8	1.493	1.939	0.221	1.212	0.5	0	1.196
0.7	65.1	1.537	1.900	0.214	1.144	0.5	0	1.063
0.8	74.4	1.594	1.885	0.210	1.109	0.5	0	0.948
0.9	83.7	1.656	1.870	0.205	1.066	0.5	0	0.862
1	93	1.717	1.841	0.201	1.049	0.5	0	0.790
1.1	102.3	1.812	1.837	0.194	0.975	0.5	0	0.744

Si les arcs de cercle entre 5Hz et 10kHz n'était dû qu'aux phénomènes d'activation (modélisés par R1 et C1), on devrait avoir un alpha constant (3-28).
Mais d'après le tableau de résultats ci-dessus, ce n'est pas le cas, ce qui veut dire que d'autres phénomènes doivent être pris en compte.

Par exemple, ces arcs de cercles pourraient être composés d'une composante qui diminue avec le courant (R1-C1), et d'une autre qui augmente (R2-C2).
Extraire des paramètres courbe par courbe, comme dans le tableau suivant donnerait des résultats a priori peu fiables, car il existe une infinité de jeux de paramètres modélisant un arc de cercle de ce type.
Dans le paragraphe suivant, nous avons donc procédé à une identification originale, où nous utilisons toutes les courbes, relevées à différents courants, pour extraire un seul jeu de paramètres, en utilisant les équations (3-28).

3.5.2.1 Analyse multicourbes de spectres d'impédances réalisés à différents courant

Comme nous avons pu le voir dans le paragraphe précédent, l'analyse des spectres d'impédance réalisés à différents courants demande d'utiliser au moins R1 et R2 pour modéliser l'arc de cercle entre 5Hz et 10kHz.
Mais l'identification de R1 et R2 pour le spectre réalisé à un courant donné ne donne pas des résultats satisfaisant, puisque deux jeux de valeurs peuvent donner une réponse très similaire. En effet, il est difficile d'isoler la contribution de R1 ou de R2 (nous n'avons qu'un seul arc de cercle).



Nous avons alors recherché un jeu de paramètres qui identifierait le premier arc de cercle comme la réponse de R1-C1 et R2-C2, R1 et R2 étant respectivement résistance d'activation et de diffusion selon les équations (3-28), et ce pour toutes les courbes en même temps.
Nous en profitons pour rajouter le dipôle R3-C3, non étudié dans le paragraphe précédent, pour modéliser l'arc de cercle correspondant aux fréquences inférieures à 5Hz.
Comme la variation de la résistance électrique Relec n'est pas prise en compte dans le modèle, nous avons gardé les valeurs trouvées Figure 3-35.

Voici les paramètres obtenus :

paramètres extraits								
R1-C1			R2-C2			R3-C3		
alpha	C1	n1	beta	ilim	C2	beta	ilim	C3
0.263	1.219	0.5	0.477	226	0.001368	1.45	112	2070

Ces paramètres ont été extraits pour que les courbes simulées se rapprochent le plus des courbes expérimentales, pour tous les courants en même temps (Figure 3-36) :

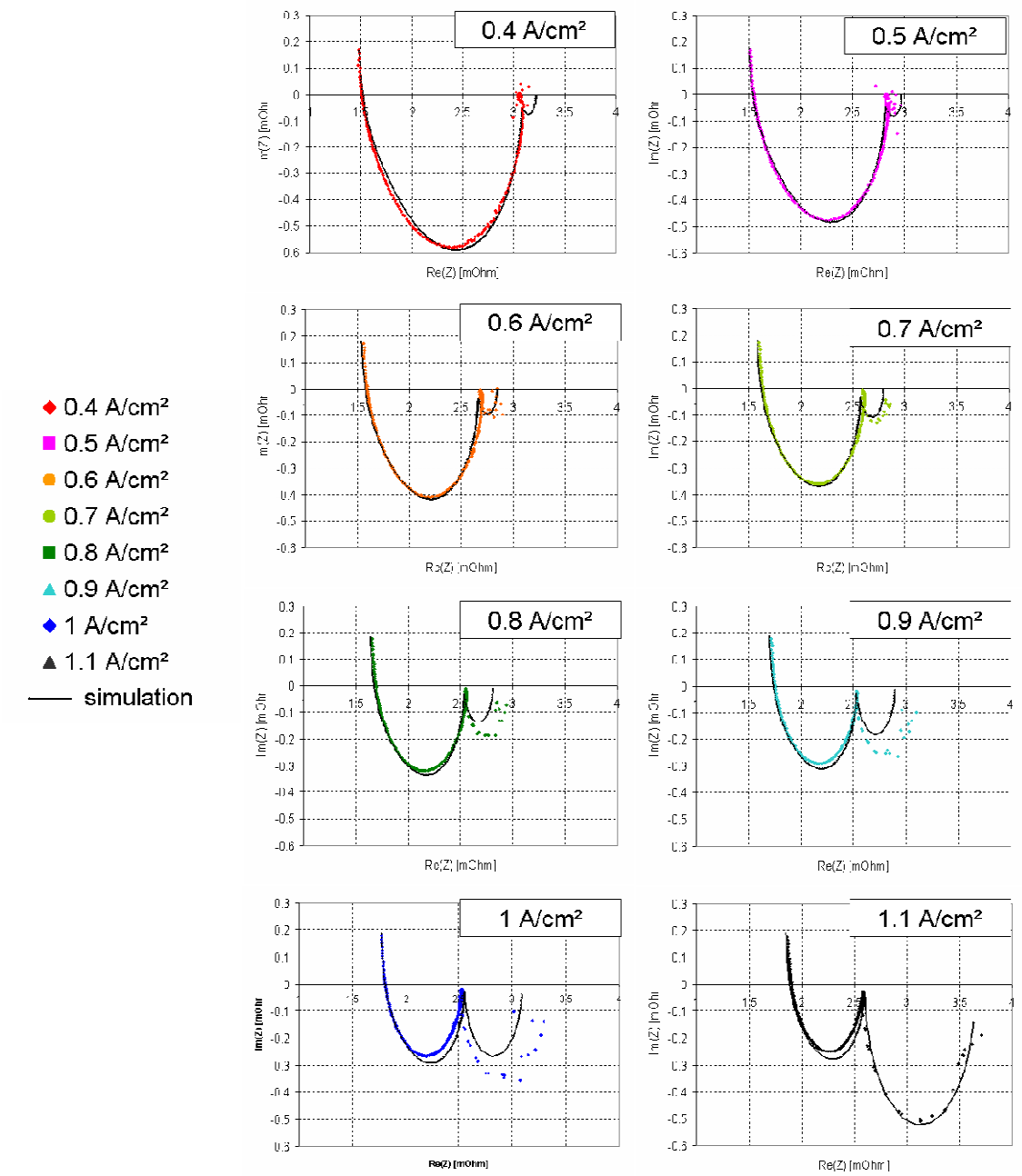


Figure 3-36 : Comparaison expérience-simulation pour les spectroscopies à différents courants L'extraction des paramètres a été faite sur toutes les courbes, en donnant un seul jeu de paramètres, selon les équations (3-28) et (3-29) dépendantes du courant. Ces spectres sont valables pour la cellule moyenne équivalente. Pour les mesures expérimentales, se reporter à la Figure 3-34 pour les valeurs de fréquences.

On peut ainsi regarder les proportions de R1 et R2, respectivement résistance d'activation et de diffusion selon les équations (3-28), en fonction du courant :

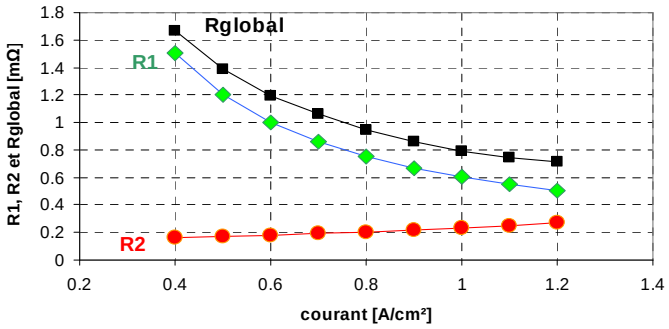


Figure 3-37 : extraction de paramètres multi-courbes : visualisation de R1 et R2
R1 et R2 : trouvées après extraction de paramètres avec un seul alpha, beta, I_{lim},(extraction multicourbes)
Rglobal : trouvée après extraction de paramètres pour chaque courbe prise individuellement. Les valeurs de Rglobal correspondent à celles de R1 du Tableau 3-6 (donc avec R2=0 et n1=0.5)

L'arc de cercle entre 5Hz et 10kHz correspondrait donc à une partie d'activation (R1 couplé avec C1, condensateur de double couche) et de diffusion (R2 couplé avec le pseudo-condensateur C2).

En conclusion, malgré quelques points à prendre en compte pour cette analyse :

- Rien n'assure le même état de la pile dans chaque essai expérimental : l'état d'hydratation de la membrane n'est pas forcément le même entre la mesure à fort courant et celle à bas courant.
- L'association des paramètres (R1, R2, etc) à des phénomènes physiques dépend du modèle utilisé. Il faut s'assurer que les lois de variation de ces paramètres soient réalistes vis-à-vis des essais effectués.

une telle analyse « multicourbes » permet d'analyser plus finement les paramètres, notamment la différenciation entre « R1 » et « R2 » permettant de décrire le premier arc de cercle (entre 5Hz et 10kHz), chose quasi impossible avec une seule courbe.

3.5.3 Analyse des courbes générées par spectroscopie d'impédance entrelacée

Les courbes générées par spectroscopie d'impédance entrelacée, en plus de leur avantage immédiat de détection de stabilité, peuvent offrir aussi un niveau d'analyse supplémentaire : l'estimation des variations des paramètres (sensés rester fixes) durant la mesure.

3.5.3.1 Présentation d'un cas typique de spectroscopie réalisée en état non stationnaire

Pour illustrer l'avantage d'une spectroscopie entrelacée, prenons l'exemple de la Figure 3-38 : nous avons réalisé une spectroscopie d'impédance sur une monocellule électrolyseur.

Cette spectroscopie a duré environ 30 minutes. On peut voir, en fin de mesure, la courbe faire un arc de cercle particulier dans les basses fréquences.

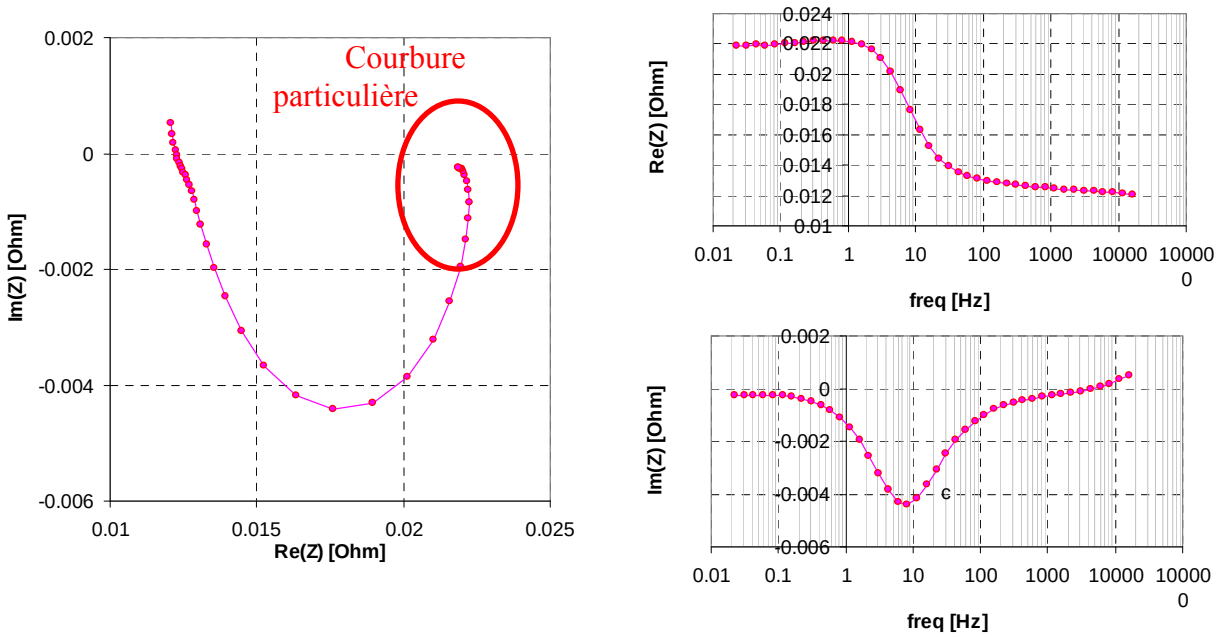


Figure 3-38 : Particularité d'un spectre d'impédance.
Spectroscopie effectuée sur électrolyseur. Le spectre a été réalisé de façon standard, c'est-à-dire avec les points allant des hautes fréquences vers les basses fréquences. On peut se demander si la courbure « basses fréquences » est due à une erreur de mesure, une instabilité de la cellule, un phénomène physique particulier … rien ne permet d'y répondre.

Avec une telle mesure, on pourrait partir sur différentes analyses :

- « Quel phénomène physique peut traduire une telle courbure en basse fréquence ? »
- « C'est une erreur de mesure, donc on ne peut rien en faire » … mais l'expérience a pu être reproduite …
- « La cellule est instable » … mais comment le prouver ? et que faire avec ce spectre ?

On ne peut pas trancher la question avec les seules données « standard ».
L'expérience a donc été renouvelée en entrelaçant les points, avec 7 sous-spectroscopies (Figure 3-39).

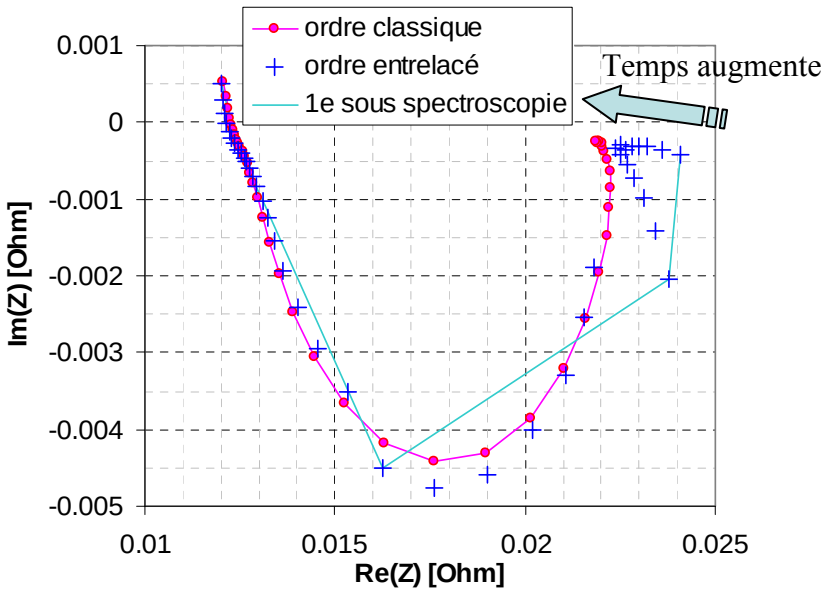


Figure 3-39 : Comparaison d'un spectre d'impédance classique et d'un spectre entrelacé. Le spectre entrelacé permet clairement de dire que la spectroscopie n'a pas été réalisée dans un état stationnaire.

3.5.3.2 Analyse de cette spectroscopie en introduisant une variation temporelle d'un des paramètres

La Figure 3-39 semble montrer une stabilité en hautes fréquences, et un déplacement des points basses fréquence vers un état final différent de l'état de départ.

L'idée de cette analyse est de faire varier certains paramètres « p » d'une certaine valeur initiale « p0 » jusqu'à une valeur finale « p1 », au cours du temps (puisque nous avons relevé l'heure d'exécution de chaque point : cf *2.3.5 : Méthodologie pour une spectroscopie d'impédance la plus riche possible*).
Ne sachant pas a priori comment doit varier chaque paramètre (nous n'avions pas enregistré les valeurs moyennes des points, comme proposé en 2.3.5, donc difficile de faire corréler les variations des paramètres à la celle de la tension moyenne par exemple), on peut émettre l'hypothèse d'une variation linéaire au cours du temps, ou alors d'une stabilisation vers un état stationnaire, comme illustré sur la figure suivante :

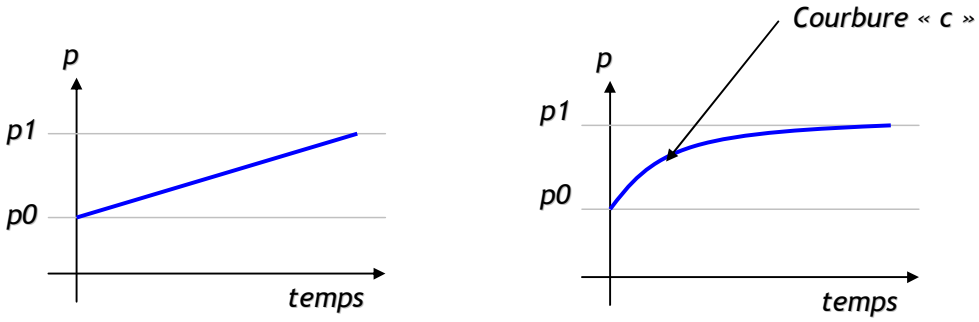


Figure 3-40 : Variations des paramètres au cours du temps : variation linéaire et asymptotique. Au lieu d'un seul paramètre constant « p » à déterminer, il faut déterminer deux paramètres p0, p1(variation linéaire) ou trois paramètres p0, p1, c (variation type premier ordre par exemple).

En utilisant le modèle petit signal à deux boucles RC imbriquées (cf Figure 3-19), nous choisissons de faire varier le paramètre R2, entre une valeur R20 et une valeur R21, avec une « courbure » R2c, laissant Relec, R1, C1, C2, Lelec constants.

Voici le résultat obtenu :

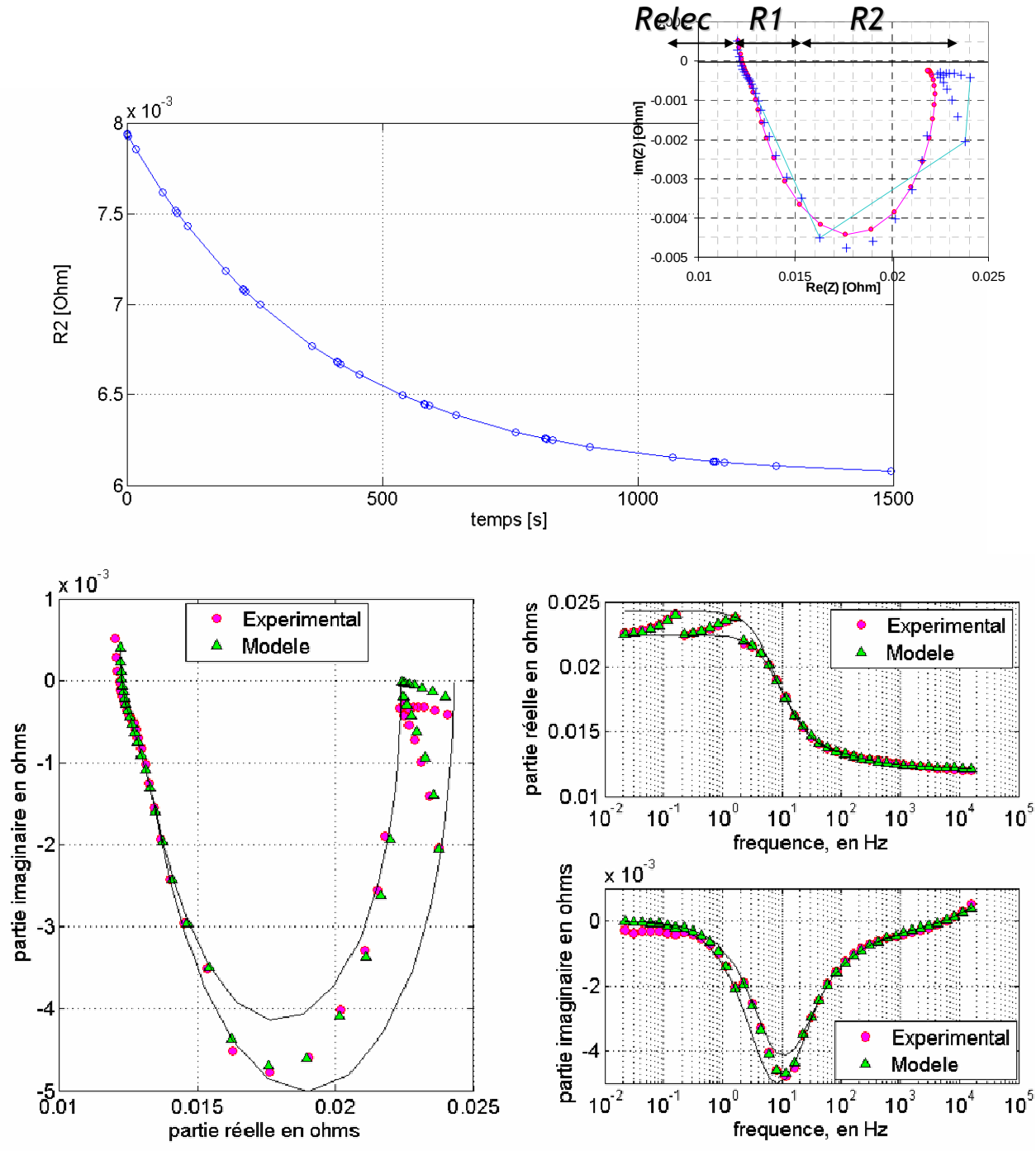


Figure 3-41 : Résultat d'optimisation, avec R2 variant temporellement de façon asymptotique. La seule variation temporelle de R2 permet de faire correspondre le modèle avec le spectre expérimental.

La corrélation est assez frappante, juste en intégrant la variation temporelle d'un seul paramètre.



Après discussion avec les électrochimistes responsables de cet essai, une réaction d'oxydation pourrait être à l'origine de ce changement de spectre. L'hypothèse d'une variation de R2 depuis un certain état vers un second état stationnaire serait donc fort probable.

Ce type d'analyse montre un potentiel élevé de la spectroscopie entrelacée : non contente de pouvoir dire qu'un système n'a pas été dans un état stationnaire durant la mesure, elle peut permettre l'analyse de ce qui a pu varier pendant la mesure.
Comme proposé en 2.3.5, la valeur de la tension moyenne nous aurait été utile pour pouvoir corréler la variation des paramètres à la variation de tension moyenne (puisque le courant est imposé constant).
Nous aurions pu donner des lois de variation pour chacun des paramètres, mais cela aurait impliqué trop de modifications logicielles, non réalisables faute de temps



3.6 Conclusion

Ce chapitre, traitant du post-traitement des données expérimentales, a mis en place les modèles de pile à combustible qui seront utilisés et les méthodes d'extraction de paramètres associées.

Après avoir décrit les phénomènes physico-chimiques pris en compte, trois modèles ne dissociant pas la contribution des électrodes ont été détaillés :

- un modèle fort signal quasi statique intégrant les phénomènes parasites
- un modèle fort signal dynamique
- un modèle petit signal dynamique à puissance non entière (valable uniquement autour d'un point de fonctionnement).

Les méthodes d'extraction de paramètres associées ont ensuite été décrites. Elles ont été implantées dans des interfaces logicielles permettant de traiter les données expérimentales avec peu d'intervention de l'opérateur. Ce fut une des principales raisons qui nous a amenés à développer les méthodes d'initialisation des paramètres lors de leur extraction, outre la volonté de fiabiliser les résultats obtenus.

La procédure de paramétrisation du modèle quasi-statique a fait l'objet d'une amélioration notable à savoir l'utilisation des dérivées successives de la tension par rapport au courant. Pour obtenir les courbes expérimentales de ces dérivées successives, nous avons exploité la richesse en points des balayages en courant, assez aisément dérivables numériquement avec une bonne précision. La simple et seule utilisation de la dérivée première de la tension est déjà très intéressante.

Nous avons enfin exposé une nouvelle méthode d'analyse des échelons de courant (ou de tension) pour déterminer la résistance électrique d'une pile à combustible. Nous l'avons comparée avec les méthodes classiques pour plusieurs aspects. Elle s'est révélée très performante et équivalente à la mesure par spectroscopie d'impédance pour la détermination de cette résistance électrique. Cette méthode est aussi très robuste et automatisable. Une application serait la mesure de la résistance électrique dans des systèmes embarqués : alors que la spectroscopie d'impédance demande du matériel sophistiqué et assez cher, un échelon requiert « seulement » des capteurs adaptés et un petit calculateur.

Enfin, des pistes d'études restent à approfondir, notamment :

- l'utilisation des analyses « multicourbes », utilisant plusieurs courbes expérimentales relevées dans différentes conditions opératoires (ex : différents courants), pour extraire un seul jeu de paramètres,
- l'analyse des spectroscopies d'impédance entrelacées, qui permettent de déterminer l'instabilité d'un système pendant la mesure, et aussi de caractériser le(s) paramètre(s) qui a/ont varié(s).

Dans le chapitre suivant, nous allons appliquer toutes les méthodologies développées dans ce chapitre pour déterminer l'état de santé de plusieurs piles à combustible ayant subi des dégradations via la « méthode du modèle ».

Chapitre 4

Analyse de dégradations



Photographie utilisée avec la permission de Pablo León-Asuero Moreno. kapuxino@gmail.com



4.1 Introduction

Pour ces travaux de thèse, nous avons opté pour la « méthode du modèle » afin de déterminer l'état de santé d'une pile à combustible. Rappelons qu'elle consiste à comparer un modèle paramétré dans un état sain et de suivre l'évolution des paramètres de ce modèle dans le temps. D'une part, plutôt sur les temps courts, cela doit nous permettre de diagnostiquer des dégradations réversibles et d'empêcher qu'elles deviennent irréversibles en remédiant à leur(s) cause(s) via le contrôle-commande. D'autre part, plutôt sur les temps longs, cela doit nous permettre de diagnostiquer les dégradations irréversibles dues aux conditions d'utilisation et/ou au vieillissement classique.

Il est évident qu'une telle étude ne peut être exhaustive au regard de l'ampleur de la tâche. Notre objectif restant de mettre en évidence tout le potentiel de notre approche, nous développerons, dans ce chapitre, l'étude de deux cas représentatifs :

- l'analyse d'une dégradation irréversible d'une monocellule, suite à des cycles de marche et d'arrêt (essais en endurance)
- l'analyse et le suivi de défauts d'engorgement ou d'assèchement d'un stack.

Dans les chapitres précédents, nous avons installé tous les outils que nous allons utiliser pour appliquer notre méthodologie :

- signaux électriques de caractérisation (spectroscopie d'impédance, échelons de courant, balayages en courant).
- modèles (forts signaux, petits signaux).
- méthodologies de paramétrisation.

La philosophie générale a été de réaliser des essais sur une pile de référence, ou dans un état stable servant de référence, puis de comparer les résultats acquis après ou lors des dégradations.

Dans le premier cas d'étude, l'état de référence sera la réponse donnée par une pile saine identique. La référence idéale aurait dû être obtenue par des essais sur la pile avant ses cycles de marche et d'arrêt ; mais nous n'en avons pas eu l'occasion, puisque l'on nous a directement présenté la pile dégradée pour analyse.
Dans le deuxième cas d'étude, les conditions dégradantes étant réversibles (ce que nous montrerons), l'état de référence sera la réponse de la pile avec des conditions hydriques nominales.

Pour nos analyses, nous présenterons, pour chaque cas, d'abord une approche qualitative, puis une approche quantitative. Nous essaierons dans la mesure du possible de croiser au maximum les résultats de caractérisations petits et grands signaux afin de cerner au mieux toutes les potentialités.

4.2 Dégradations irréversibles : Analyse de dégradations suite à des cycles de marche et d'arrêt

4.2.1 Introduction

La pile à combustible étudiée ici est une monocellule qui a été soumise à des cycles d'endurance de marche et d'arrêt.
Comme notre méthode d'analyse se base sur la comparaison entre un état stable et sain (la référence) et l'état dégradé, il est nécessaire d'établir cette référence. Dans l'idéal, cette référence aurait pu être caractérisée par une série de tests effectués juste après la fabrication de la pile, mais n'ayant pas cette information ici, l'état sain a été donné par une deuxième monocellule, de technologie identique, mais n'ayant subi aucune dégradation.
Cette deuxième pile sera la référence pour évaluer la détérioration de la première.

On peut décrire la démarche adoptée en trois étapes :

- Caractérisation de manière identique de la pile dégradée et de la pile saine.
- Paramétrisation du modèle de chacune des piles.
- Comparaison des paramètres obtenus et conclusion sur la localisation des dégradations.

Une partie de cette étude a été présentée lors de la conférence FDFC 2008 [65].

4.2.1.1 Matériel utilisé

Les essais ont été menés dans les locaux d'HELION, sur un banc d'essais équipé pour réaliser des tests sur des monocellules.

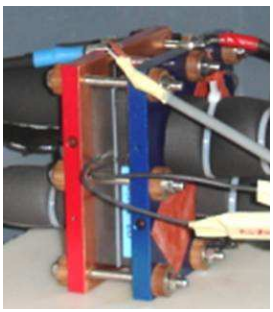


Figure 4-1 : Monocellule utilisée.
Les prises de tension sont faites au niveau des plaques de graphite, de même que les mesures de température.

Les essais réalisés ont été faits sur deux monocellules, saines et dégradées, selon les mêmes conditions expérimentales (température, pression, valeur du courant).
Les monocellules employées possédaient une surface active de 25cm^2 et étaient alimentées en H_2/O_2.

4.2.1.2 Caractérisations électriques réalisées

Les conditions de température et de pression standard de fonctionnement sont 70°C, 2bara.

Nous avons réalisé des spectroscopies d'impédance ainsi que des balayages forts courants à des fréquences de 15mHz, 100mHz et 500mHz, avec une spectroscopie d'impédance juste avant et juste après (en vue de déterminer la valeur de la résistance électrique utilisée dans l'exploitation des balayages).
L'amplitude demandée au cours de ces balayages fait varier le courant de 0A à 13.5A.

La majorité des spectroscopies d'impédance a été réalisée au courant nominal, soit 12.5A.

4.2.1.3 Essais électriques complémentaires réalisés avec inversion de l'alimentation en gaz

L'inversion des gaz est une technique utilisée en électrochimie, notamment pour la réalisation de voltammétries cycliques (cf 1.3.6).
Lors d'une voltammétrie cyclique, en effet, la pile est alimentée en H2 à l'anode et N2 à la cathode pour caractériser la zone active anodique. Puis la pile est alimentée en H2 à la cathode et N2 à l'anode, pour caractériser la zone active cathodique.

L'inversion des gaz H2/N2 est donc assez classique, mais l'inversion H2/O2 est beaucoup moins courante.
Cette inversion nécessite de respecter les règles de base de sécurité, H2 et O2 ne pouvant pas être mis directement en contact. Elle permet cependant de faire des hypothèses sur la localisation des dégradations à l'anode ou à la cathode.
Nous avons donc réalisé les mêmes tests que précédemment, mais en alimentation H2/O2 inversée : la cathode initiale est alimentée en hydrogène et l'anode initiale en oxygène. Pour éviter toute confusion, nous appellerons toujours « anode » et « cathode » les électrodes initiales de la pile.
Par conséquent, lors de l'alimentation inversée en gaz, nous aurons une réaction d'oxydation à la « cathode » alimentée en H2, alors électrode « - » de la pile, et une réaction de réduction à l' « anode » alimentée en O2, alors électrode « + » de la pile.

4.2.2 Analyse essais petits signaux (spectroscopies d'impédance)

4.2.2.1 Analyse qualitative

Nous avons réalisé des spectroscopies d'impédance, à différents courants, températures, ou pressions, pour caractériser la pile dégradée par rapport à la pile saine. Nous avons aussi caractérisé la pile dégradée alimentée avec les gaz inversés (H2 à la cathode, O2 à l'anode).

Dans cette première analyse qualitative, nous comparerons donc les essais effectués sur la monocellule dégradée, en alimentation normale ou inversée, à la réponse donnée par la monocellule saine.

Dans tous les essais de spectroscopies d'impédance effectués, chaque spectre a été tracé à partir des points hautes fréquences vers les basses fréquences. A cette époque, la technique des spectroscopies d'impédance entrelacées, décrite au chapitre 2 en 2.3.4, n'était pas mise au point. Nous pensons notamment qu'il aurait été très instructif de réaliser des spectroscopies d'impédance entrelacées sur cette pile dégradée dont la tension moyenne était peu stable.

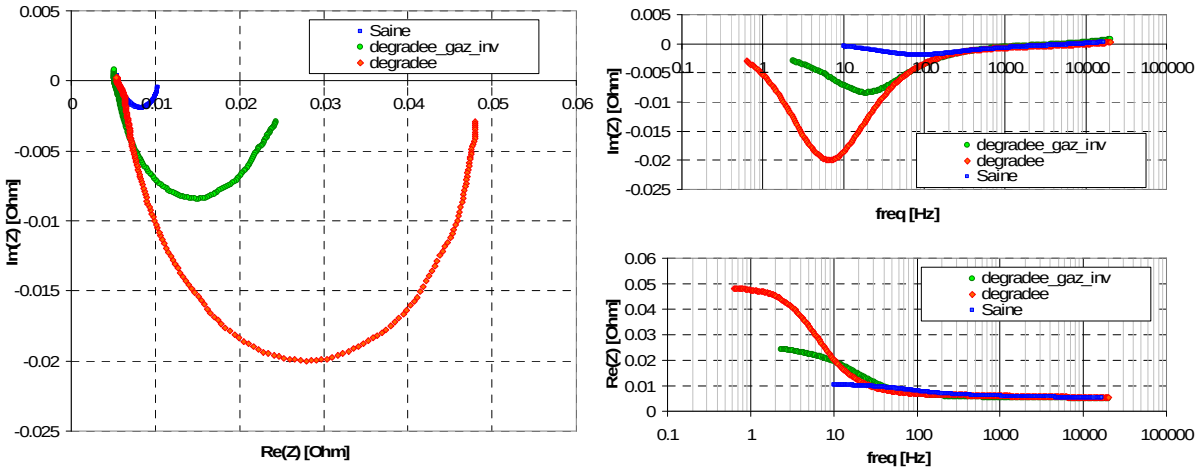


Figure 4-2 : Spectres d'impédance d'une monocellule dégradée et comparaison avec cellule saine. L'alimentation était en H2/O2 purs, à 2bara, 70°C, 12.5A.
« Saine » : spectre de la monocellule saine, qui sert de référence
« degradee_gaz_inv » : monocellule dégradée, avec H2 à la cathode et O2 à l'anode
« degradee » : monocellule dégradée

Sur la Figure 4-2, nous remarquons que le rayon de l'arc de cercle décrit par l'impédance de la monocellule dégradée est beaucoup plus grand que celui de la monocellule saine, l'arc de cercle de la monocellule dégradée en alimentation de gaz inversée se situant entre les deux.

- **Partie hautes fréquences du spectre : Relec et phénomènes d'activation**

Tout d'abord, on note que les spectres d'impédance sont très proches dans la partie hautes fréquences.
La résistance électrique peut être déterminée au niveau de la coupure de l'axe des réels en hautes fréquences par le spectre d'impédance. Les 3 types d'essais donnent une résistance électrique aux alentours de 5.5 mΩ (à 70°C, 2bara, 12.5A) : cette valeur commune tend à dire que la membrane n'a pas été affectée par les cycles d'endurance marche/arrêt subis.

Si on zoome sur la partie hautes fréquences de la Figure 4-2 (cf. Figure 4-3), on remarque que les spectres d'impédance de la monocellule saine et de la monocellule dégradée sont quasi confondus. Cette partie hautes fréquences serait due aux phénomènes d'activation et de double couche, a priori peu affectés par les cycles d'endurance marche/arrêt subis.
Le spectre d'impédance de la monocellule dégradée en alimentation en gaz inversée est légèrement décalé vers la gauche : ce décalage est probablement dû à un état légèrement différent d'hydratation de la membrane, ce qui donne une résistance électrique différente. On remarquera (cf Figure 4-8) qu'un tel écart est aussi observable entre différents essais de la monocellule saine ou dégradée.

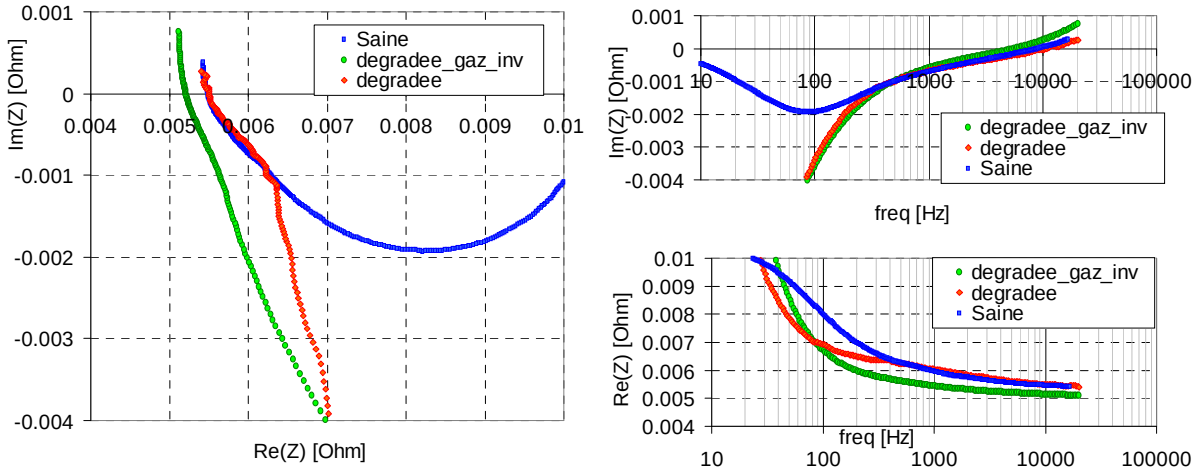


Figure 4-3 : Zoom de la partie hautes fréquences de la Figure 4-2.
Jusqu'à environ 500Hz, les arcs de cercles décrits par la monocellule saine et la monocellule dégradée sont quasi confondus. Cette partie hautes fréquences serait a priori due aux phénomènes d'activation, donc cette partie ne serait pas affectée par la dégradation. Le décalage de la monocellule dégradée en alimentation en gaz inversée par rapport aux autres serait dû à un état d'hydratation de la membrane légèrement différent.

Nous pouvons alors supposer que les cycles d'endurance marche/arrêt subis par la monocellule :

- n'ont pas affecté la résistance électrique ; donc la membrane n'a probablement pas été dégradée.
- ont a priori peu affecté les phénomènes d'activation.

o Partie basses fréquences du spectre : phénomènes de diffusion

Nous venons d'observer un arc de cercle de la monocellule dégradée beaucoup plus grand que celui de la monocellule saine (rapport d'environ 10 dans les conditions de la Figure 4-2).
Il est également nécessaire de voir comment se comporte la pile au cours du temps. La monocellule dégradée, que ce soit en alimentation normale en H2/O2 ou inversée, voit sa tension diminuer constamment lorsqu'on reste à courant fixe, malgré des débits de gaz largement supérieurs à ceux nécessaires à la monocellule saine.
Ces problèmes de diffusion se traduisent aussi par l'incapacité de reproduire le même cercle d'impédance alors que les conditions (température, pression, débits) sont inchangées (cf Figure 4-4).

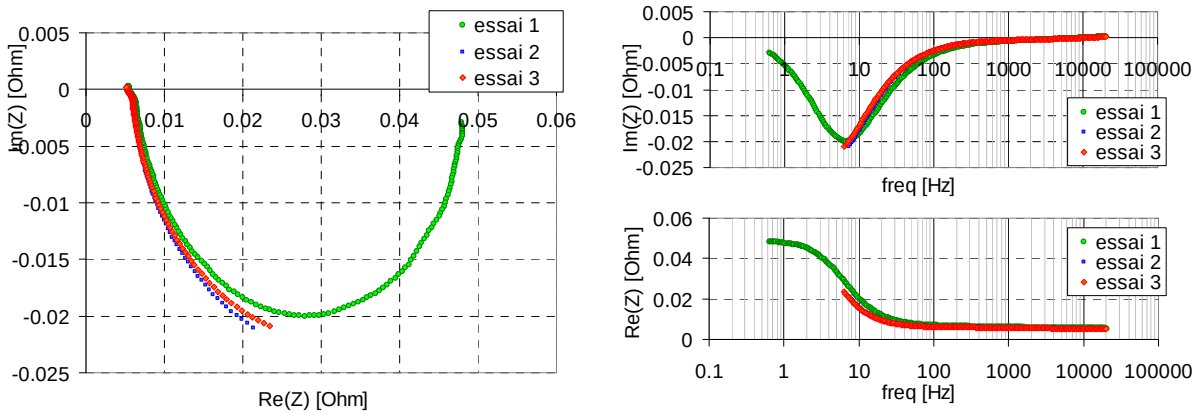


Figure 4-4 : Spectres d'impédance de la monocellule dégradée dans les mêmes conditions
Essais réalisés à 70°C, 2bara, 12.5A. Les essais 1, 2 et 3 sont dans l'ordre chronologique, avec d'autres essais réalisés entre chaque spectroscopie. Ces essais ont été réalisés dans les mêmes conditions, mais la pile affiche des impédances différentes : l'état n'est pas le même.

On peut donc supposer que la monocellule dégradée a des problèmes de diffusion du gaz et d'évacuation de l'eau produite.

- **Différenciation anode / cathode**

Pour différencier les problèmes provenant de l'anode ou de la cathode, nous inversons l'alimentation en gaz de la monocellule dégradée.
En considérant que l'hydrogène diffuse mieux que l'oxygène (la molécule d'O2 étant beaucoup plus grosse que la molécule d'H2), nous pouvons tirer les conclusions/hypothèses suivantes :

- Si la diffusion est dégradée à l'anode, et à peu près inchangée à la cathode, le fait de permuter H2 et O2 fait augmenter les pertes. La pile donne alors une tension moindre à un courant donné et un spectre d'impédance plus grand, l'oxygène devant diffuser dans une couche dégradée.
- Si, au contraire, la diffusion est dégradée à la cathode, et à peu près inchangée à l'anode, le fait de permuter H2 et O2 fait diminuer les pertes. La pile donne une tension supérieure à un courant donné et un spectre d'impédance plus petit, l'oxygène diffusant maintenant dans une couche non ou peu dégradée.

Des essais montrés en Figure 4-2, on peut donc déduire que c'est la diffusion à la cathode qui a été principalement détériorée dans ces essais d'endurance de marche et d'arrêt.

En conclusion, nous pouvons dire au sujet de la dégradation subie suite aux essais d'endurance que :

- La membrane ne semble pas détériorée
- Les phénomènes d'activation semblent peu affectés.
- La diffusion à la cathode semble avoir été fortement détériorée.

4.2.2.2 Analyse quantitative

L'analyse quantitative a été faite en utilisant le modèle décrit en 3.3.2.
Ce modèle utilise les paramètres R1, C1, n1, R2, C2, n2 pour modéliser le premier arc de cercle de l'impédance (entre environ 10Hz et 10kHz) dans le plan de Nyquist. Comme nous

ne sommes pas allés plus bas en fréquence dans aucun essai, nous n'avons pas pu déterminer les valeurs de R3 et C3.
Voici donc présenté sur la Figure 4-5 un exemple du comportement du modèle paramétré de la monocellule saine.

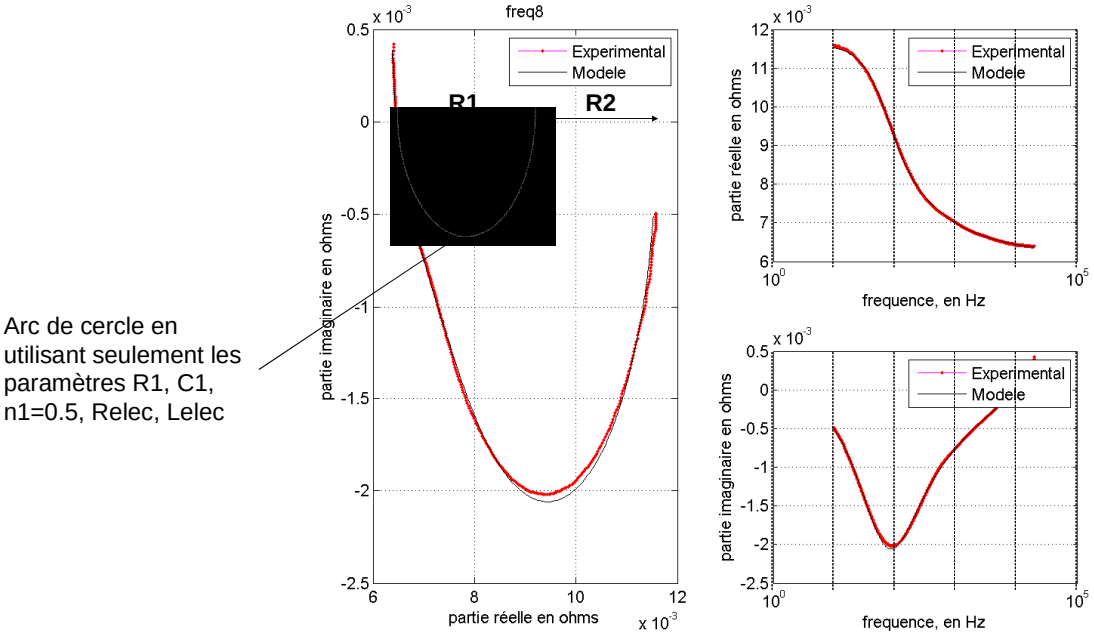


Figure 4-5 : Spectres d'impédance et modèle paramétré équivalent pour la monocellule saine
Exemple de détermination de paramètres et de la réponse du modèle par rapport à l'essai expérimental sur une monocellule saine, à 50°C, 2bara, 12.5A alimentée en H2/O2.
La réponse du modèle avec R2=0 a aussi été représentée pour mettre en évidence la part que représente R1 dans l'arc de cercle global.

A titre de comparaison, voici un autre exemple d'extraction de paramètres sur un spectre d'impédance de la monocellule dégradée :

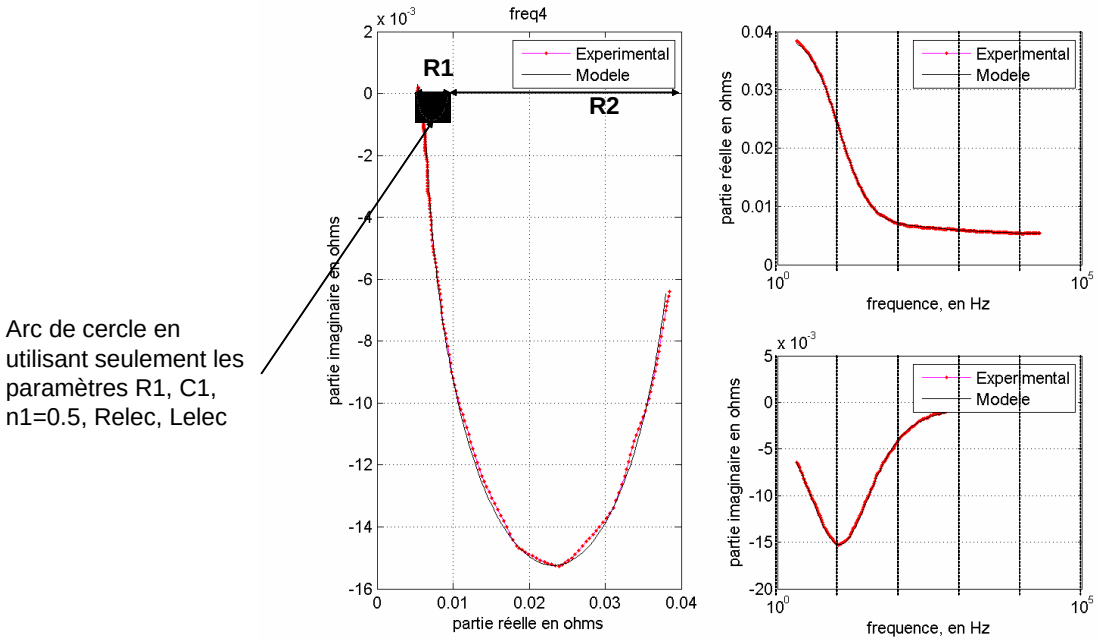


Figure 4-6 : Spectres d'impédance et modèle paramétré équivalent pour la monocellule dégradée
Exemple de détermination de paramètres et de la réponse du modèle par rapport à l'essai expérimental sur la monocellule dégradée, à 70°C, 2bara, 6.5A alimentée en H2/O2.
La réponse du modèle avec R2=0 a aussi été représentée pour mettre en évidence la part que représente R1 dans l'arc de cercle global.

o Paramètres n1 et n2

Dans un premier temps, nous avons laissé tous les paramètres libres, notamment les paramètres « n1 » et « n2 » du modèle.
Voici les résultats obtenus :

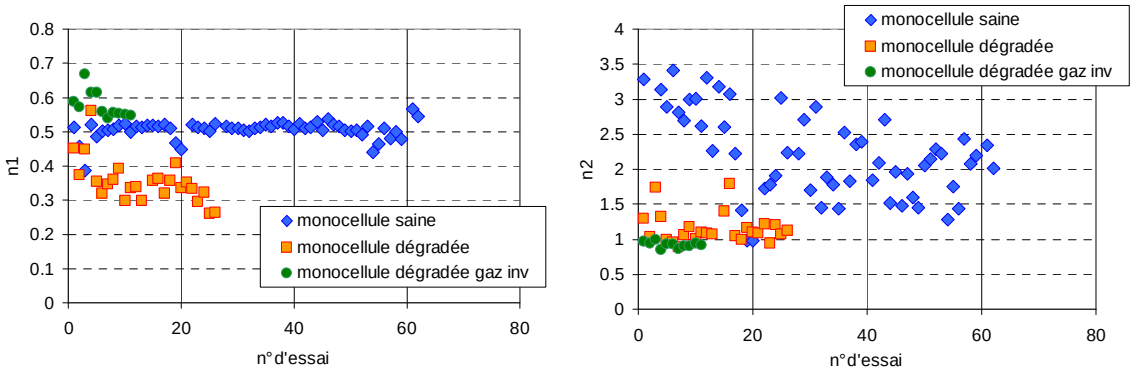


Figure 4-7 : Valeurs des paramètres n1 (à gauche) et n2 (à droite) du modèle petit signal laissées libres.
Essais réalisés en H2/O2 purs, à différentes pressions, températures et courants.
L'axe « n° d'essai » permet simplement de se rendre compte du nombre d'essais réalisés.
La tendance est à n1=0.5 et n2=1, pour tous ces essais à température, pression, courant

Sur la Figure 4-7, nous pouvons voir la répartition des résultats pour les paramètres n1 et n2 du modèle.
Ces paramètres servent à modéliser l'arc de cercle compris entre quelques kHz et 1Hz, comme on peut le voir Figure 4-2 par exemple.
Pour n1, nous voyons très clairement une valeur moyenne de 0.5 sur l'ensemble des essais de la monocellule saine. La moyenne est un peu plus basse pour la monocellule dégradée

(~0.35), mais le diamètre de l'arc de cercle dû à R1, C1 et n1 est très petit par rapport au spectre global, ce qui implique peut-être une erreur plus importante.
Pour n2, les valeurs obtenues pour la monocellule saine varient entre 1 et 3, mais celles de la monocellule dégradée (en alimentation en gaz normale ou inversée), sont proches de 1, monocellule où les problèmes de diffusion seraient majoritaires.

Selon les recommandations que nous avons pu faire au 3.3.2, nous avons fixé n1 à 0.5 et n2 à 1, puisque les variations de ces derniers entraînent de fortes variations des paramètres R1, C1, R2, C2. En effet, n1 et n2 sont des exposants, donc une petite variation de ces paramètres peut entraîner de fortes variations des paramètres pour obtenir un résultat équivalent.

Dans toutes les analyses qui suivent, nous utiliserons les valeurs de 0.5 et 1 respectivement pour n1 et n2.

- **Résistance électrique Relec**

Nous avons constaté qualitativement (4.2.2.1) que la résistance électrique était peu affectée par les cycles d'endurance marche/arrêt subis. Après analyse des résultats, nous présentons la variation de cette résistance électrique Relec sur la Figure 4-8 en fonction de la température. On y constate une quasi égalité selon la monocellule utilisée (dégradée ou non). Ces résultats très proches permettent de dire que la membrane n'a pas été affectée par les cycles d'endurance marche/arrêt subis.

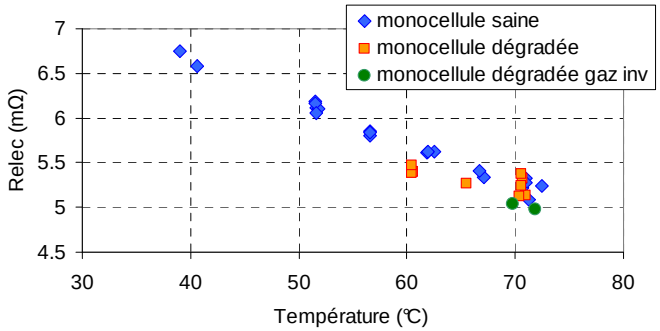


Figure 4-8 : Résistance électrique en fonction de la température
Ces résultats sont issus des spectroscopies réalisées à 12,5A, 2bara, en alimentation H2/O2.
Le fonctionnement préférentiel était à 70°C, où on voit un regroupement des points entre 5 et 5.4 mOhm, dénotant la variation que peut avoir la résistance en fonction de l'état de la pile. Les résultats sont très proches entre les monocellules, ce qui laisse supposer que la membrane n'aurait été que peu affectée par la dégradation.

On peut noter un petit nuage de points autour de 70°C, la température de fonctionnement préférentielle, ce qui dénote la variation que peut avoir la résistance électrique selon l'état de la pile. En effet, la résistance électrique représente majoritairement la résistance de la membrane au passage des ions. Différents états d'hydratation peuvent donc donner des valeurs de résistances légèrement différentes.

- **Résistances R1 et R2 modélisant l'arc de cercle d'impédance**

Les résistances R1 et R2, a priori respectivement résistances d'activation et de diffusion, servent, couplées respectivement aux condensateurs C1 et C2, à modéliser les deux arcs de cercle de l'impédance de la pile dans le plan de Nyquist.
Dans le chapitre 3, au 3.5 (paragraphe manquant et qui sera présent dans la version finale), nous avons montré que la différenciation des contributions de R1 et R2 n'est pas forcément aisée, à moins d'utiliser plusieurs spectroscopies de différents courants en même temps.

Dans ce qui va suivre, nous émettrons donc quelques réserves sur les valeurs respectives de R1 et R2 de la monocellule saine et leurs attributions respectives aux résistances d'activation et de diffusion.

Dans le cas de la monocellule dégradée, nous pensons que cette différenciation est peut-être plus juste, parce que le spectre d'impédance de la monocellule dégradée est similaire à celui de la cellule saine en hautes fréquences (cf Figure 4-3) et que l'arc de cercle a priori dû à la diffusion est assez facilement identifiable.

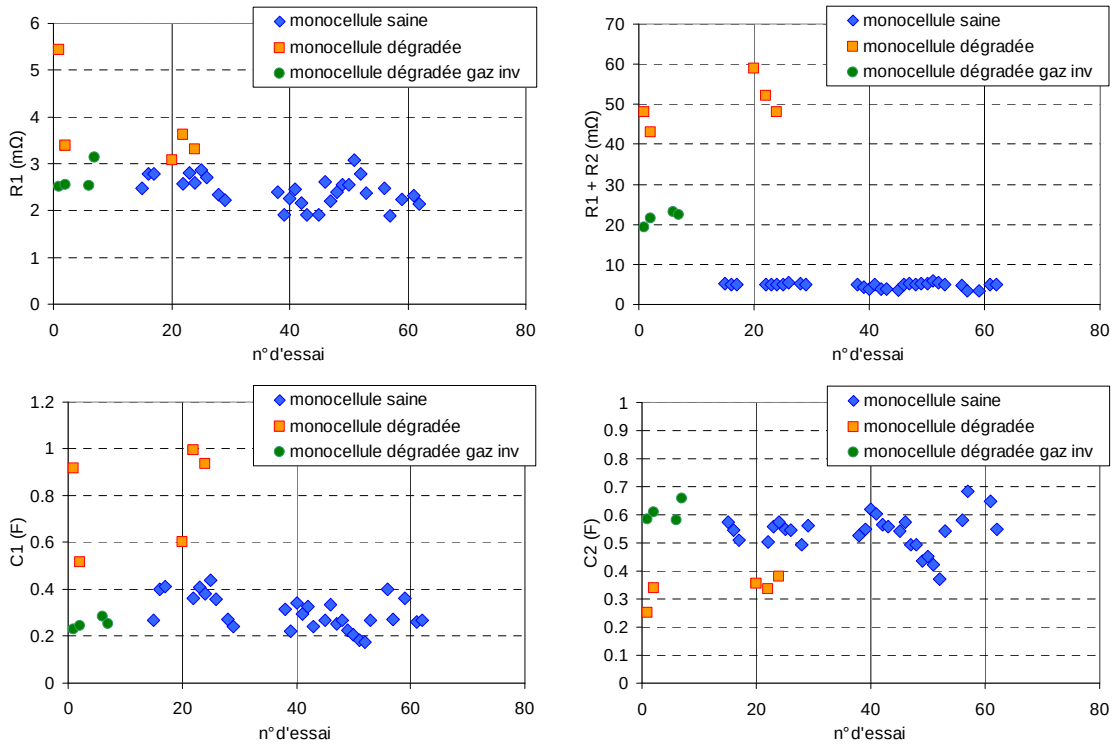


Figure 4-9 : Résistances R1 et R2 et condensateurs C1 et C2
Essais réalisés en H2/O2, à 70°C, 2bara, 12.5A en gardant l'ordre utilisé pour la Figure 4-7.
On remarque tout d'abord que R1 est a priori relativement peu affectée par la dégradation, par rapport à R1+R2, correspondant au diamètre de l'arc de cercle de l'impédance dans le plan de Nyquist, très affectée. Les valeurs de R1 pour la monocellule dégradée sont aussi à relativiser par rapport à R1+R2, car R1<<R2, donc les écarts par rapport aux valeurs de la monocellule saine sont peut-être dûs à des erreurs de détermination des paramètres. L'interprétation des valeurs de C1 et C2 est encore difficile.

L'interprétation des paramètres C1 et C2 reste difficile à analyser.

On note une résistance R1 a priori peu affectée, par rapport à la variation de R2, donnant un diamètre d'arc de cercle d'impédance dans le plan de Nyquist très important pour la

monocellule dégradée : dans ces essais à 70°C, 2bara, 12.5A, l'impédance de la pile saine affiche un arc de cercle d'environ 5mΩ de diamètre, contre environ 40 à 60mΩ pour la pile dégradée en alimentation en gaz normale, ou 20mΩ pour l'alimentation en gaz inversée.

Nous notons aussi des écarts pour les valeurs de R1 entre la monocellule dégradée (R1 ~ 3 à 5.5 mΩ) et la monocellule saine (R1 ~ 2 à 3 mΩ) ou monocellule dégradée en alimentation en gaz inversée (R1 ~ 2 à 3 mΩ). Ces valeurs viendraient probablement d'une difficulté de l'algorithme d'extraction de paramètres à donner une valeur à R1, puisque R2 est très grande (~10 fois supérieure).

Cependant, si R1 correspond à la résistance d'activation, des valeurs très proches entre les trois types d'essais signifieraient que les phénomènes d'activation sont peu affectés.

En considérant la résistance R2 comme modélisant la résistance de diffusion, les variations de cette dernière entre les trois types d'essais signifient que la diffusion des espèces est affectée. En considérant la diffusion de l'oxygène prépondérante par rapport à celle de l'hydrogène, les plus faibles valeurs obtenues en alimentation en gaz inversée permettent de dire que c'est à la cathode que la diffusion a été la plus dégradée.

Nous constatons, au cours de ce paragraphe, toute la difficulté à analyser des spectres d'impédance à un seul point de fonctionnement. Nous avons proposé une interprétation simplifiée pour dégager des tendances, mais plusieurs interprétations plus ou moins complexes sont possibles.

Par exemple, dans tous les cas, R1C1 pourrait modéliser la diffusion des protons dans la double couche électrochimique. Pour la monocellule saine, R2C2 pourrait modéliser les phénomènes d'activation mêlés à des phénomènes de diffusion rapides. Pour la monocellule dégradée, R2C2 pourrait modéliser les phénomènes d'activation mêlés à des phénomènes de diffusion lents. Pour la monocellule dégradée avec alimentation de gaz inversée, R2C2 pourrait modéliser les phénomènes d'activation (plus importants dus à la charge en platine deux fois moins importante à l'anode qu'à la cathode) mêlés à des phénomènes de diffusion rapides.

Cette difficulté d'interprétation aurait pu être plus réduite si nous avions réalisé plusieurs spectres le long de la courbe de polarisation pour chacune des cellules, afin de jauger l'évolution de la taille des deux arcs de cercle en fonction du courant débité par la pile à combustible.

Malgré toutes ces difficultés d'interprétation, il semble assez indiscutable que les phénomènes de diffusion cathodiques ont été dégradés par les cycles d'endurance marche/arrêt subis.

4.2.3 Analyse des essais forts signaux (balayages en courant)

4.2.3.1 Analyse qualitative des essais forts signaux

Nous avons réalisé des essais de balayages en courant forts signaux, à différentes fréquences, de 0A à 13.5A typiquement.

Les fréquences utilisées pour ces balayages ont été 15mHz, 100mHz et 500mHz.
Nous utiliserons les relevés à 15mHz pour extraire les paramètres du modèle dit « quasi-statique » : en effet, cette courbe à 15mHz se rapproche des essais de spectroscopie d'impédance (Figure 4-10) :

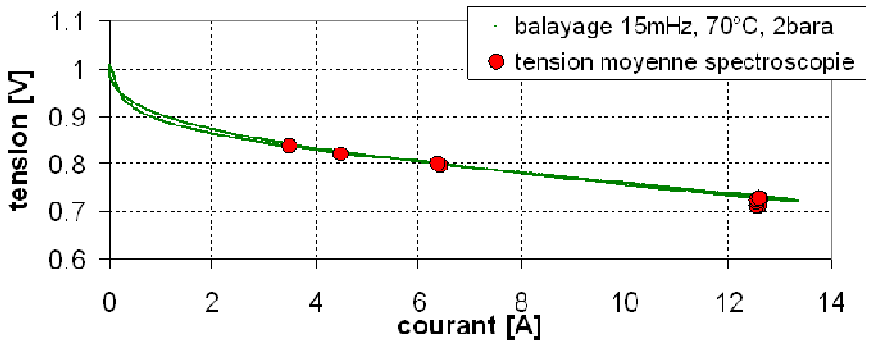


Figure 4-10 : Comparaison de la tension issue d'un balayage à 15mHz et des tensions moyennes lors de spectroscopies d'impédance
Tests effectués sur monocellule saine, à 70°C, 2bara

Lors des balayages en courant, spécialement pour la monocellule dégradée, il était nécessaire d'attendre un certain temps de stabilisation, comme illustré sur la Figure 4-11. On y voit un gain en tension lors de l'installation de ces balayages : ceci serait dû au contrôle des débits en gaz, fixés pour assurer un débit suffisant au courant maximum. La pile ayant des problèmes pour évacuer l'eau, le fait d'imposer un sur-débit en gaz pour les courants faibles a permis de stabiliser la tension dans un régime périodique (ici, pour t>200s).

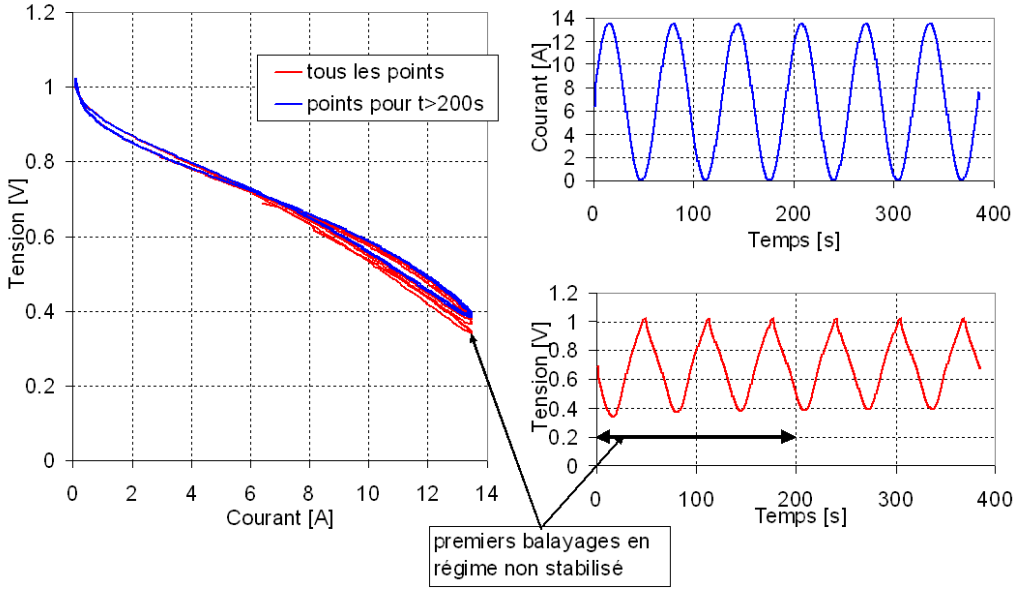
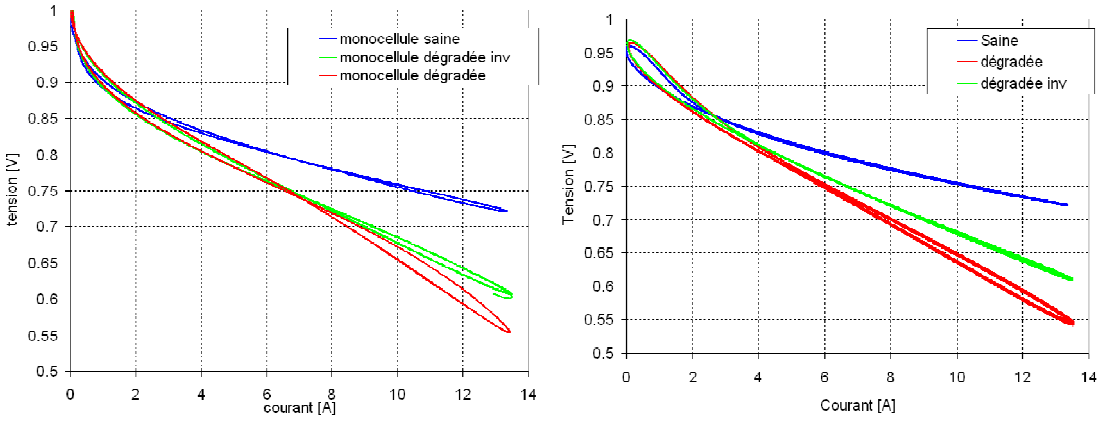


Figure 4-11 : Temps de stabilisation des balayages à 15mHz pour la monocellule dégradée.
Tests effectués sur monocellule dégradée, à 50°C, 2bara

En comparant les réponses en tension données par les monocellules durant un balayage en courant, nous pouvons remarquer que la zone des bas courants est relativement peu affectée (Figure 4-12). La courbure plus accentuée à fort courant de la monocellule dégradée durant un balayage à 15mHz pourrait sous-entendre des problèmes de diffusion, puisque c'est en forts courants qu'ils se manifestent le plus.



(Balayages à 15mHz) *(Balayages à 500mHz)*

Figure 4-12 : Balayages à 15mHz et 500mHz : comparaison des réponses en tension
Tests effectués sur monocellules H2/O2, 70°C, 2bara.
On remarque que la réponse en tension pour les bas courants est très similaire quelle que soit la monocellule.

Dans notre analyse, nous allons dans un premier temps traiter les courbes à 15mHz d'après le modèle quasi-statique (3.3.1.1)
Cette analyse sera suivie du traitement des courbes à 500mHz à l'aide du modèle dynamique (3.3.1.2).
Nous verrons ensuite que l'analyse à l'aide du modèle dynamique donne des variations de paramètres difficilement interprétables en tant que tels, et qu'il est nécessaire d'utiliser ces paramètres pour calculer les chutes de tension de chacune des contributions. Nous utiliserons donc les paramètres issus du modèle dynamique et des courbes à 500mHz dans le modèle quasi-statique pour déterminer la contribution de chacune des pertes.

4.2.3.2 Analyse dynamique des essais forts signaux

L'analyse a été menée à partir des courbes tension-courant dynamiques, dont les relevés expérimentaux sont présentés sur la Figure 4-13. La démarche suivie a été d'identifier les paramètres du modèle dynamique à partir de ces courbes, puis de voir ce qui avait varié entre le comportement sain et dégradé.

Comme spécifié dans la procédure décrite dans le 3.4.2.3, nous fixons la valeur de la résistance électrique dans ce modèle. La valeur utilisée est la moyenne entre les valeurs trouvées durant la spectroscopie d'impédance précédant et durant celle suivant le balayage.

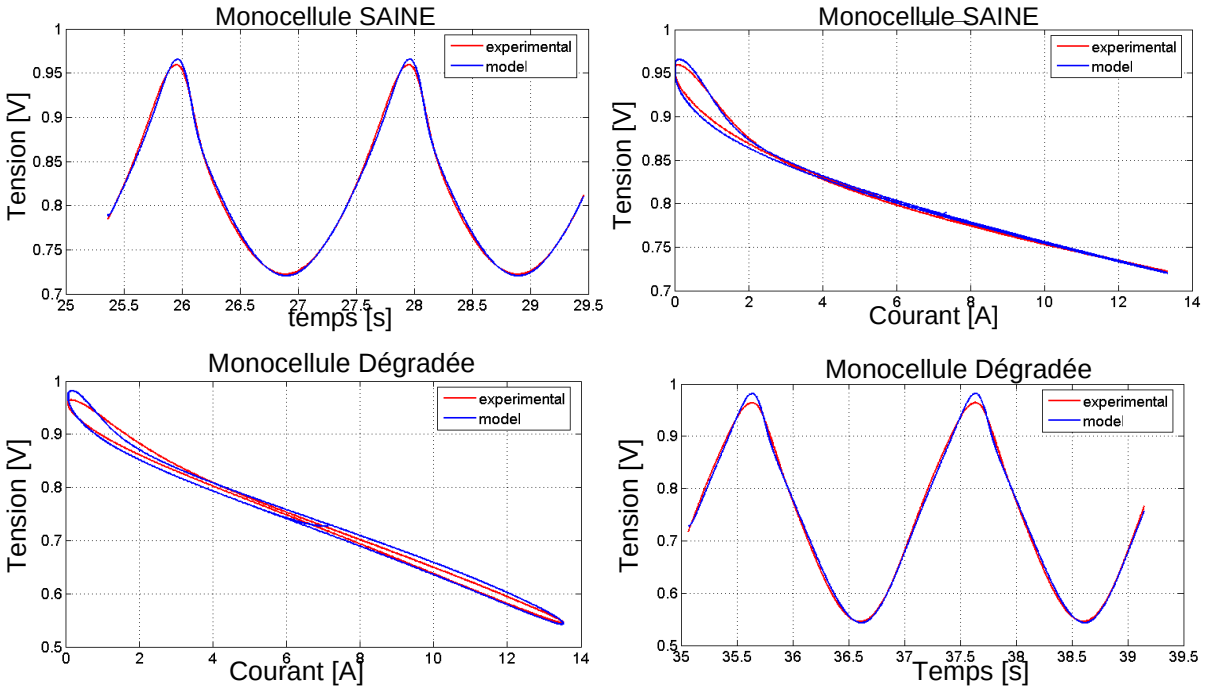


Figure 4-13 : Comparaison des signaux expérimentaux et du modèle dynamique
Essais de balayages à 500mHz, 2bara, 70°C, en H2/O2.
Sur la monocellule saine (courbes du haut), la tension ne descend qu'à 0.72V pour le courant max, contre 0.55V pour la monocellule dégradée. On note aussi une hystérésis dans le plan courant-tension beaucoup plus importante pour la monocellule dégradée.

Après identification, les paramètres du modèle dynamique utilisé sont présentés dans le Tableau 4-1:

Tableau 4-1 : Paramètres du modèle dynamique des monocellules saine et dégradée

	α	I_0	β_{GDL}	β_{AL}	C_{dL}	D_{GDL}	D_{AL}	R_{elec}
Monocellule Saine	0.46	8,39E-05	0.586	0.0786	0.8	1.42E-5	5.45E-8	5.32E-3
Monocellule dégradée	0.38	6.13E-04	0.306	0.0782	0.52	7.91E-7	1.29E-8	5.31E-3
Evolution	-17%	+630%	-48%	-0,5%	-35%	-94%	-76%	-0,2%

On peut voir que chaque paramètre varie plus ou moins entre l'état sain et l'état dégradé.
Les variations de chaque paramètre peuvent même être très importantes, mais restent difficilement interprétables. Pour cela, il faut s'intéresser à l'effet que produisent ces paramètres sur la tension. Nous avons donc calculé les chutes de tension induites par les différentes parties (chute d'activation avec α et I_0, de diffusion dans la couche active avec β_{AL} et D_{AL}, de diffusion dans la couche GDL avec β_{GDL} et D_{GDL}).
On établit ensuite l'évolution de ces chutes de tension, avec la formule suivante :

$$évolution(\%) = \frac{V_{pile_dégradée} - V_{pile_saine}}{V_{max}} \quad (4\text{-}1)$$

où V_{max} est le maximum de la tension expérimentale (~0.97V ici)

Tableau 4-2 : Evolution des contributions de chaque perte par rapport à la tension à vide, pile saine => pile dégradée

Courant	25%	50%	75%	100%
Pertes d'activation	-0.6%	-0.1%	+0.19%	+0.39%
Pertes ohmiques	-0.01%	-0.03%	-0.04%	-0.06%
Pertes par diffusion dans AL	+2.8%	+6.3%	+11%	**+17.9%**
Pertes par diffusion dans GDL	+0.12%	+0.25%	+0.38%	+0.52%

Ces chutes de tension sont à comparer avec le potentiel de la pile : au courant maximum, la pile saine dispose de 75% de sa tension maximale, contre 56% pour la pile dégradée.
Il y a donc environ 19% de la tension maximale d'écart au courant max entre la pile saine et la pile dégradée.
D'après le tableau ci-dessus, on peut voir que ce sont les pertes par diffusion dans la couche active qui sont prépondérantes dans la chute de tension de la pile. Les autres contributions ne sont que peu affectées.

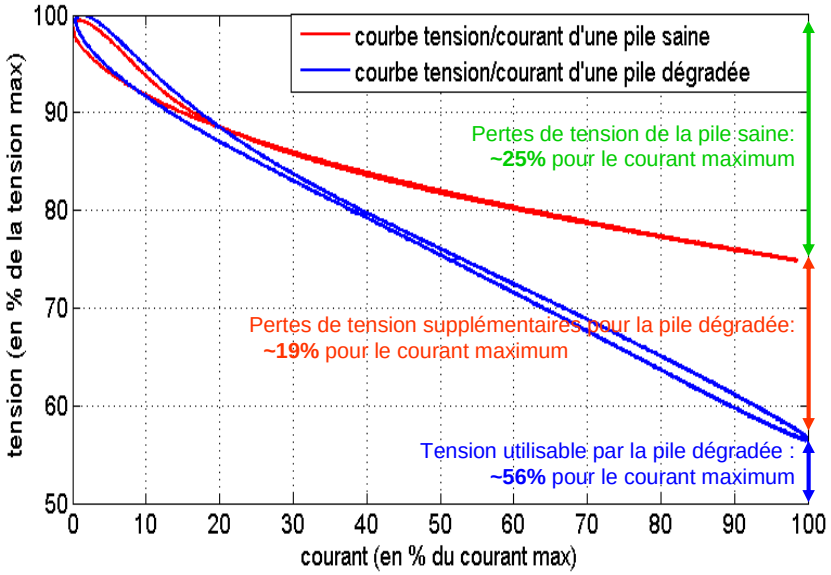


Figure 4-14 : Comparaison des chutes de tension au courant max, en pourcentage de la tension max

Cette méthode permet de ne pas s'arrêter sur la variation d'un seul paramètre. En étudiant le résultat de chaque contribution, nous sommes en mesure de localiser le lieu de dégradation.
Cela signifie aussi qu'on pourrait se passer de certains paramètres.

Dans cet exemple est pleinement illustré tout le potentiel du balayage en courant de forte amplitude pour dissocier assez finement les différents phénomènes physico-chimiques et pouvoir localiser ainsi une défaillance.

4.2.3.3 Analyse quasi-statique des essais forts signaux

Pour cette analyse, nous avons utilisé les signaux courant et tension issus des balayages à 15mHz.
Comme spécifié dans le 3.4.2.2, nous utilisons la moyenne de la tension par rapport au courant. Nous perdons donc l'aspect temporel des signaux. Pour l'extraction de paramètres, nous fixons la valeur de la résistance électrique dans ce modèle, de la même façon que pour l'analyse dynamique.

Nous présentons les résultats des courbes issues des balayages en courant à 15mHz associés aux courbes utilisées pour l'analyse dynamique (réalisée avec les courbes à 500mHz):

Tableau 4-3 : Comparaison des paramètres issus de l'optimisation dynamique et quasi-statique
Modèle dynamique : données du Tableau 4-1, courbes à 500mHz, 70°C, 2bara
Modèle quasi-statique : courbes à 15mHz, 70°C, 2bara

modèle dynamique				modèle quasi-statique		
	monocellule saine	monocellule dégradée			monocellule saine	monocellule dégradée
α	0,46	0,3797		**α**	0,433	0,446
I_0	8,39E-05A	6,13E-04A		**I_0**	1,66E-04A	1,86E-04A
βGDL	0,586	0,306		**Ilim**	**78,6A**	**19,73A**
IlimGDL	2401,18A	133,70A		**Relec**	5,35mΩ	5,31mΩ
βAL	0,0786	0,07823		**Erev**	1,207V	1,207V
IlimAL	**91,90A**	**20,70A**				
Relec	5,35mΩ	5,31mΩ				
Erev	1,207V	1,207V				

Sur les paramètres du modèle dynamique, nous avons recalculé les courants limites d'après les formules (3-16) et (3-20), de façon à pouvoir les comparer avec les courants limites trouvés d'après le modèle quasi-statique.
Le courant limite dans la couche de diffusion est très élevé, ce qui paraît normal, puisque la diffusion de l'oxygène se fait dans une phase a priori principalement gazeuse.
Les courants limites dans la couche active sont les courants limitants, puisque l'oxygène diffuse dans une zone avec beaucoup d'eau liquide.

Les extractions de paramètres avec le modèle quasi-statique sur des courbes à 15mHz, se corrèlent bien avec les paramètres issus du modèle dynamique, à savoir des courants limites très proches.

Cependant, le modèle quasi-statique ne permet pas de différencier la zone impactée.

4.2.4 Comparaison avec d'autres études

La monocellule dégradée a aussi fait l'objet d'autres études, au sein d'HELION, à l'aide d'autres méthodes de mesures.

Dans un premier temps, la monocellule dégradée a été analysée par mesures de voltammétrie cyclique (Figure 4-15). Ces analyses ont montré une perte de sites actifs à la cathode, mais une anode non affectée.
La perte de ces sites actifs peut avoir plusieurs causes : mauvaise arrivée des gaz, perte du catalyseur (dissolution/détachement du support carboné), mauvaise hydratation.

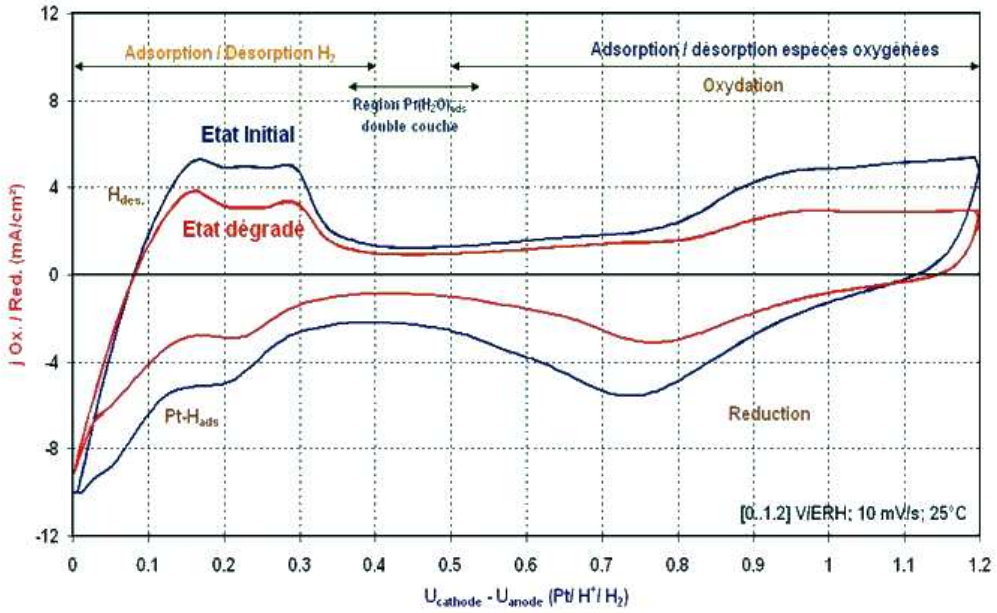


Figure 4-15 : Voltamogramme de l'état initial et de l'état dégradée

La monocellule ayant des problèmes de diffusion, il a été décidé de changer les couches de diffusion, tout en gardant les couches actives et la membrane.
Ce changement des couches de diffusion a amélioré les performances de la monocellule dégradée, mais n'a pas permis de regagner les performances initiales (Figure 4-16). La diffusion dans la couche de diffusion de la monocellule dégradée n'aurait été que moyennement affectée.

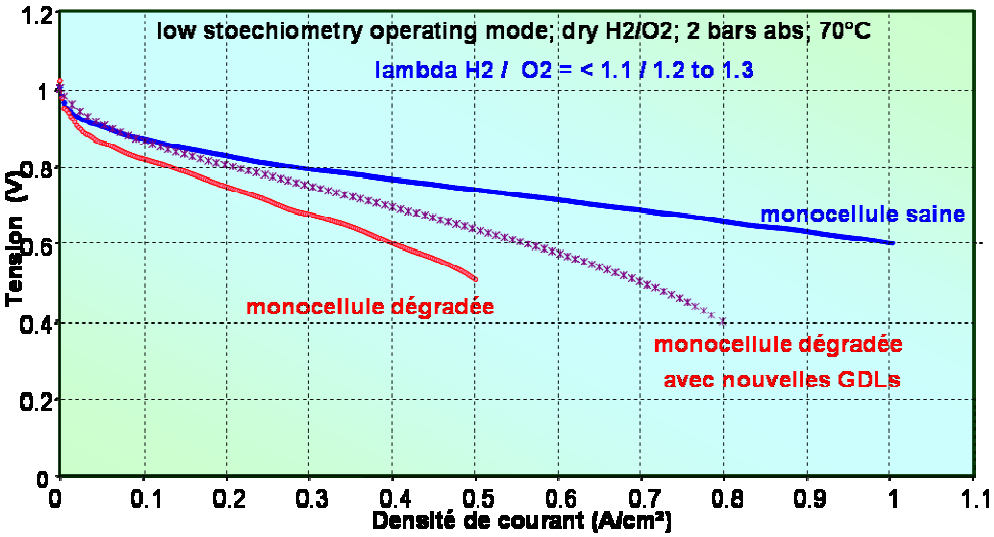


Figure 4-16 : Courbes de polarisation de la monocellule dégradée



4.2.5 Conclusion de l'analyse d'une dégradation d'une monocellule suite à des cycles de marche et d'arrêt

L'utilisation des petits signaux de type spectroscopie d'impédance nous a permis de déterminer et de diagnostiquer une partie de la dégradation, à savoir la membrane qui est restée saine, l'activation a priori non touchée, mais de sérieux problèmes de diffusion.
Le fait d'avoir inversé l'alimentation en gaz nous a permis de localiser la détérioration à la cathode.

Quant à elle, l'extraction de paramètres depuis les essais forts signaux a confirmé la santé des sites catalytiques, et a localisé la majorité de la dégradation dans la partie diffusion de la couche active.
Les études parallèles menées au sein d'HELION ont confirmé ce diagnostic.

A l'issue de cette étude, nous pouvons affirmer avoir bien illustré tout le potentiel du balayage en courant de forte amplitude pour localiser une défaillance grâce à la richesse d'informations fournie. C'était un des objectifs de cette thèse.

Enfin, il est à noter aussi que l'analyse par inversion de l'alimentation en gaz est difficilement applicable à un stack, car les quantités de gaz mises en jeu sont beaucoup plus grandes, ce qui implique des conditions expérimentales plus dangereuses : même en purgeant entièrement à l'azote, il reste beaucoup de gaz réactifs dans les couches de diffusion notamment, difficiles à évacuer avec une purge rapide.



4.3 Dégradations réversibles : analyses d'engorgements et d'assèchements

4.3.1 Introduction

4.3.1.1 Types de dégradations réalisés

L'étude que nous avons menée sur les dégradations (a priori) réversibles a porté sur des caractérisations d'assèchements et d'engorgements. Ces deux modes de fonctionnement sont à éviter car ils augmentent les pertes de la pile et peuvent mener à un arrêt de cette dernière si rien n'est fait pour y remédier.
L'objectif de cette étude est donc de caractériser ces signatures, en vue de pouvoir les reconnaître plus tard et réagir de façon adéquate, via le contrôle-commande, dans le cas d'un système embarqué par exemple.

Ces essais de caractérisation des effets de l'assèchement et de l'engorgement ont été divisés en quatre séries :

- l'assèchement anodique (noté AA)
- l'assèchement cathodique (noté AC)
- l'engorgement anodique (noté EA)
- l'engorgement cathodique (noté EC)

Les conditions dégradantes ont été atteintes en jouant sur les débits des gaz. Initialement, le stack est alimenté en gaz H2/O2 non hydratés. Pour générer un assèchement, il faut donc fixer un sur-débit. De la même manière, un sous-débit est spécifié pour créer un engorgement.

La pile utilisée pour ces essais est un stack de 20 cellules, de 93cm² de surface.

4.3.1.2 Formes d'ondes de caractérisation employées

Pour pouvoir suivre les évolutions des dégradations, il a fallu mettre en place différents essais expérimentaux. Les enjeux étaient les suivants :

- pouvoir s'assurer que les dégradations supposées réversibles n'ont pas endommagé le stack.
- pouvoir caractériser un état dégradé. Si possible suivre aussi la dégradation au cours du temps.

Pour cela, trois types de motifs ont été définis, un « motif » étant une succession d'essais expérimentaux « simples » (ex: spectroscopie d'impédance, échelon de courant, balayage en courant).

- **Motif « SOH »**

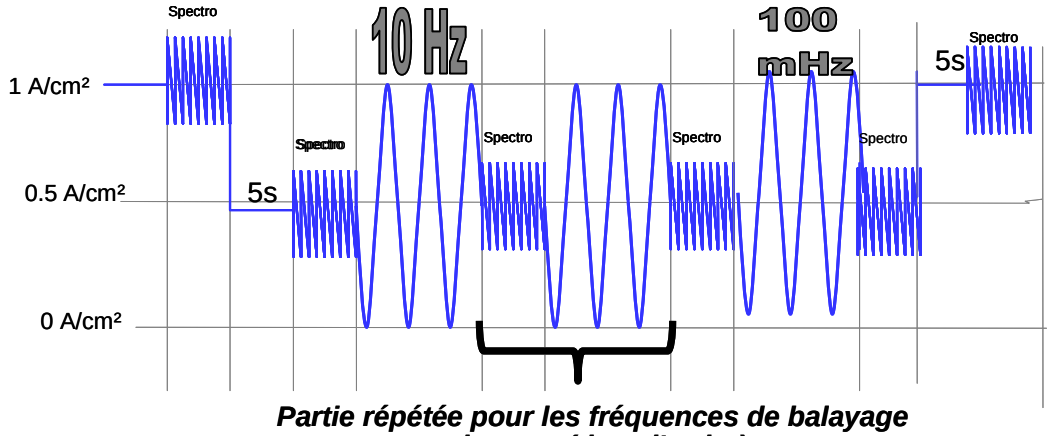
Ce premier motif a été défini afin de vérifier que le stack n'a pas subi de dégradation irréversible à cause des conditions dégradantes. Nous avons donc utilisé dans ce motif des courbes de balayages fort courant, à différentes fréquences.

Comme spécifié dans le chapitre 3 au 3.3.1), il est nécessaire dans notre modèle de connaître la valeur de la résistance électrique, que nous fixons comme paramètre. Pour cela, chaque balayage a été séparé par une spectroscopie d'impédance permettant de déterminer la valeur de la résistance électrique.

Ce motif étant exécuté en tout début de test et à la fin, nous l'appelons motif « SOH » (State Of Health) car il sert à définir l'état de santé de la pile.
Les essais de SOH ont consisté à faire plusieurs balayages de fortes amplitudes (de 0 à 93A) et de faibles fréquences (100mHz, 500mHz, 1Hz, 10Hz).

Après quelques essais préliminaires, nous avons remarqué que la réponse de la pile n'entrait pas en régime reproductible immédiatement (2.4.3 et 2.4.4). Nous avons donc répété la séquence de balayages en courant (100mHz, 500mHz, 1Hz, 10Hz) plusieurs fois.

Ceci nous a donné le motif suivant (Figure 4-17):



Partie répétée pour les fréquences de balayage suivantes (dans l'ordre):

1 Hz, 500mHz, 100mHz,

10 Hz, 1 Hz, 500mHz, 100mHz,

10 Hz, 1 Hz, 500mHz

Figure 4-17 : Motif « SOH » réalisé en début et en fin d'essai.
Ce motif est donc réalisé avant le début de la dégradation puis après le retour à l'équilibre faisant suite à la dégradation. Il permet de caractériser l'état de santé du stack et vérifier que ce dernier n'a pas subi de dégradation irréversible.
Ce motif est une succession de balayages en courant et de spectroscopies d'impédance

- **Motif « SI »**

Ce deuxième motif est appliqué régulièrement durant toute la dégradation imposée en vue de suivre son évolution.

Les échelons de courant, réalisés deux fois à chaque motif « SI » (amplitude -10A et +10A), ont été utilisés pour valider la mesure de résistance électrique obtenue par spectroscopie d'impédance (et inversement).

Contrairement au motif « SOH », qui perturbe la réponse la pile, puisque fort signal, ce motif est constitué de 3 spectroscopies entrelacées rapides (avec des points allant des hautes fréquences jusqu'à 5Hz), et de 2 échelons séparant ces spectroscopies d'impédance. Ce motif dure quelques dizaines de secondes.
Nous l'avons baptisé « motif SI » car il est principalement composé de spectroscopies d'impédance.

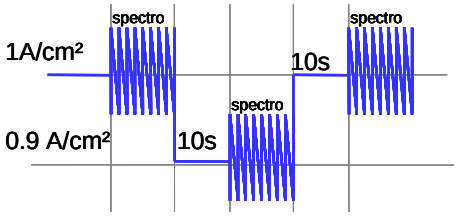


Figure 4-18 : Motif « SI » réalisé pendant la dégradation imposée.

- **Motif « HFBFTBF »**

Le troisième motif est une spectroscopie d'impédance descendant jusqu'à 10mHz, au courant nominal, soit 1A/cm² dans notre cas. Cette dernière étant assez longue à réaliser (environ 30 minutes), elle est exécutée en début d'essai, en fin de dégradation, puis en fin de remise à niveau.
Nous appelons ce motif « HFBFTBF » pour rappeler que toutes les plages de fréquences sont balayées :
HF : partie hautes fréquences : de 20kHz à 100Hz
BF : partie basses fréquences : de 100Hz à 5Hz
TBF : partie très basses fréquences : de 5Hz à 10mHz

Ce motif a été retenu pour suivre en petits signaux l'évolution des phénomènes de diffusion lents.

D'après les résultats du chapitre 2, toutes les spectroscopies ont été entrelacées (2.3.4).

4.3.2 Analyse des dégradations réalisées : vue d'ensemble

4.3.2.1 Vue d'ensemble de l'Assèchement Anodique

Pour réaliser cet essai, nous avons augmenté le débit d'hydrogène, en vue de créer un assèchement du côté anode.

Pour suivre cette dégradation, nous avons employé une notation par numéro d'essai, chaque essai correspondant à une spectroscopie d'impédance.
En l'occurrence, voici l'allure des courants moyens et tensions moyennes de chacune de ces spectroscopies d'impédance :

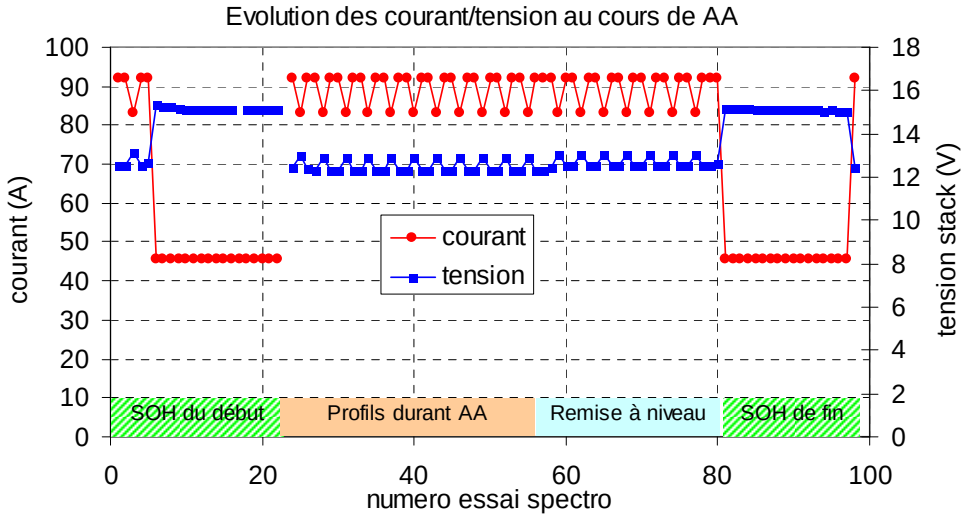


Figure 4-19 : Evolution de la tension et du courant lors des essais de AA.
N'est montrée ici que la valeur moyenne de chacune des spectroscopies d'impédance, soient des courants de 92A, 83A ou 46A et la tension correspondante.

Essais 1 à 4 : essais avant SOH
Essais 5 à 23 : essais SOH de début
Essais 24 à 57 : motifs « SI » durant l'assèchement (la tension diminue)
Essais 58 à 79 : motifs « SI » durant la remise à niveau (la tension augmente et se stabilise)
Essais 80 à fin : essais SOH de fin

On note une chute des performances assez faible : environ 200mV de perte de tension sur tout le stack, soit 10mV par cellule à 92A.

4.3.2.2 Vue d'ensemble de l'Assèchement Cathodique

Pour réaliser cet essai, nous avons augmenté le débit d'oxygène, en vue de créer un assèchement du côté cathode.

L'allure des courants et tensions moyens en fonction du n° d'essai est la suivante :

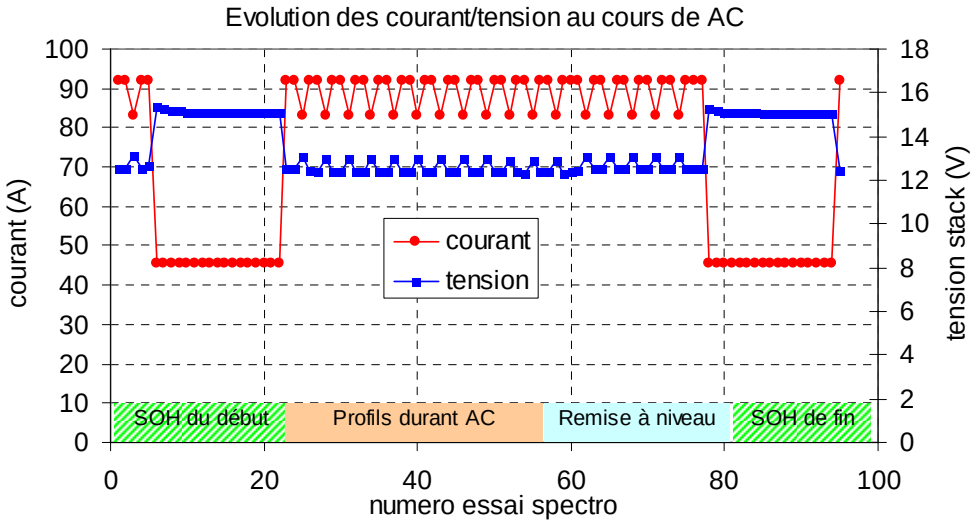


Figure 4-20 : Evolution de la tension et du courant lors des essais de AC.
N'est montrée ici que la valeur moyenne de chacune des spectroscopies d'impédance, soient des courants de 92A, 83A ou 46A et la tension correspondante.

Essais 1 à 4 : essais avant SOH
Essais 5 à 23 : essais SOH de début
Essais 24 à 60 : motifs « SI » durant l'assèchement (la tension diminue)
Essais 61 à 76 : motifs « SI » durant la remise à niveau (la tension augmente et se stabilise)
Essais 77 à fin : essais SOH de fin
On note là encore une chute des performances assez faible.

4.3.2.3 Vue d'ensemble de l'Engorgement Anodique

Pour réaliser cet essai, nous avons supprimé la sur-stœchiométrie en hydrogène, en vue de créer un engorgement du côté anode.

Voici l'allure des courants et tensions moyens en fonction du n° d'essai :

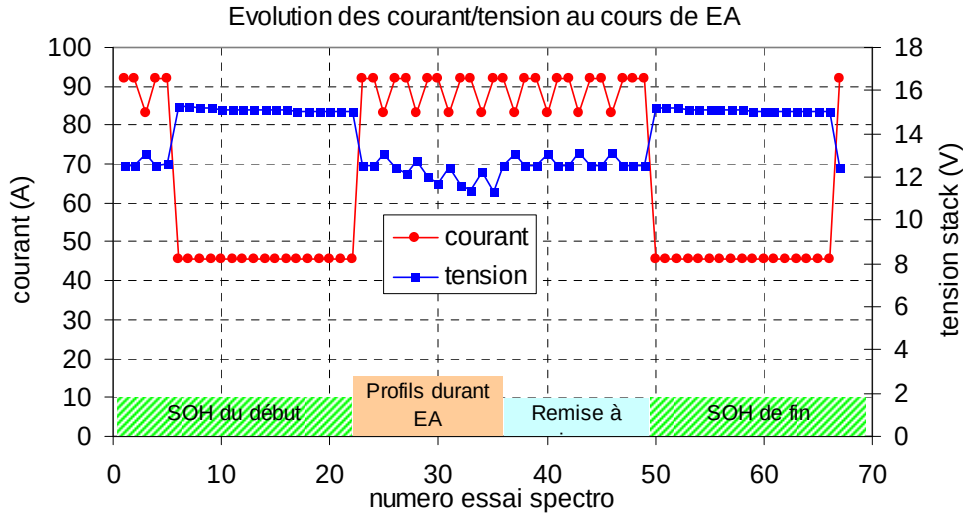


Figure 4-21 : Evolution de la tension et du courant lors des essais de EA.
N'est montrée ici que la valeur moyenne de chacune des spectroscopies d'impédance, soit des courants de 92A, 83A ou 46A et la tension correspondante.

Essais 1 à 4 : essais avant SOH
Essais 5 à 23 : essais SOH de début
Essais 24 à 35 : motifs « SI » durant l'assèchement (la tension diminue)
Essais 36 à 48 : motifs « SI » durant la remise à niveau (la tension augmente et se stabilise)
Essais 49 à fin : essais SOH de fin

On note une chute de tension assez importante lors de cette dégradation imposée.

4.3.2.4 Vue d'ensemble de l'Engorgement Cathodique

Pour réaliser cet essai, nous avons divisé par deux la sur-stœchiométrie en oxygène, en vue de créer un engorgement du côté cathode.

Les courants et tensions moyens en fonction du n° d'essai ont l'allure suivante :

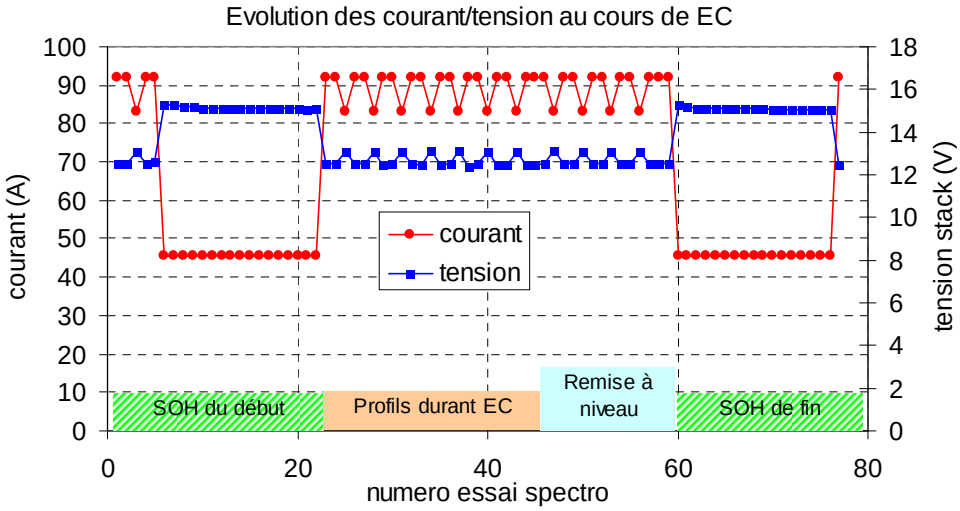


Figure 4-22 : Evolution de la tension et du courant lors des essais de EA.
N'est montrée ici que la valeur moyenne de chacune des spectroscopies, soient des courants de 92A, 83A ou 46A et la tension correspondante.

Essais 1 à 4 : essais avant SOH
Essais 5 à 23 : essais SOH de début
Essais 24 à 45 : motifs « SI » durant l'assèchement (la tension est censée diminuer)
Essais 46 à 58 : motifs « SI » durant la remise à niveau (la tension augmente et se stabilise)
Essais 59 à fin : essais SOH de fin

On peut déjà voir que la perturbation n'a pas été suffisante pour qu'apparaisse une tendance : les débits étant en butées, on ne pouvait pas les diminuer plus.
On note surtout une instabilité assez prononcée de la tension.

4.3.2.5 Méthodologie d'analyse

Pour pouvoir analyser ces dégradations, nous nous baserons sur les essais de spectroscopies d'impédance et sur l'évolution de la tension moyenne du stack.

Les essais de balayages en courant, réalisés en début et fin de campagne de conditions dégradantes, nous serviront à déterminer si le stack a perdu en performances.

Les échelons de courant, réalisés deux fois à chaque motif « SI » (amplitude -10A et +10A), ainsi que deux fois durant chaque motif « SOH » (amplitude -45A et +45A) ont été utilisés pour valider la mesure de résistance électrique obtenue par spectroscopie d'impédance (et inversement).
Nous ne présenterons pas ces analyses, en partie utilisées dans la validation de la méthodologie d'analyse d'un échelon présentée au 3.4.5.

Le but de cette analyse reste de trouver des signatures à ces défauts de fonctionnement (assèchements et engorgements).

4.3.3 Recherche de signatures d'assèchements et d'engorgements par analyse des essais petits signaux

4.3.3.1 Impact sur la résistance électrique Relec

La résistance électrique peut se déterminer de plusieurs façons. Du point de vue expérimental, elle peut être déterminée soit par spectroscopie d'impédance, soit par échelon de courant.
Nous ne tiendrons compte ici que de la valeur déduite par spectroscopie d'impédance, la résistance électrique étant la valeur trouvée au niveau de la coupure de l'axe des réels par le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist.
Voici les résultats obtenus pour les 4 dégradations :

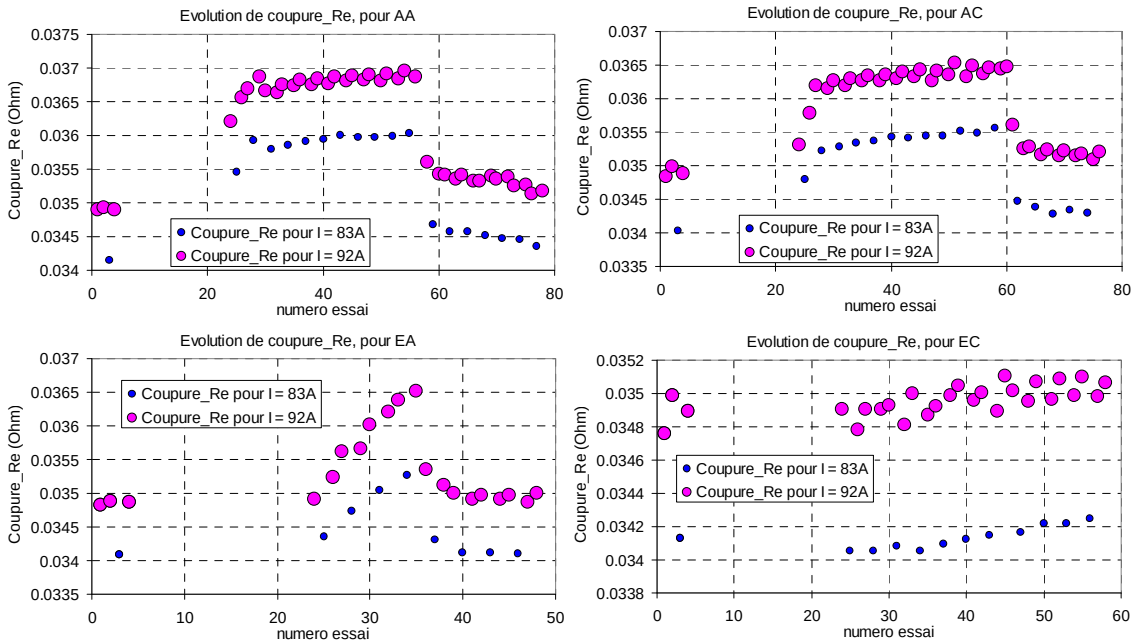


Figure 4-23 : Variations de la résistance électrique lors des essais de AA, AC, EA, EC, spectroscopies d'impédance lors du SOH non incluses.
Nous présentons ici la coupure de l'axe des réels par le spectre d'impédance.
Dans tous les cas, Relec semble affectée par la dégradation (à l'exception de l'essai d'engorgement cathode peu exploitable).

Dans tous les cas, Relec semble affectée par la dégradation, à l'exception de l'essai d'engorgement cathode peu exploitable.

Il est ensuite nécessaire de savoir si la résistance électrique, bien que variant notablement, est le principal facteur de la dégradation.
Pour cela, nous comparons la valeur de cette résistance, multipliée par le courant, à la chute de tension du stack par rapport à la tension à vide :

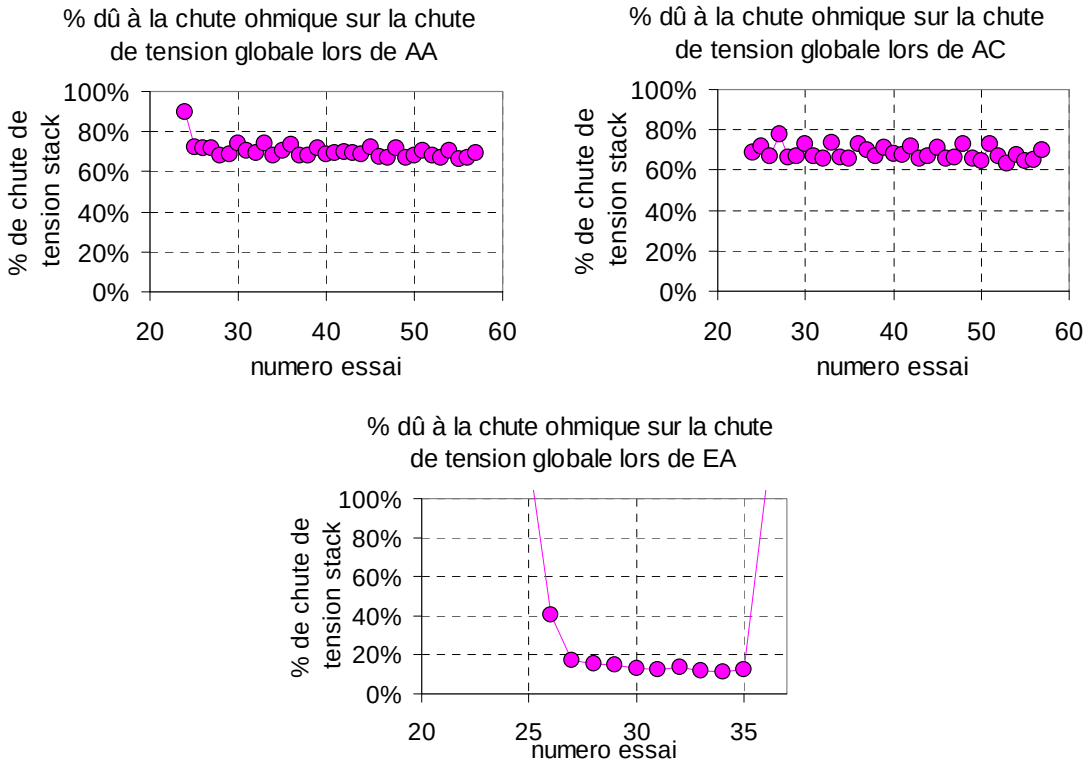


Figure 4-24 : Variations des contributions de la résistance électrique lors des essais de AA, AC, EA. L'essai d'engorgement à la cathode n'est pas exploitable.
On remarque que Relec est le principal paramètre affecté lors d'un assèchement. En revanche, lors d'un engorgement, Relec n'est que peu affectée.

Nous remarquons que, d'après la Figure 4-24, la résistance électrique est le principal paramètre affecté par une dégradation de type assèchement.
En revanche, lors d'un engorgement, il ne semble que peu affecté.

La différenciation entre engorgement et assèchement pourrait donc être faite par mesure de la résistance électrique et de la chute de potentiel par rapport à la tension à vide.
Il n'est cependant pas possible, a priori, de déterminer si l'assèchement a lieu à l'anode ou à la cathode par la seule mesure de la résistance électrique.

4.3.3.2 Impact sur le paramètre R1 du modèle d'impédance

Ce paramètre R1 correspond, dans le modèle petit signal décrit au 3.3.2, au diamètre de l'arc de cercle décrit par les points d'environ 5hz à environ 10kHz, puisque nous avons choisi de spécifier R2=0.

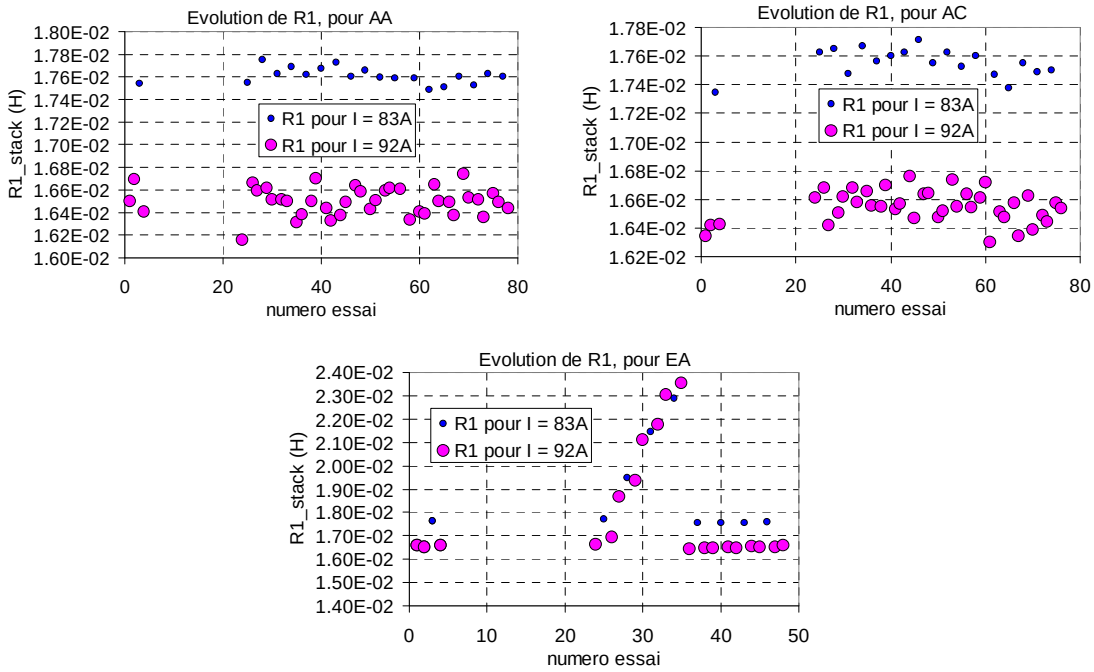


Figure 4-25 : Variations du paramètre R1 du modèle d'impédance lors des essais de AA, AC, EA. L'essai d'engorgement à la cathode n'est pas exploitable. On remarque que R1 est peu affectée par l'assèchement, mais beaucoup plus par l'engorgement.

On remarque que R1 est peu affectée par l'assèchement, mais beaucoup plus par l'engorgement.

De la même façon que pour la résistance électrique, nous regardons la contribution de la résistance R1 multipliée par le courant à la chute de tension par rapport à la tension à vide.

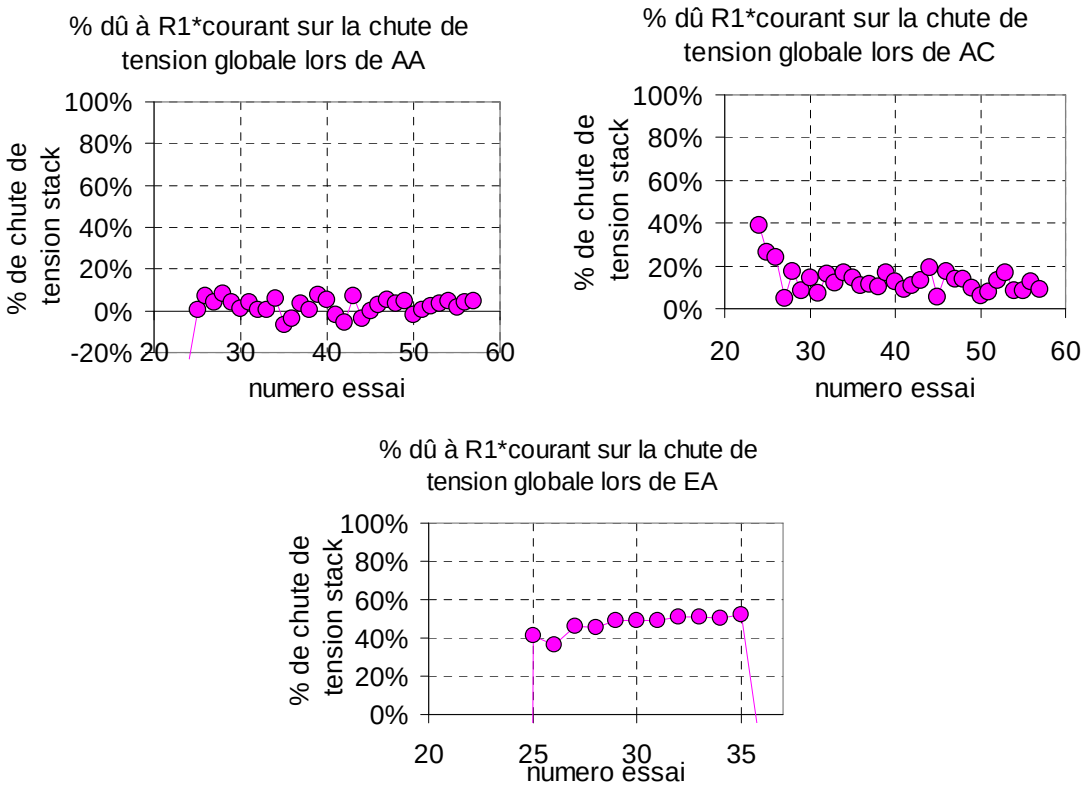


Figure 4-26 : Variations des contributions de R1 sur la chute de tension lors des essais de AA, AC, EA. L'essai d'engorgement à la cathode n'est pas exploitable.

Nous remarquons donc que R1 a une part importante dans la chute de tension due à un engorgement.
De plus, R1 n'est que peu influencée par l'assèchement.

4.3.3.3 Impact sur les autres paramètres du modèle d'impédance

Les autres paramètres du modèle ne sont que peu influencés par les dégradations d'assèchement et de noyage.

On peut cependant noter la contribution des paramètres R3 et C3, issus des essais « HFBFTBF » permettant de descendre assez bas en fréquence pour exciter les phénomènes de diffusion. Normalement, le reste de pourcentage de chute de tension (avec Figure 4-24 et Figure 4-26) devrait être dû à R3*courant par rapport à la chute de tension globale.
Cependant, les points nécessaires à déterminer R3 sont difficiles à obtenir, car cela prend beaucoup de temps (points à très basses fréquences).

Dans le cas de l'engorgement anodique, là où il aurait été très intéressant d'avoir ce paramètre, le temps de la spectroscopie d'impédance a été trop supérieur à celui de l'engorgement du stack : la spectroscopie d'impédance a dû être stoppée par mesure de sécurité car le stack commençait à s'engorger.

Dans le cas de l'engorgement cathodique, le diagramme d'impédance est montré en Figure 4-27 :

L'extraction de paramètres donne les résultats suivants :

Tableau 4-4 : Paramètres R3 et C3 pour EC

		R3_stack (Ω)	C3_stack (F)
essai 1	HTBFTBF avant SOH	0.0111	120
essai 45	HFBFTBF en fin de EC	0.0133	114
essai 58	HFBFTBF après récupération	0.0117	110

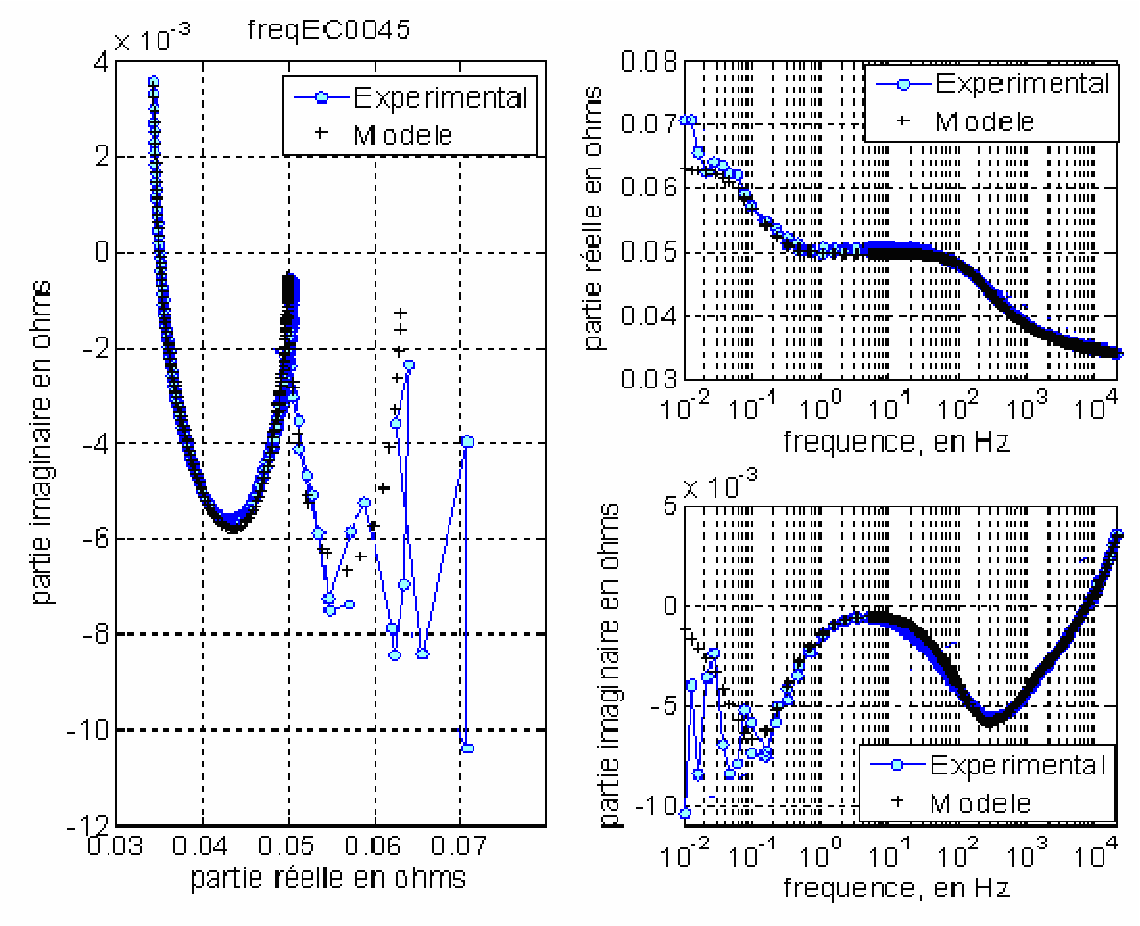


Figure 4-27 : Diagrammes d'impédance de l'essai 45 et modèle associé
Le modèle a du mal à coller sur les basses fréquences, notamment parce que les points ne sont pas du tout stables. Pour les points hautes fréquences (>5Hz), l'essai est relativement rapide, ce qui explique le fait qu'ils soient à peu près alignés. Les points basses fréquences (<5Hz), sont très peu stables. Une explication serait la formation de paquets d'eau, et l'expulsion de ces paquets : comme la mesure en chaque point prend un certain temps (100 secondes pour 1 période du point à 0.01Hz par exemple), on peut trouver soit des conditions très engorgées, soit presque normales (lorsque le paquet d'eau a été expulsé).

Cela nous permet de remettre en avant le fait que la spectroscopie d'impédance est difficilement réalisable aux très basses fréquences lors d'une défaillance rapide : obtenir des points de très basses fréquences prend beaucoup de temps, temps dont on ne dispose pas dans certains cas.

4.3.3.4 Bilan des signatures d'engorgement et d'assèchement

Tout d'abord l'engorgement cathodique n'a pas donné les résultats attendus, car suite à des problèmes techniques, nous n'avons pas pu appliquer de conditions assez dégradantes.

Cependant, nous les pensons relativement proches des conclusions sur l'engorgement anodique.

A ce propos d'ailleurs, il est difficile de différencier la localisation de la dégradation (anodique ou cathodique), mais il est a priori très facile de distinguer engorgement et assèchement, du moins à l'issue de nos essais.

Pour un assèchement, la résistance électrique est le principal paramètre affecté, avec environ 60 à 70% des pertes de tension qui lui sont imputables.
Ces valeurs de 60-70% sont d'ailleurs à relativiser avec le fait que l'analyse a porté sur une chute de tension due à des conditions dégradantes assez faibles. Pour généraliser, il faudrait refaire le test avec une dégradation plus importante.
Les autres paramètres semblent peu affectés par l'assèchement.

Pour un engorgement, la résistance électrique serait responsable d'environ 12% de la dégradation en tension. La majeure partie serait imputable aux phénomènes d'activation ou de diffusion rapide, apparaissant dans le diagramme de Nyquist dans l'arc de cercle entre 5Hz et 10kHz. Cette variation de paramètre serait responsable de plus de 50% de la chute de tension enregistrée lors de la dégradation.

La différence entre engorgement et assèchement pourrait se faire simplement par mesure de la résistance électrique et de la chute de tension par rapport à un état stable de référence : si, pour un courant donné, la tension diminue fortement, on peut mesurer la valeur de la résistance et comparer son effet (Relec*courant) à la chute de tension. Alors, si la résistance électrique est majoritaire, c'est un assèchement, si elle est minoritaire, c'est un engorgement.

4.3.4 Etude de l'impact des essais dégradants réalisés sur les performances du stack

Nous regardons les essais de balayages en courant pour jauger la dégradation irréversible éventuelle que ces essais auraient engendrée sur le stack.

Ces balayages sont réalisés lors des motifs « SOH », avant l'application des conditions dégradantes, ainsi qu'après la remise à niveau.



Avec la philosophie que nous avons suivie, les motifs « SOH », sollicitations en courant de fortes amplitudes, ne sont pas utilisés pour la détection d'un assèchement/engorgement. En revanche, nous utilisons ces essais pour détecter un potentiel défaut « longue durée » sur la pile(couche de diffusion abîmée, etc.).

Comme évoqué dans le paragraphe 4.3.1.2, plusieurs séries de balayages ont été nécessaires pour que le stack se stabilise dans un régime périodique.
Dans chacune des conditions dégradantes appliquées, les trois premiers balayages d'une même fréquence ne sont pas pris en compte, car pas en régime stabilisé.
Nous ne garderons que le 4e balayage (pour une fréquence donnée) de chaque motif « SOH » de début et de fin, noté alors, par exemple :

- « balayage_100mHz_AA0004 » : 4e balayage à 100mHz de l'essai d'assèchement anodique avant application des conditions dégradantes
- « balayage_100mHz_AA0008 » : 4e balayage à 100mHz de l'essai d'assèchement anodique après la remise à niveau suivant les conditions dégradantes.

Le stack n'ayant a priori pas perdu en performances après les essais, les résultats suivants risquent d'être globalement assez proches.

- **Analyse des courbes quasi-statiques :**

Les paramètres ci-dessous reprennent le modèle explicité en 3.3.1.1.
Ils ont été extraits en spécifiant la température à 70°C et la pression à 2bara :

Tableau 4-5 : paramètres du modèle quasi-statique

	Erev	alpha	i0	beta	iLim	Rdiff
balayage_100mHz_AA0004	1.207	0.411	0.001774	0.003196	8964	0.00052
balayage_100mHz_AA0008	1.207	0.408	0.001880	0.002479	11306	0.00052
balayage_100mHz_AC0004	1.207	0.408	0.001889	0.002512	11394	0.00052
balayage_100mHz_AC0008	1.207	0.408	0.001852	0.002389	11548	0.00053
balayage_100mHz_EA0004	1.207	0.405	0.001980	0.003193	9165	0.00051
balayage_100mHz_EA0008	1.207	0.405	0.001971	0.002598	10922	0.00052
balayage_100mHz_EC0004	1.207	0.405	0.002030	0.003093	9439	0.00051
balayage_100mHz_EC0008	1.207	0.403	0.002115	0.002780	10167	0.00052

On ne note pas de différence majeure entre les essais. Les valeurs atteintes par le courant limite iLim sont largement supérieures au courant max admissible par la pile : ces valeurs ne sont pas représentatives des performances, mais signifient simplement qu'on reste très loin de ce courant limite.

- **Analyse des courbes dynamiques :**

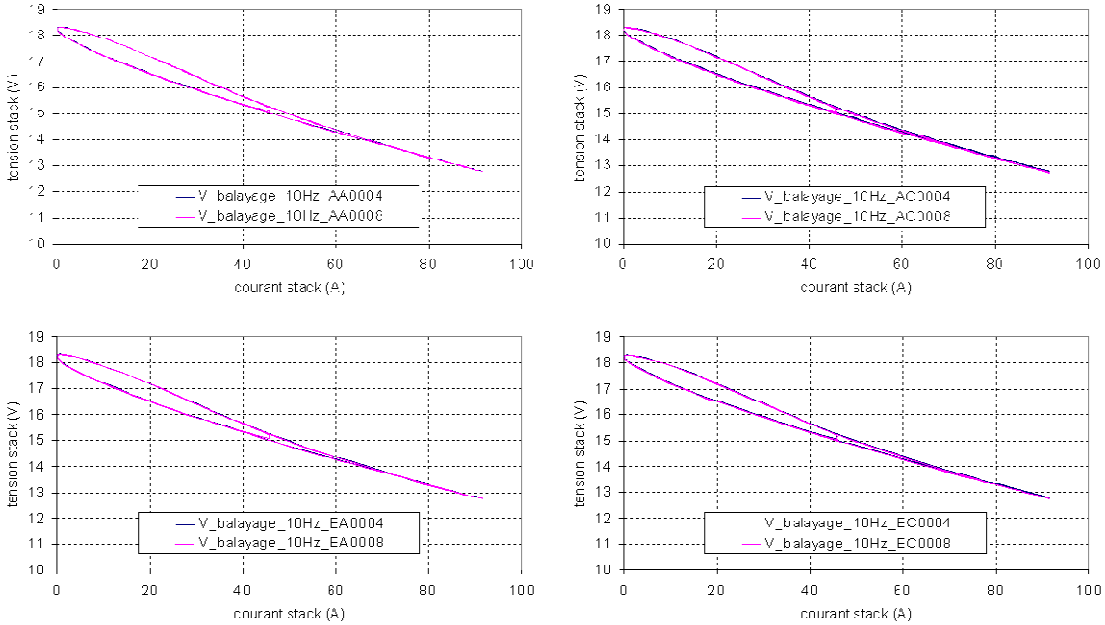


Figure 4-28 : Balayages en courant à 10Hz lors des essais de SOH.

Après retour aux conditions normales, la réponse du stack est exactement la même qu'avant la dégradation.

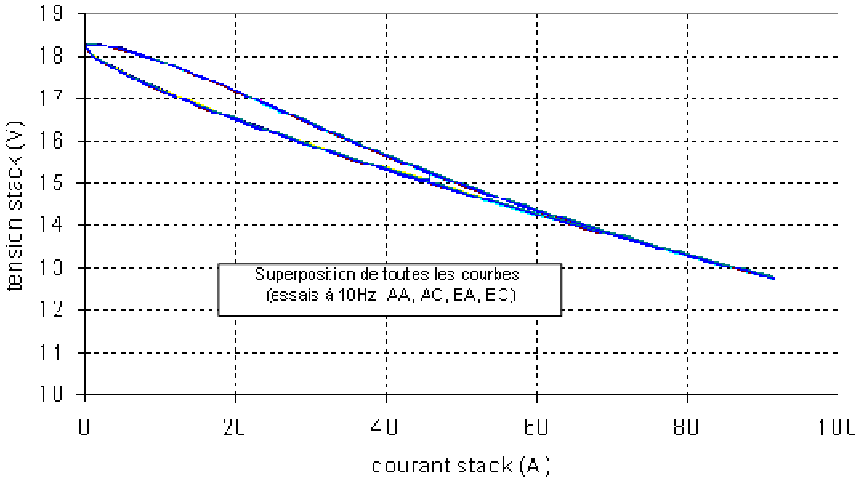


Figure 4-29 : Balayages en courant à 10Hz lors des essais de SOH : superposition des essais de AA, AC, EA, EC

Les essais « SOH » de début et de fin nous ont permis d'évaluer la dégradation éventuelle qu'aurait pu subir le stack.
On peut en conclure qu'aucune dégradation n'a été faite sur le stack, ou tout du moins aucune dégradation mesurable.



4.3.5 Conclusion sur les essais d'engorgement et d'assèchement

Ces études d'engorgement et assèchement nous ont permis de tester nos méthodes expérimentales : spectroscopies entrelacées, échelons en courant, balayages en courant et couplages de ces méthodes.

Le suivi de chacune des dégradations a ainsi pu être conforté par plusieurs mesures, notamment avec la détermination de la résistance électrique par spectroscopie d'impédance et par échelon.

Il est peut-être dommage de ne pas avoir pu atteindre un engorgement cathodique, à cause des limites du banc, mais les conclusions seraient certainement similaires à celles sur l'engorgement anodique.

A l'issue de ces essais, nous pouvons donc dire que la différenciation d'un engorgement ou d'un assèchement est réalisable à travers la mesure de la résistance électrique et sa contribution dans la chute de tension :

- Si le terme ΔRelec*courant est majoritaire dans la chute de tension, alors, nous pouvons dire qu'il s'agit d'un assèchement.
- Si ce terme est minoritaire, surtout par rapport à R1*courant, alors, nous avons affaire à un engorgement.

Mais est-ce un résultat général ? N'étions-nous pas dans des conditions particulières pour provoquer ces défauts ? Est-ce spécifique aux piles à combustible H2/O2 ?

Sur nos essais, enfin, la pile n'a pas perdu en performances, d'après les essais de balayage en courant de début et de fin de journée d'essais qui donnent des résultats similaires.

4.4 Conclusion

A l'issue des analyses menées dans ce chapitre, il se confirme que la « méthode du modèle » est très intéressante pour la détermination de l'état de santé d'une pile à combustible, et cela aussi bien pour les dégradations irréversibles que réversibles.
Il est apparu que le suivi des seules valeurs des paramètres pour établir un diagnostic s'est avéré assez délicat. Cela est probablement en partie dû à notre manque de recul et/ou de données sur ces paramètres. Nous avons donc proposé de calculer, à partir des paramètres identifiés, les pertes (pseudo) quasi-statiques associées, et ensuite de calculer la contribution de chacune de ces pertes à la chute de tension par rapport à la tension à vide. Avec cette approche, le diagnostic s'est alors révélé plus facilement réalisable.

Nous avons proposé, plutôt avec succès, des signaux de caractérisation souvent originaux afin d'obtenir une grande richesse d'informations et permettre des recoupements au niveau de l'analyse (notamment concernant la résistance électrique).

Si nous mettons à part le suivi de la résistance électrique qui peut être réalisé soit par spectroscopies d'impédance ciblées (HF) ou par échelons de courant, il se confirme, comme nous l'avions pressenti au début de nos travaux, que les balayages en courant sont particulièrement intéressants pour analyser les dégradations lentes, et les spectroscopies d'impédance pour analyser les dégradations rapides.
C'est d'ailleurs la philosophie que nous avons retenue pour les essais d'assèchements et d'engorgements sur stack : suivi de la dégradation imposée (engorgement ou assèchement) par spectroscopies d'impédance, et suivi des éventuelles dégradations lentes causées par ces essais à l'aide de balayages en courant en début et fin d'essais de dégradations.
Malgré tout, l'analyse de la monocellule ayant subi des cycles de marche/arrêt montre que, lorsque c'est possible, nous avons tout intérêt à recouper un maximum d'approches pour obtenir un diagnostic plus fin et plus robuste. A ce titre, l'inversion de l'alimentation des gaz des électrodes, très facile à réaliser sur monocellule, plus délicate sur stack, s'est avérée très intéressante pour la localisation de la dégradation.



Conclusion générale et perspectives

Les objectifs principaux de cette thèse étaient d'apporter des **outils et des méthodes pour déterminer *un* état de santé (State Of Health - SOH) d'une pile à combustible.** Il nous semble qu'ils ont été atteints, même si beaucoup reste à faire comme nous le verrons lors des perspectives pour ces travaux.

En termes d'outils de caractérisation, nous sommes partis d'outils connus comme la spectroscopie d'impédance et les échelons de courant, et d'autres beaucoup moins connus, à savoir les balayages en courant de fortes amplitudes qui ont été mis au point au laboratoire LEEI (devenu LAPLACE) au cours des années précédant la présente thèse. Nos apports peuvent être soulignés à deux niveaux :

- **améliorations apportées à la spectroscopie d'impédance classique** qui font l'objet d'une demande de brevet. Elles permettent de vérifier la stabilité du système pendant la mesure, ou alors, de réaliser des spectroscopies d'impédance sur des systèmes peu voire non stables en intégrant intrinsèquement l'évolution du système.
  L'idée directrice est de modifier l'ordre classique (croissant ou décroissant) dans lequel sont balayées les fréquences. Nous avons testé avec succès la version que nous avons baptisée **« spectroscopies d'impédance entrelacées »** qui consiste à effectuer n « sous-spectroscopies » d'impédance de peu de points au lieu d'une seule. Chaque sous-suite de fréquences présente au moins une fréquence comprise entre deux fréquences consécutives des autres sous-suites. Il y a donc entrelacement entre chacune des n sous-suites, et non pas seulement entre deux sous-suites voisines.
- **couplage original d'au moins deux caractérisations élémentaires** (spectroscopies d'impédance, échelons de courant et balayages en courant de fortes amplitudes) qui fait l'objet d'une demande de brevet. Nous pouvons citer, par exemple, la superposition de spectroscopies d'impédance à un balayage en courant. Cela permet de pouvoir coupler différentes analyses (petits et forts signaux), pour extraire quasi-simultanément ou de manière très imbriquée des paramètres de modèles petits signaux et forts signaux. Ceci est naturellement destiné à rendre le diagnostic le plus robuste possible.

En termes de modèles, notre apport est assez limité puisque nous nous sommes appuyés sur des modèles forts signaux et petits signaux développés au LEEI au cours d'une étude précédente. Les modèles utilisés se sont en effet plutôt bien voire très bien comporté sur des piles à combustible dégradées : c'était une condition minimale pour appliquer la « méthode du modèle », mais qui n'était pas acquise à l'avance ! Nos travaux ont donc contribué à renouveler la validation de ces modèles, tout particulièrement pour le modèle dynamique fort signal, et de mieux en cerner les limitations.

En termes de méthodes d'extraction de paramètres de ces modèles, même si nous sommes là encore repartis de travaux précédents du LEEI, nous en avons fortement amélioré la vitesse de convergence, la précision et la robustesse. Nos apports apparaissent à quatre niveaux :

- mise en place de phases d'initialisation des procédures de paramétrisation pour le modèle petit signal et le modèle quasi-statique fort signal, permettant d'accélérer avantageusement la convergence et de fiabiliser les résultats obtenus.

- amélioration notable de la procédure de paramétrisation du modèle quasi-statique à savoir l'**utilisation des dérivées successives de la tension par rapport au courant** qui fait l'objet d'une demande de brevet. Pour obtenir les courbes expérimentales de ces dérivées successives, nous avons exploité la richesse en points des balayages en courant, assez aisément dérivables numériquement avec une bonne précision. La simple et seule utilisation de la dérivée première de la tension est déjà très intéressante.
- mise au point d'une **nouvelle méthode d'analyse des échelons de courant** (ou de tension) pour déterminer la résistance électrique d'une pile à combustible qui fait l'objet d'une demande de brevet. Nous l'avons comparée avec les méthodes classiques pour plusieurs aspects. Elle s'est révélée très performante et équivalente à la mesure par spectroscopie d'impédance pour la détermination de la résistance électrique. Cette méthode est aussi très robuste et automatisable. Une application serait la mesure de la résistance électrique dans des systèmes embarqués : alors que la spectroscopie d'impédance demande du matériel sophistiqué et assez cher, un échelon requiert « seulement » des capteurs adaptés et un petit calculateur.
- **implantation dans trois interfaces logicielles des procédures de paramétrisation** (modèle quasi-statique fort signal, modèle d'impédance et modèle dynamique fort signal) intégrant toutes les améliorations apportées. Elles permettent de traiter les données expérimentales en grand nombre de façon très automatisée avec peu d'interventions de l'opérateur. Ce fut une des principales raisons qui nous a amenés à développer les méthodes d'initialisation des paramètres en vue de leur extraction, outre la volonté de fiabiliser les résultats obtenus. Le développement et la mise au point de ces interfaces ont nécessité beaucoup de temps et d'énergie. Elles ont été utilisées pour toutes les analyses faites dans cette thèse et ont été transférées à la société Helion Hydrogen Power.

- Nous avons finalement appliqué, plutôt avec succès, l'ensemble de ces outils et de ces méthodes à l'**analyse de deux types de dégradations** :**des dégradations irréversibles constatées sur une monocellule ayant subi des cycles de marche/arrêt**. En croisant plusieurs approches, nous avons pu arriver à la conclusion que les dégradations étaient localisées au niveau de la couche d'activation cathodique dont les qualités diffusionnelles ont été fortement diminuées. Le potentiel d'informations des balayages en courant de fortes amplitudes a été une nouvelle fois particulièrement mis en évidence au cours de cette étude.
- **des dégradations réversibles** (si limitées dans le temps), **à savoir des assèchements et des engorgements, que nous avons provoquées sur un stack** afin d'en rechercher les signatures. Le suivi de ces dégradations a été réalisé via des spectroscopies d'impédance. A l'issue de nos analyses, nous avons conclu que la différenciation d'un engorgement ou d'un assèchement est réalisable à travers la mesure de la résistance électrique et sa contribution dans la chute de tension par rapport à la tension à vide, mais est-ce un résultat général ou étions-nous dans des conditions particulières ?

A l'issue de toutes ces analyses, **il se confirme que la « méthode du modèle » est très intéressante pour la détermination de l'état de santé d'une pile à combustible** ; et cela aussi bien sur les temps courts que longs.

Cela sous-entend malgré tout que la phase de caractérisation et la phase de paramétrisation aient des durées compatibles avec celle des dégradations. **Pour cette raison, le modèle fort signal, associés aux balayages en courant de fortes amplitudes et basses fréquences,**

apparaît plus adapté au suivi des dégradations lentes. Le modèle petit signal, associé aux spectroscopies d'impédance, semble plus adapté au suivi des dégradations rapides. En outre, en terme de mise en œuvre dans une application embarquée, la spectroscopie d'impédance est peu perturbatrice pour la pile à combustible, contrairement naturellement aux balayages en courant de fortes amplitudes.
C'est d'ailleurs la philosophie générale que nous avons retenue pour les essais d'assèchements et d'engorgements sur stack :

- suivi de la dégradation imposée (engorgement ou assèchement) par spectroscopies d'impédance,
- suivi des éventuelles dégradations lentes causées par ces essais à l'aide de balayages en courant en début et fin d'essais de dégradations.

Malgré tout, l'analyse de la monocellule ayant subi des cycles de marche/arrêt montre que, lorsque c'est possible, nous avons tout intérêt à recouper un maximum d'approches pour obtenir un diagnostic plus fin et plus robuste. A ce titre, l'inversion de l'alimentation des gaz des électrodes, très facile à réaliser sur monocellule, plus délicate sur stack, s'est avérée très intéressante pour la localisation de la dégradation.

En termes de perspectives, les plus immédiates, sont les suivantes :

- consolidation des signatures d'engorgement et d'assèchement. Un doute persiste à l'issue de nos travaux, d'autant plus que les essais d'engorgement cathodique ont été assez limités.
- poursuite de l'industrialisation des outils et des méthodes développés au cours de cette thèse. D'une part, nous pensons notamment à leur utilisation pour le suivi d'essais d'endurance. D'autre part, il s'agit de rechercher à les intégrer au sein de systèmes industriels.
- valorisation des améliorations apportées à la spectroscopie d'impédance classique et qui font l'objet d'une demande de brevet. En effet, cela ouvre de nouvelles voies aussi bien pour les fabricants de spectromètres d'impédance que pour les utilisateurs : la certitude d'avoir une spectroscopie d'impédance valide, dans le même temps qu'une spectroscopie d'impédance traditionnelle, est une information de taille que peuvent apporter nos améliorations.
- explorations des pistes d'analyses des spectroscopies entrelacées. Ici, seulement une « ouverture » a été faite, pour montrer le potentiel d'analyse qu'on peut tirer de la nouvelle méthode : la variation temporelle des paramètres au cours de la meure (par exemple).
- poursuite de l'amélioration de la robustesse du diagnostic via la méthode du modèle, notamment concernant l'unicité du jeu de paramètres identifiés. Cette unicité ne peut en effet pas être prouvée. Une piste est de recourir à des approches statistiques afin de déterminer un indice de confiance pour le diagnostic réalisé. Une autre piste est aussi l'analyse « multicourbes », juste ébauchée ici et permettant la caractérisation de plusieurs paramètres, à l'aide de différents essais à conditions opératoires différentes.

En termes de perspectives un peu plus lointaines :

- aller vers la prédiction de l'état de santé à venir du composant compte-tenu de l'état de santé actuel. Cela serait naturellement très utile pour la maintenance. Cela pourrait peut-être passer par des modèles prédictifs qui pourraient s'appuyer sur ceux utilisés au cours de cette thèse compte-tenu des bons comportements dont ils ont fait preuve en présence de dégradations.

- il y a la volonté d'appliquer ces outils et ces méthodes à la détermination de l'état de santé des électrolyseurs d'eau, voire dans un horizon encore plus lointain, à d'autres composants électrochimiques.
- au début de cette thèse a été présenté un état de l'art, que nous espérons assez exhaustif, sur les défauts et défaillances des piles à combustible de type PEM, ainsi que sur les méthodes de diagnostic. De nombreuses défaillances restent à investiguer, de même que certaines méthodes de diagnostic, notamment les méthodes dites « signal » qui ne sont pas basées sur un modèle.

Annexes





Annexe A : Présentation des piles à combustible et applications

Historique

Le principe lui-même de la réaction électrochimique entre l'hydrogène et l'oxygène a été montré par le chimiste Christian Friedrich Schönbein en 1938. Cependant, c'est Sir William Robert Grove qui publia dès l'année suivante ses travaux et travailla sur une « pile voltaïque à gaz ». Son expérience consistait à faire passer un courant électrique dans une solution d'acide sulfurique pour produire de l'hydrogène à l'anode, et de l'oxygène à la cathode. La réaction était réversible et pouvait donc reproduire un courant électrique. Cependant, à cette époque, cette expérience n'avait qu'un intérêt pédagogique.

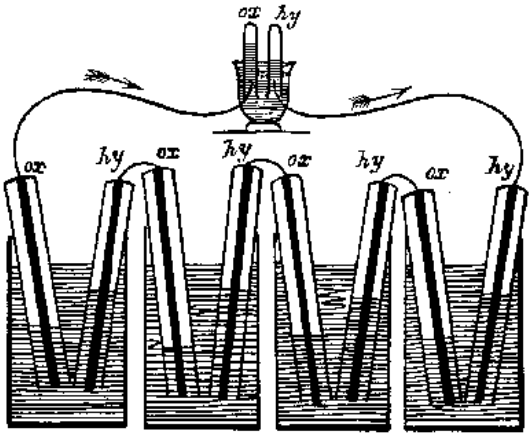


Figure 0-1 : Schéma de l'expérience de Sir William Grove montrant le principe de la pile à combustible
Au premier plan, on retrouve une pile à combustible à quatre cellules. Chaque cellule est composée d'un bécher rempli d'acide sulfurique et de deux électrodes sous des cloches en verre remplies de gaz. L'annotation « ox » ou « hy » signifiant « oxygène » ou « hydrogène » permet de localiser la cathode (ox) et l'anode (hy). On remarque au passage que deux fois plus d'hydrogène a été consommé par rapport à l'oxygène.
En arrière plan, se trouve un cinquième bécher qui fait office d'électrolyseur : le courant électrique, symbolisé par les flèches ➸ permet de faire la réaction inverse de la pile : électrolyser de l'eau et produire oxygène (ox) et hydrogène (hy), en quantité deux fois plus importante pour ce dernier.

Il faudra donc attendre les années 1960 et les programmes de la NASA pour voir un regain d'intérêt pour cette technologie. Elle permet en effet de produire de l'électricité facilement, avec un haut rendement.

Photographie utilisée avec la permission de Pablo León-Asuero Moreno. kapuxino@gmail.com



Différents types de piles

A l'instar des piles PEM, de nombreux types de piles ont été développés ou sont en cours de développement.

Tableau 0-1 : Différents types de piles à combustibles

Description	Combustible à l'anode	Puissance	Température de fonctionnement	Rendement Electrique	Domaine	Maturité
AFC Pile à combustible alcaline	H_2	10 à 100 kW	60°C à 90°C	Stack : 60-70 % Système : 62 %	Portable, transport	Commercialisé Développement
PEMFC Pile à combustible à Membranes Echangeuses de Protons	H_2	1W à 500 kW	60 à 100°C	Stack : 50-70 % Système : 30–60 %	Portable, transport, stationnaire	Commercialisé Développement
DMFC Pile à combustible à méthanol direct	méthanol	1mW à 100 kW	90 à 120°C	Stack : 20–30 %	transport, stationnaire	Commercialisé Développement
PAFC Pile à combustible à acide phosphorique	H_2	< 10 MW	~ 200°C	Stack : 55 % Système : 40 %	transport, stationnaire	Développement
MCFC Pile à combustible à carbonates fondus	H_2, Méthane, Gaz de synthèse	< 100 MW	~ 650°C	Stack : 55 % Système : 47 %	stationnaire	Développement Mise sur le marché
SOFC Pile à combustible à oxydes solides	H_2, Méthane, Gaz de synthèse	< 100 MW	800 à 1050°C	Stack : 60–65 % Système : 55–60 %	stationnaire	Développement

Le nom de chaque pile à combustible est directement lié à la nature de l'électrolyte mis en jeu, à l'exception de la DMFC.

Une des principales distinctions entre ces piles à combustible peut se faire par leur température de fonctionnement. On distingue donc les piles « basses températures » : <150 °C
Les piles « moyennes températures » : entre 150°C et 500°C
Les piles « hautes températures » : >500°C

Annexe B : Applications des piles à combustible

Les piles à combustible pouvant être de natures diverses, certaines piles sont mieux disposées que d'autres à certaines applications. On peut d'ailleurs définir trois grands domaines d'application : applications stationnaires, portables et pour les transports.

Installations stationnaires

Comme leur nom l'indique, ces piles à combustible ont pour vocation de fournir de l'énergie dans un lieu fixe. Elles pourront par exemple assurer la fourniture d'eau chaude et d'électricité dans une installation domestique, ou résidentielle, en remplacement de la chaudière classique ; ou encore la fourniture d'électricité en tant que groupe de secours, ou enfin la fourniture d'électricité dans des lieux isolés du réseau électrique.

Pour les installations stationnaires destinées aux résidences par exemple, donc utilisées pour fournir chaleur et électricité, les piles « hautes températures », type SOFC ou MCFC, semblent les plus appropriées. En effet, la température élevée de ces piles, de l'ordre de 500 à 1000°C, permet de valoriser facilement la chaleur en utilisant une turbine à gaz et ainsi d'augmenter le rendement électrique par cogénération. Le reste de chaleur peut aussi être valorisé pour la production d'eau chaude sanitaire, ou d'eau de chauffage.



Figure 0-2 : Pile SOFC pour le chauffage résidentiel et la fourniture d'électricité et d'eau chaude. Baptisée « Cellia », inaugurée en novembre 2006, et installée près de la porte de Brancion, dans le XVe arrondissement de Paris, cette pile à combustible permet de fournir des puissances de 230kW électrique et 180kW thermique. L'initiative de ce projet revient à Dalkia, filiale commune de Veolia Environnement et d'EDF, et la pile devrait fonctionner durant toutes les périodes hivernales, pendant 6ans.

Une installation pilote a ainsi été mise en place à Paris fin 2006 (cf Figure 0-2) pour la fourniture d'électricité, avec connexion au réseau, d'eau chaude sanitaire et de chauffage.
Il est à noter au passage que la commande de cette pile à combustible se fait par la demande en eau chaude, l'électricité étant réinjectée sur le réseau en fonction de cette demande.

Cependant, cette température élevée a l'inconvénient majeur d'interdire les démarrages « à froid » : il faut apporter de l'énergie pour la montée en température de la pile lors de sa mise en route, qui dure plusieurs heures.

Les installations de type « groupe de secours » demandent un démarrage rapide, et des périodes de « veille » potentiellement très longues (plusieurs mois). Ces groupes de secours, que l'on peut retrouver dans tous les établissements où la fourniture d'électricité est vitale (hôpitaux, centres informatiques, militaire, …), sont actuellement constitués d'une génératrice à moteur diesel et d'une série de batteries (au plomb par exemple) qui fournissent l'électricité entre le moment de la coupure et le lancement du groupe diesel.
Les piles à combustible type PEM ont l'avantage de pouvoir fonctionner à température ambiante, ce qui leur permet un démarrage très rapide (quelques secondes). En vue de pouvoir fournir toute la puissance demandée, ces groupes restent hybridés avec des batteries qui assurent la continuité de service. Durant le démarrage, la pile fournit de plus en plus de puissance, quand sa température augmente, pour se stabiliser vers 70 à 80°C, cf. Figure 0-3.



Figure 0-3 : Système à pile PEMFC, de la société Helion, servant de groupe de secours.
Ce système, baptisé SYSPAC, est un système de secours intégré de 30 kW électriques, installé en juin 2006 au nouveau siège du CEA de Saclay et garantissant la permanence de la fourniture électrique d'une partie vitale du bâtiment.

Applications portables

Par le terme « portable » est en général sous-entendue une masse totale du système de maximum quelques kilogrammes. Sont donc envisagées des applications telles que l'alimentation des téléphones portables ou d'ordinateurs portables, ou alors aussi de petits groupes électrogènes.

Les prototypes de téléphones portables et d'ordinateurs portables fonctionnent majoritairement avec des piles au méthanol (DMFC) cf. Figure 0-4 et Figure 0-5.



Figure 0-4 : Prototype de téléphone à pile à combustible DMFC Hitachi
Hitachi, fabricant de produits électroniques, Tokai, fabricant japonais de briquets jetables, ont annoncé des plans pour développer une cartouche de méthanol alimentant une petite pile à combustible pour PDA et téléphone portable. Les cartouches proposées font 12 et 18mL.



Figure 0-5 : Prototype d'ordinateur portable à pile à combustible DMFC Panasonic
La densité énergétique pourrait aller jusqu'à cinq fois celle d'une batterie Li-ion. L'autonomie annoncée est donc de 20h avec une cartouche de 191g de méthanol.

Le méthanol, en effet a l'avantage d'être à l'état liquide à température ambiante (température de fusion : 175.45 K (-97 68 °C), température de vaporisation : 337.8 K (64.7 °C)), ce qui lui confère des propriétés de stockage très intéressantes : un simple réservoir standard suffit, contrairement à l'hydrogène qui nécessite un réservoir devant garantir soit une très basse température (stockage sous forme liquide à 20K (-253°C)), soit une très forte pression (350bar à 700 bar) pour obtenir des densités volumiques comparables.

Cependant, le méthanol a l'inconvénient d'être toxique. Il peut notamment altérer définitivement la vue par destruction du nerf optique [5]. De plus, les piles au méthanol ont un rendement inférieur à celui des piles à hydrogène.

De plus en plus d'études sont donc réalisées pour concevoir de petites piles à combustible à hydrogène, principalement avec la technologie PEM. On les retrouve dans des petits générateurs d'électricité (Figure 0-6), ou même dans des téléphones portables.



Figure 0-6 : Prototype de générateur d'électricité portable à pile à combustible PEM, de Voller Energy
« Voller Energy V100 PEM » est une unité portable de génération d'électricité pour de multiples usages, fonctionnant avec une pile à combustible de type PEM de 100W. Le remplacement de la cartouche d'hydrogène se fait très simplement.

Evidemment, le domaine des applications portables est actuellement dominé par les batteries, en particulier Li-ion. Leur rechargement assez rapide sur secteur (~1 heure), et leur autonomie assez grande (~1 semaine) leur garantiront encore une large part de marché dans le futur.
Cependant, les piles à combustible ont l'avantage d'être complètement découplées du stockage : l'autonomie est alors assurée par la taille et le nombre de cartouches que l'on a à disposition. Le rechargement prend alors moins d'une minute, puisqu'il suffit de remplacer la cartouche, avantage indéniable dans les domaines où les grandes autonomies sont visées, ou lorsqu'il n'y a pas de prises de courant à disposition.

Transports automobiles

Les piles à combustible utilisées pour les transports doivent faire face à plusieurs contraintes :

- Contraintes de poids et de volume
- Contraintes de prix (il faudrait atteindre les 100 à 500 € par kW, contre dix fois plus actuellement)
- Contrainte de durée de vie : au moins 5000h (un moteur de voiture, essence ou diesel, ayant la même contrainte)
- Contraintes de sécurités et stockage du combustible.

Les contraintes de poids et de volume sont presque réglées, surtout en comparaison avec les premiers modèles. A ce titre, on peut citer l'Austin A40 (Figure 0-7), modifiée pour accueillir une pile à combustible (dans le coffre), le moteur électrique (à l'avant), et les bouteilles d'hydrogène (sur le toit).



Figure 0-7 : Véhicule à pile à combustible alcaline, basée sur une Austin A40,1970
Construite par le Dr. Karl Kordesch, elle était utilisée pour ses transports personnels en Ohio (Etats-Unis) pendant 3 ans, en ville et sur autoroute, et proposait 4 places, mais comme on peut le voir, il n'y a plus de place pour aucun bagage. Son autonomie était de 300km. © Apollo Energy Systems.

A titre de comparaison, la Honda FCX Clarity, dont la production en petite série a déjà commencé (Figure 0-8), intègre tout le système à l'intérieur de la voiture, tout en offrant quatre places, et un coffre, tout comme une voiture « normale ».



Figure 0-8 : Honda FCX Clarity, fabrication à la chaîne commencée en juin 2008
La FCX Clarity est un véhicule à quatre places, alimenté par une pile à combustible de type PEM d'une puissance de 100kWe. Son autonomie est d'environ 450km, avec 4kg d'hydrogène. La production a commencé en juin 2008, à raison d'une à deux voitures prévues par semaine, sur 3 ans, pour atteindre 200 exemplaires. Ces exemplaires sont proposés en « location longue durée » en Californie et au Japon, pour des particuliers.

Honda n'est d'ailleurs pas le seul constructeur automobile à présenter des prototypes plus ou moins proches d'une version commerciale. Tous les constructeurs, ou presque, travaillent plus ou moins officiellement dessus.

Parmi ceux qui communiquent le plus sur ce sujet, on peut citer par exemple General Motors, qui a mis à disposition 100 véhicules (des Chevrolet Equinox à pile à combustible) pour des particuliers (2007).
Mercedes travaille sur ses prototypes « NECAR », le NECAR 5 étant la dernière évolution.
Toyota annonce environ 800km d'autonomie avec son FCHV-adv (Fuel cell hybrid vehicle-advanced).
Renault et Nissan montrent leur Scenic ZEV H2 (Zero Emission Vehicule H2), ou encore leur Nissan FCV (Fuel Cell Vehicule).
PSA Peugeot Citroën travaille notamment avec le CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique) sur des piles à combustible baptisées « Genepac », alimentant par exemple la Peugeot 207 e-pure, sur base de 207 CC. Avant cela, d'autres prototypes ont vu le jour, comme le « Taxi PAC » (2001), le concept « H2O » (2002) ou le quad « Quark » (2004)

Tous ces véhicules sont donnés à titre d'exemple, et ne représentent qu'une infime partie des prototypes. Ils sont nommés ici juste pour montrer l'intérêt qu'y voient les constructeurs automobiles.

Enfin, on peut noter l'arrivée des piles à combustible dans le monde du sport automobile. Ce domaine est en effet propice à la communication vers le grand public des nouvelles technologies et permet de montrer que les piles ne sont pas limitée aux seuls « démonstrateurs ».
Pour cela a eu lieu en Août 2008 la première course de « Formula Zero ».
« Formula Zero » est une organisation fondée en 2003 aux Pays Bas, ayant pour but de démontrer la compétitivité des technologies à « zero émission » en sport automobile. L'édition de 2008 mettait donc en scène des karts propulsés à l'aide de piles à combustible. Bien qu'actuellment bien loin des performances des formules 1, l'ambition des organisateurs est de proposer dès 2015 des voitures de cette taille et pourquoi pas de ces performances (cf Figure 0-9).

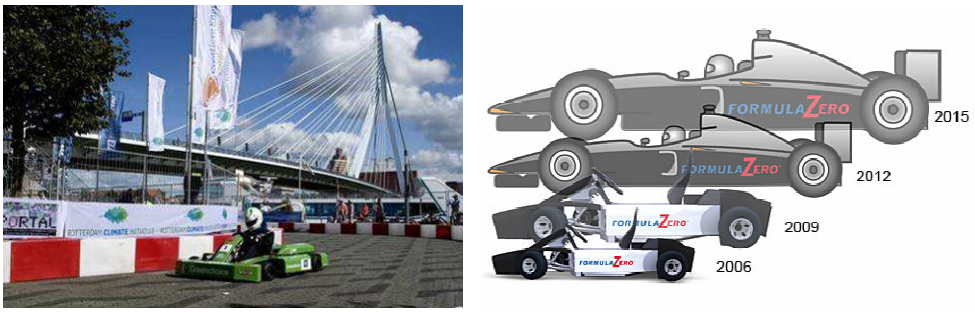


Figure 0-9 : Formula Zero, 22 Août 2008 à Rotterdam (Pays Bas), et perspectives futures.
Le but de cette compétition est de démontrer la compétitivité des technologies « zero emission » en sport automobile, vecteur médiatique très populaire. L'ambition affichée est d'arriver à la taille des formules 1 actuelles d'ici quelques années.

Annexe C : Fonctions utiles pour la spectroscopie d'impédance

Formules d'impédance complexe

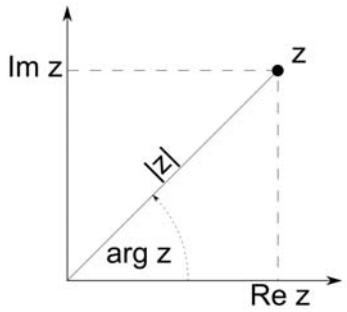


Tableau 0-2 : Formules pour la représentation d'un nombre complexe

Description	Notation	Expression
Partie réelle [en Ω]	Re(Z)	|Z| * cos(arg(Z))
Partie imaginaire [en Ω]	Im(Z)	|Z| * sin(arg(Z))
Module [en Ω]	|Z| *ou* mod(Z)	$\sqrt{\mathrm{Re}^2+\mathrm{Im}^2}$
Phase ou argument [en radian]	arg(Z)	$\arctan\left(\frac{\mathrm{Im}(Z)}{\mathrm{Re}(Z)}\right)$

Formules générales pour tracé dans BODE

Si on utilise une sonde (de tension, de courant, etc …), celle-ci a une fonction de transfert que l'on notera H dans ce document.

Tableau 0-3 : Formules pour le tracé dans BODE

Description	notation	Formule
Module	|H|	$10^{\frac{G_{dB}}{20}}$
phase	arg(H)	$\arctan\left(\frac{\mathrm{Im}(H)}{\mathrm{Re}(H)}\right)$
Gain en dB	G_{dB}	20*log(|H|)

Tableau 0-4 : Formules pour logarithme décimal et népérien

Logarithme décimal	$a=\log\left(10^a\right)=10^{\log(a)}$
Logarithme népérien	$\log(a)=\frac{\ln(a)}{\ln(10)}$



Utilisation de sondes de mesure et intégration de leur fonction de transfert dans l'impédance mesurée

On peut utiliser un analyseur de fonction de transfert pour qualifier une sonde.
On obtient donc le **diagramme de Bode** de cette fonction de transfert.

Bien souvent, la fonction de transfert d'une sonde se limite à un facteur d'échelle, car la distorsion en fonction de la fréquence est nulle (du moins sur la plage de fréquences considérée).

Notations :

- Hi la fonction de transfert de la sonde de courant. Hi peut par exemple être la fonction de transfert d'un shunt.
- Hv la fonction de transfert de la sonde de tension. Hv peut par exemple être la fonction de transfert d'une sonde différentielle de tension.
- U la tension « idéale », c'est-à-dire mesurée sans sonde.
- I le courant « idéal », c'est-à-dire mesuré sans sonde
- $U_{avecsondes}$ la tension mesurée avec la sonde de tension de fonction de transfert Hv.
- $I_{avecsondes}$ le courant mesuré avec la sonde de courant de fonction de transfert Hi.
- $Z_{avecsondes}$ l'impédance mesurée avec les sondes Hv et Hi.

Nous avons donc comme formules :

$$Z_{avecsondes} = \frac{U_{avecsondes}}{I_{avecsondes}} = \frac{Hv \cdot U}{Hi \cdot I}$$

D'où la correction à effectuer pour obtenir l'impédance corrigée à partir d'une mesure faite avec des sondes :

$$\boxed{Z = \frac{Hi \cdot U_{avecsondes}}{Hv \cdot I_{avecsondes}} = \frac{Hi}{Hv} Z_{avecsondes}}$$

ou alors directement les formules pour le calcul des parties réelles et imaginaires:

$\mathrm{Re}(Z) = \lvert Z_{avecsondes} \rvert \cdot \frac{\lvert Hi \rvert}{\lvert Hv \rvert} \cdot \cos(\theta)$ $\mathrm{Im}(Z) = \lvert Z_{avecsondes} \rvert \cdot \frac{\lvert Hi \rvert}{\lvert Hv \rvert} \cdot \sin(\theta)$	Avec : $\theta = \arg(Z_{avecsondes}) + \arg(Hi) - \arg(Hv)$

Références

Références web

[1] http://www.iea.org/Textbase/nppdf/free/2008/Key_Stats_2008.pdf
Key World Energy Statistics 2008, par l'Agence Internationale de l'Energie.

[2] *http://www.qualiteonline.com/glossaire-D-329-def.html*
qualiteonline.com est un site dédié à la qualité et aux différentes normes existantes

[3] *http://www.kitco.com/charts/liveplatinum.html*
kitco.com est un site de cotation de différentes matières premières et boursières

[4] *http://www.yokogawa.com/fr/btop/fr-notreactiv.htm*
Yokogawa est un fabricant d'appareils de mesure, proposant notamment des appareils de mesure d'impédance

[5] *http://www.newton.dep.anl.gov/askasci/chem03/chem03561.htm*
Rubrique « Ask A Scientist », de Newtown BBS, « Methanol and Blindness »

[6] *http://www.bulletins-electroniques.com/actualites/40951.htm*
« Des particules d'or pour améliorer la durée de vie des piles à combustible », BE Etats-Unis numéro 62 - Ambassade de France aux Etats-Unis - 18/01/2007 - Code brève : 40951

Livres

[7] *Ruth K., Vogt M., Zuber R., « Development of CO-tolerant catalysts », Handbook of Fuel Cell vol 3, Chap 39, Wiley Edition, 2003*

[8] *Wainright J.S., Litt M.H., Savinell R.F., « High-température membranes », Handbook of FuelCell, vol 3, Chap 34, Wiley Edition, 2003*

[9] *Boualem Boashash, "Time-Frequency Signals Analysis: Methods and Applications", Edition Longman Cheshire, 1992*

[10] J. Larminie et A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, Wiley, 2000

[11] J.P. Diard, B.L. Gorrec et C. Montella, *Cinétique Electrochimique*, Hermann, Paris, 1996

[12] K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, The Electrochemical Society Series, Wiley-Interscience, 1992, ISBN : 0-471-57043-5

Thèses

[13] G. Fontes, *Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques*, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, septembre 2005

[14] D. Candusso, *Hybridation du groupe électrogène à pile à combustible pour l'alimentation d'un véhicule électrique*, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2002

[15] L. Gerbaux, *Modélisation d'une pile à combustible de type hydrogène/air et validation expérimentale*, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1996

[16] H. Ekström, *Evaluating Cathode Catalysts in the Polymer Electrolyte Fuel Cell*, thèse de doctorat, Applied Electrochemistry School of Chemical Science and Engineering, Kungliga Tekniska Högskolan, Stockholm, 2007

[17] L. Schindele, *Einsatz eines leistungselektronischen Stellglieds zur Parameteridentifikation und optimalen Betriebsf¨uhrung von PEM-Brennstoffzellensystemen*, thèse de doctorat, Université de Génie Electrique et Informatique de Karlsruhe, Allemagne, 2006

[18] M. Blödt, *Condition Monitoring of Mechanical Faults in Variable Speed Induction Motor Drives. Application of Stator Current Time-Frequency Analysis and Parameter Estimation*, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, septembre 2006

[19] N. Caillol, *Elaboration, caractérisation et modélisation de cathode sérigraphiée, $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$, pour pile à combustible SOFC*, thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et Université Jean Monnet de Saint-Etienne, 2006

[20] F. Belhachemi, *Modélisation et caractérisation des supercondensateurs à couche double électrique utilisés en électronique de puissance*, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2001

[21] A. Narjiss, *Diagnostic Non-Intrusif d'une Pile à Combustible PEMFC Grâce au Convertisseur Statique*, thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, décembre 2008

Articles

[22] William Robert Grove, "On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum", *Philosophical Magazine and Journal of Science* vol. XIV (1839), pp 127-130

[23] TR Ralph et MP Hogarth, "Catalysis for low temperature fuel cells, Part II: the anode challenge", *Platinum Metals Review*, Volume 46, Number 3, 1 July 2002 , pp. 117-135(19)

[24] JD Kim et al.,"Characterization of CO tolerance of PEMFC by ac impedance spectroscopy", *Solid State Ionics*, Volume 140, Issues 3-4, 1 April 2001, Pages 313-325, ISSN 0167-2738, DOI: 10.1016/S0167-2738(01)00842-6

[25] B. Rohland, V. Plzak, "The PEMFC-integrated CO oxidation -- a novel method of simplifying the fuel cell plant", *Journal of Power Sources*, Volume 84, Issue 2, December 1999, Pages 183-186, ISSN 0378-7753, DOI: 10.1016/S0378-7753(99)00315-8

[26] *R. Mohtadi, W.-k. Lee, J.W. Van Zee, Assessing durability of cathodes exposed to common air impurities, Journal of Power Sources, Volume 138, Issues 1-2, 15 November 2004, Pages 216-225, ISSN 0378-7753, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.06.036.*

[27] *Sumit Kundu, Leonardo C. Simon, Michael Fowler, Stephen Grot, Mechanical properties of Nafion(TM) electrolyte membranes under hydrated conditions, Polymer, Volume 46, Issue 25, 28 November 2005, Pages 11707-11715, ISSN 0032-3861, DOI: 10.1016/j.polymer.2005.09.059.*

[28] M. A. Danzer, E. P. Hofer, "Electrochemical parameter identification -- An efficient method for fuel cell impedance characterisation", *Journal of Power Sources*, Volume 183, Issue 1, 15 August 2008, Pages 55-61, ISSN 0378-7753, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.04.071.

[29] Yong Hun Park, Jerald A. Caton, "An experimental investigation of electro-osmotic drag coefficients in a polymer electrolyte membrane fuel cell", *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 33, Issue 24, December 2008, Pages 7513-7520, ISSN 0360-3199, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.09.077.

[30] Shanhai Ge, Baolian Yi, and Pingwen Ming "Experimental Determination of Electro-Osmotic Drag Coefficient in Nafion Membrane for Fuel Cells", *Journal of Electrochem. Soc.*, 153, A1443 (2006), DOI:10.1149/1.2203934

[31] Denis Candusso et al.,"Fuel cell operation under degraded working modes and study of diode by-pass circuit dedicated to multi-stack association", *Energy Conversion and Management*, Volume 49, Issue 4, April 2008, Pages 880-895, ISSN 0196-8904, DOI: 10.1016/j.enconman.2007.10.007.

[32] Hao Tang, Zhigang Qi, Manikandan Ramani, John F. Elter, "PEM fuel cell cathode carbon corrosion due to the formation of air/fuel boundary at the anode", *Journal of Power Sources*, Volume 158, Issue 2, Special issue including selected papers from the 6th International Conference on Lead-Acid Batteries (LABAT 2005, Varna, Bulgaria) and the 11th Asian Battery Conference (11 ABC, Ho Chi Minh City, Vietnam) together with regular papers, 25 August 2006, Pages 1306-1312, ISSN 0378-7753, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.10.059.

[33] Erich Ramschak et al.,"Detection of fuel cell critical status by stack voltage analysis", *Journal of Power Sources,* Volume 157, Issue 2, Selected papers presented at the Ninth Grove Fuel Cell Symposium, 3 July 2006, Pages 837-840, ISSN 0378-7753, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.01.009.

[34] Erich Ramschak et al.,"Online stack monitoring tool for dynamically and stationary operated fuel cell systems", *Fuel Cells Bulletin*, Volume 2006, Issue 10, October 2006, Pages 12-15, ISSN 1464-2859, DOI: 10.1016/S1464-2859(06)71207-X

[35] Minoru Inaba et al.,"Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells", *Electrochimica Acta*, Volume 51, Issue 26, 15 August 2006, pp. 5746-5753, ISSN 0013-4686, DOI: 10.1016/j.electacta.2006.03.008.

[36] Shanna D. Knights et al.,"Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC", *Journal of Power Sources*, Volume 127, Issues 1-2, Eighth Ulmer Electrochemische Tage, 10 March 2004, pp. 127-134, ISSN 0378-7753, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.09.033.

[37] H.A Gasteiger, C. Gittleman, W. Gu, Y.-H. Lai, R. Makharia, K.C. Neyerlin, F.T. Wagner, S.G. Yan, and P.T. Yu, General Motors Corporation, « Materials performance/degradation & Materials Development Needs for Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs) », réunion plénière GDR PACTE, Grenoble, du 30/09/08 au 2/10/08

[38] S. Mitsushima et al.,"Consumption rate of Pt under potential cycling", *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, vol 154, pp. B153-B158

[39] Kazuaki Yasuda et al.,"Platinum dissolution and deposition in the polymer electrolyte membrane of a PEM fuel cell as studied by potential cycling", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, 8, pp. 746 - 752, DOI: 10.1039/b514342j

[40] Wu Bi et al., "PEM Fuel Cell Pt/C Dissolution and Deposition in Nafion Electrolyte", *Electrochem. Solid-State Lett.*, Volume 10, Issue 5, pp. B101-B104

[41] Xiaoping Wang et al. , "Effect of voltage on platinum dissolution : Relevance to polymer electrolyte fuel cells", *Electrochem. Solid-State Lett.*, Volume 9, Issue 5, pp. A225-A227 (2006)

[42] R.L. Borup, J.R. Davey, F.H. Garzon, D.L. Wood and M.A. Inbody, "PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements" *J. Power Sources* 163 (2006), pp. 76–81

[43] Synthèse des travaux de la thématique « Dégradation et vieillissement des PEMFC », J. ROZIERES, réunion plénière GDR PACTE, Grenoble, du 30/09/08 eu 2/10/08.

[44] Cheng Chen, Galit Levitin, Dennis W. Hess, Thomas F. Fuller, "XPS investigation of Nafion® membrane degradation", *Journal of Power Sources*, Volume 169, Issue 2, 20 June 2007, Pages 288-295, ISSN 0378-7753, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.03.037.

[45] A. Pozio, R. F. Silva, M. De Francesco, L. Giorgi, "Nafion degradation in PEFCs from end plate iron contamination", *Electrochimica Acta*, Volume 48, Issue 11, 15 May 2003, Pages 1543-1549, ISSN 0013-4686, DOI: 10.1016/S0013-4686(03)00026-4.

[46] Xuan Cheng, Zheng Shi, Nancy Glass, Lu Zhang, Jiujun Zhang, Datong Song, Zhong-Sheng Liu, Haijiang Wang, Jun Shen, "A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation", *Journal of Power Sources*, Volume 165, Issue 2, IBA - HBC 2006 - Selected papers from the INTERNATIONAL BATTERY ASSOCIATION & HAWAII BATTERY CONFERENCE 2006 Waikoloa, Hawaii, USA 9-12 January 2006, 20 March 2007, Pages 739-756, ISSN 0378-7753, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.12.012.

[47] M. Hinaje, I. Sadli, J.-P. Martin, P. Thounthong, S. Rael, B. Davat, "Online humidification diagnosis of a PEMFC using a static DC-DC converter", *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 34, Issue 6, March 2009, Pages 2718-2723, ISSN 0360-3199, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.01.076.

[48] Schindele L, Späth H, Scholta J., "PEM-FC control using power-electronic quantities". Article de conference dans : *Twenty-first worldwide international battery, hybrid and fuel cell electric vehicle symposium and exhibition*. Monaco; April 2005

[49] F. N. Büchi et al.," In Situ Membrane Resistance Measurements in Polymer Electrolyte Fuel Cells by Fast Auxiliary Current Pulses", *J. Electrochem. Soc.,* Volume 142, Issue 6, pp. 1895-1901 (June 1995), doi:10.1149/1.2044211

[50] Carina Lagergren, Göran Lindbergh, and Daniel Simonsso, “Investigation of Porous Electrodes by Current Interruption, Application to Molten Carbonate Fuel Cell Cathodes”, *J. Electrochem. Soc.,* Vol. 142, No. 3, March 1995

[51] Tuomas Mennola, Mikko Mikkola, Matti Noponen, Tero Hottinen, Peter Lund, Measurement of ohmic voltage losses in individual cells of a PEMFC stack, Journal of Power Sources, Volume 112, Issue 1, 24 October 2002, Pages 261-272, ISSN 0378-7753, DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00391-9.

[52] N. Fouquet et al.,“Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements”, *Journal of Power Sources*, Vol. 159, Issue 2, 2006

[53] Xiqiang Yan et al., «AC impedance characteristics of a 2 kW PEM fuel cell stack under different operating conditions and load changes », *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 32, Issue 17, Fuel Cells, December 2007, Pages 4358-4364, ISSN 0360-3199, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2007.06.024.

[54] N. Wagner and M. Schultze, Change of electrochemical impedance spectra during CO poisoning of the Pt and Pt–Ru anodes in a membrane fuel cell (PEFC), *Electrochim. Acta* 48 (2003), pp. 3899–3907

[55] Wensheng He et al., “Diagnostic tool to detect electrode flooding in proton-exchange-membrane fuel cells”, *AIChE Journal*, December 2003, Volume 49 Issue 12, Pages 3221 – 3228, DOI: 10.1002/aic.690491221

[56] F. Barbir, H. Gorgun, X. Wang, “Relationship between pressure drop and cell resistance as a diagnostic tool for PEM fuel cells”, *Journal of Power Sources,* Volume 141, Issue 1, 16 February 2005, Pages 96-101, ISSN 0378-7753, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.08.055.

[57] R. Frey, D. Grafham et T. Mackewicz, “New 500V Linear MOSFETs for a 120 kW Active Load”, *application note APT0002, Advanced Power Technology,* présenté à PCIM 2000, le 7 juin 2000 à Nuremberg, Allemagne

[58] Eric Favre, « Capteurs de courant : à chacun son argument ! », *Mesures N°763* (mars 2004), pages 49 à 54

[59] Brian Sayers, “Solartron CellTest® System, Impedance measurement techniques”, *Technical Bulletin of Solartron Analytical*, TB/AN/004, Août 2005

[60] *Maggio et al.,"Modelling polymer Electrlyte Fuel Cell: an innovative approach", Journal of Power Sources, 2001*

[61] Lixin You, Hongtan Liu, “A two-phase flow and transport model for PEM fuel cells”, *Journal of Power Sources*, Volume 155, Issue 2, 21 April 2006, Pages 219-230, ISSN 0378-7753, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.04.025.

[62] M. Eikerling et A. Kornyshev, “Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 475, pp. 107–123, 1999.

[63] Y. Bultel, L. Genies, O. Antoine, P. Ozil et R. Durand, « Modeling impedance diagrams of active layers in gas diffusion electrodes : diffusion, ohmic drop effects and multistep reactions », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 527, pp. 143–155, 2002.

[64] Jian Colin Sun, Xiaozi Yuan, and Haijiang Wang, "Current Interruption Measurement and Analysis for PEM Fuel Cell", Proceedings of International Conference and Trade Show “Hydrogen and Fuel Cells 2007”, Vancouver, April-May 2007.

[65] V. Phlippoteau, C. Turpin, S. Astier, “State of Health of a PEM fuel cell degraded after on-off endurance cycles”, FDFC 2008 - International Conference on Fundamentals and Developments of Fuel Cell, Nancy, France. 10-12 décembre 2008.

[66] C. Turpin, G. Fontes, S. Astier, M. Garcia Arregui, V. Phlippoteau, "A novel large signal and dynamic characterisation to parameter a novel large signal and dynamic circuit model of a PEM fuell cell", Hydrogen & Fuel Cells 2007 Conference, VANCOUVER, Canada, du 30/04 au 02/05/ 2007.

[67] S. Astier, S. Rabih, C. Turpin, G. Fontes, V. Phlippoteau, "Modélisation multiphysique en bond graph d'une pile à combustible PEM. Application à l'étude d'associations de piles", Conférence EF 2007, TOULOUSE, France du 06 au 07/09/ 2007

Brevets

[68] V. Phlippoteau, C. Turpin, G. Fontes, A. Rakotondrainibe (HELION), « Procédé de détermination d’un état de santé d’un dispositif électrochimique », FR2942545 (A1), en copropriété HELION-CNRS-INPT.

[69] V. Phlippoteau, C. Turpin, A. Rakotondrainibe (HELION), « Procédé de caractérisation d’un système électrique par spectroscopie d’impédance », FR2942544 (A1), en copropriété HELION-CNRS-INPT.