Université de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Génie Electrique

Présentée et soutenue par :

MME ISABELLE LABACH

le vendredi 8 avril 2016

Titre :

Caractérisation et modélisation de piles à combustible et d'Electrolyseurs PEM à conditions opératoires variables en vue de leur association

---

Ecole doctorale :

École doctorale Génie électrique, électronique, télécommunications et santé (GEETS)

Unité de recherche :

Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie (LAPLACE)

Directeur(s) de Thèse :

M. CHRISTOPHE TURPIN

M. STEPHANE ASTIER

Rapporteurs :

MME MARIE-CELINE PERA, FCLAB

M. PIERRE MILLIET, ICMMO

Membre(s) du jury :

M. YANN BULTEL, LEPMI DE GRENOBLE, Président

M. CHRISTOPHE TURPIN, TOULOUSE INP, Membre

M. STEPHANE ASTIER, TOULOUSE INP, Membre

Résumé

La pénétration importante des énergies renouvelables dans le mix énergétique actuel requiert le développement de nouveaux systèmes de stockage d'électricité afin de pallier l'intermittence et les fluctuations de leur production. Cette thèse s'inscrit dans le contexte d'utilisation de l'hydrogène comme futur vecteur énergétique. Plus exactement, sa motivation concrète est la « batterie hydrogène » qui est un des candidats pour le stockage d'électricité sous forme chimique. Ce concept associe une pile à combustible, un électrolyseur et un stockage d'H_2. Parmi les différentes technologies de piles à combustible, la technologie PEM (Proton Exchange Membrane) fonctionnant à basse température (autour de 80° C) est la plus mature ; cette même technologie PEM connaît également un rapide essor pour les électrolyseurs de l'eau. Nos travaux visent à étudier par une approche générique ces deux composants - pile à combustible et électrolyseur - structurellement identiques, afin de les modéliser et d'optimiser leur association d'un point de vue à la fois énergétique et fonctionnel.

Une approche commune de description, caractérisation et de modélisation des principaux phénomènes physico-chimiques mis en jeu dans les deux composants a été retenue. Une partie importante de cette thèse a été consacrée à des travaux expérimentaux, notamment le développement de moyens d'essais : amélioration d'un banc monocellule pile à combustible existant pour fonctionner en H_2/air avec des conditions opératoires variables et création d'un banc électrolyseur. La méthodologie retenue pour les investigations expérimentales est celle des plans d'expérience : des plans factoriels complets à 2 et 3 niveaux ont été mis en œuvre. Une fois la base de données constituée, l'enjeu est de paramétrer de manière la plus pertinente possible les modèles semi-empiriques élaborés. Le LAPLACE, comme d'autres, a beaucoup travaillé à ce jour sur la séparation des différents phénomènes physico-chimiques par des approches fréquentielles/temporelles. Les présentes recherches ouvrent une nouvelle voie qui consiste à les découpler aussi en fonction de leur sensibilité aux conditions opératoires (température et pression principalement).

Cela a mené à la conceptualisation d'une nouvelle approche systémique pour l'étude des composants PEM et à la mise au point d'une nouvelle méthodologie de paramétrisation du modèle d'impédance PAC : la méthode multispectres - multiconditions opératoires. Un modèle de courbe de polarisation dépendant des conditions opératoires a été formulé pour chaque composant, et son caractère prédictif a été évalué dans les deux cas. Enfin, la richesse des données expérimentales a permis d'identifier de nouveaux phénomènes à prendre en compte dans les modèles quasi-statique et dynamique petit signal de la pile à combustible : à savoir une tension mixte permettant d'expliquer la tension à vide (OCV), et l'impédance de canal comme explication au décalage systématiquement observé entre la dérivée de la courbe de polarisation et la résistance basse fréquence des spectres d'impédance, respectivement.

Mots-clés : Pile à combustible, Electrolyseur, Membrane Echangeuse de Protons, PEM, Batterie Hydrogène, Caractérisation, Modélisation, Plan d'expériences, Identification paramétrique, Conditions opératoires variables, Spectroscopie d'Impédance Electrochimique, Courbes de polarisation

Abstract

An increasing share of the intermittent and fluctuating renewable energy sources in the current energy mix requires the development of new energy storage solutions. This PhD thesis falls within the context of the use of hydrogen as a future energy carrier. More precisely, the objective is a regenerative fuel cell, which is a potential candidate to store electricity as chemical energy. Such a device associates a fuel cell, an electrolyzer and a hydrogen storage. Among the different fuel cell technologies, low temperature (around 80 °C) PEM (Proton Exchange Membrane) fuel cells are the most mature, and PEM water electrolyzers are now rapidly developing. This work is aimed to study these two structurally identical components (fuel cell and electrolyzer) using a generic approach, in order to model their behavior and to optimize their association.

Common description, characterization and modeling of the main physico-chemical phenomena occurring in both components have been undertaken. A significant part of this PhD thesis has been dedicated to experimental work, in particular to the development of test facilities. First a single cell fuel cell test bench was upgraded for a H_2/air feed and varying operating conditions functioning; then an electrolysis test bench was created. The design of experiment technique was used by means of full factorial plans of experiments of two and three levels. Once the database is obtained, the issue is to adequately parameterize the semi-empirical models constructed. Like others, the LAPLACE has so far worked on separating the various physico-chemical phenomena according to their frequency/temporal response. These researches open a new way consisting in distinguishing these phenomena also thanks to their respective sensitivity to the operating variables (temperature and pressure principally).

This led to the conceptualization of a new systemic approach for the study of PEM components and the development of a new parameterization methodology for the fuel cell impedance model: simultaneous fitting of numerous impedance spectra plotted at several current densities at different operating conditions. A steady-state model, adaptive to the operating conditions, was formulated for each component. Their respective prediction ability was evaluated. Finally the diversity and quantity of experimental data allowed us to identify new phenomena to be taken into account in the fuel cell steady-state model and dynamic small-signal model. First a mixed potential was considered to explain the open circuit voltage (OCV), then a gas channel impedance was introduced to describe and represent the consistently observed bias between the low frequency resistance and the slope of the polarization curve.

Keywords : Fuel Cell PEMFC, Electrolyzer PEMWE**,** Proton Exchange Membrane PEM, Regenerative fuel cell, Characterization, Modeling**,** Design of experiment (DoE), Parameter identification, Varying operating conditions, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Polarization curve

Table des matières

Introduction générale **1**

1. Introduction aux systèmes réversibles H_2/électricité **15**

1.1 La batterie hydrogène **17**

1.1.1 Concept de batterie H_2 17

1.1.2 Et le stockage de l'H_2 ? 29

1.2 Etat de l'art des systèmes réversibles H_2/électricité avec des composants de type PEM **31**

1.2.1 Systèmes unifiés 31

1.2.2 Systèmes hybrides 39

1.2.3 Systèmes séparés 42

1.3 Conclusion……...….**55**

2. Approche générique de caractérisation et modélisation des composants de type PEM **57**

2.1 Structure et fonctionnement d'un composant PEM…….……**59**

2.1.1 Principe de la technologie PEM 59

2.1.2 Structure des composants PEM 61

2.1.3 Aspects thermodynamiques du composant théorique 71

2.1.4 Rendements 76

2.1.5 Description des phénomènes physico-chimiques 79

2.2 Outils de caractérisation employés…….……**97**

2.2.1 Courbe de polarisation 98

2.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) 100

2.2.3 Balayages en courant de forte amplitude 112

2.2.4 Superposition de caractérisations 113

2.2.5 Voltampérométrie ou voltammétrie 113

2.3 Modélisation……...…115

2.3.1 Aspects théoriques sur l'identification de modèles paramétriques..... 118

2.3.2 Nouvelle approche systémique pour l'appréhension du composant PEM 121

2.3.3 Utilisation de la méthode des plans d'expériences (PEX)..... 124

2.3.4 Modélisation par analogie électrique..... 128

2.3.5 Hypothèses de modélisation 128

2.3.6 Modèle quasi statique 129

2.3.7 Modèle dynamique petit signal 133

2.3.8 Modèle dynamique fort signal..... 138

2.3.9 Couplage des modèles et exploitation optimale des caractérisations 139

2.3.10 Résolution numérique..... 140

2.4 Conclusion……..……141

3. Travaux expérimentaux 143

3.1 Modification et création de bancs d'essais…….. 145

3.1.1 Parties électriques des bancs 145

3.1.2 Gestion de la sécurité..... 148

3.1.3 Modification du banc monocellule Pile à Combustible..... 149

3.1.4 Conception et réalisation d'un banc électrolyseur..... 158

3.2 Expérimentations réalisées sur monocellule PAC 50 cm^2 161

3.2.1 Cahier des charges et plan factoriel complet associé 161

3.2.2 Protocole d'essais 161

3.2.3 Résultats des campagnes successives..... 164

3.2.4 Stabilité, répétabilité et reproductibilité 169

3.3 Expérimentations sur monocellule électrolyseur 25 cm^2 – Zeta……..... 173

3.3.1 PEX et protocole de test 174

3.3.2 Résultats 175

3.3.3 Stabilité de la cellule 180

3.4 Essais sur monocellule électrolyseur 50 cm^2 – Upsi..... 182

3.4.1 PEX et protocole de test 182

3.4.2 Résultats 182

3.4.3 Stabilité de la cellule 186

3.5 Conclusion……..……187

4. Analyse des résultats et paramétrisation du modèle pile à combustible 189

4.1 Etude des effets factoriels et des interactions entre facteurs ……. 191

4.1.1 Influence sur la tension de la PAC 191

4.1.2 Influence sur la résistance électrique..... 194

4.2 Modélisation et prédiction en QS : exploitation du PEX16……...…196

4.2.1 Modèle utilisé et paramètres associés..... 196

4.2.2 Identification paramétrique et validation du modèle 197

4.2.3 Lois de variation des paramètres en fonction des conditions opératoires..... 202

4.2.4 Evaluation du caractère prédictif du modèle 207

4.3 Eléments nouveaux et prospectifs dans la modélisation des PEMFC ……..….210

4.3.1 Potentiel mixte..... 211

4.3.2 Impédance de canal 218

4.4 Modélisation QS et DPS couplées : exploitation du PEX4……..…223

4.4.1 Calcul des potentiels mixtes 223

4.4.2 Identification paramétrique en quasi-statique..... 226

4.4.3 Biais entre la dérivée première de la V(I) et la résistance de polarisation..... 229

4.4.4 Manifestations de l'impédance de canal sur les spectres d'impédance 233

4.4.5 Modèle d'impédance modifié incluant l'impédance de canal 237

4.4.6 Méthodologie utilisée pour l'identification des paramètres dynamiques petit signal 238

4.4.7 Modèle final et résultats 241

4.4.8 Comparaison des pertes reconstituées calculées à partir des modèles QS et DPS 249

4.5 Conclusion……..……252

5. Analyse et comparaison des résultats électrolyseurs : paramétrisation du modèle quasi-statique et interprétation des spectres d'impédance 255

5.1 Etat de l'art de la modélisation des électrolyseurs PEM…….....257

5.1.1 Typologie de modèles utilisés 257

5.1.2 Modélisation des courbes de polarisation..... 265

5.1.3 Modélisation des spectres d'impédance 268

5.2 Etude des effets factoriels et des effets entre facteurs……...…….270

5.2.1 Monocellule Zeta..... 270

5.2.2 Monocellule Upsi 271

5.3 Modélisation des courbes courant-tension…….…..272

5.3.1 Modèle utilisé et paramètres associés 272
5.3.2 Monocellule 25 cm² - Zeta 273
5.3.3 Monocellule 50 cm² - Upsi 280
5.3.4 Comparaison des performances des deux monocellules 286
5.4 Analyse des spectres d'impédance……..……...294
5.4.1 Cohérence entre spectres d'impédance et courbes de polarisation 294
5.4.2 Projection du α identifié en QS dans des spectres d'impédance 295
5.4.3 Structure de modèle possible 299
5.5 Conclusion……..300

Conclusion générale 303

Bibliographie I

Notations et symboles

Abréviations

A : Alkaline

AL : Active Layer

AME : Assemblage Membrane Electrodes

BF : Basses Fréquences

BP : Basse Pression

CAES : Compressed Air Energy Storage

CCL : Cathode Catalyst Layer

COV : Cross-OVer

CPE : Constant Phase Element

CTC : Coefficient de Transfert de Charge

DFS : Dynamique Fort Signal

DM : Diffusion Media

DPS : Dynamique Petit Signal

EEC : Electrical Equivalent Circuit

EIS : Electrochemical Impedance Spectroscopy

EnR : Energies Renouvelables

ELYZ : Electrolyseur (de l'anglais ELectrolYZer)

END : Electrodes Non Dissociées

ESH : Electrode Standard à Hydrogène

GDE : Gas Diffusion Electrode

GDL : Gas Diffusion Layer

HER : Hydrogen Evolution Reaction

HF : Hautes Fréquences

HHV : Higher Heating Value

HOR : Hydrogen Oxygen Reduction

HP : Haute Pression

HR : Humidité Relative

LHV : Lower Heating Value

LIE : Limite Inférieure d'Explosivité

MCO : MultiConditions Opératoires

MEA : Membrane Electrode Assembly

MF : Moyennes Fréquences

MPL : MicroPorous Layer

MSP : MultiSPectres

MVI : Multi-V(I)

OCV : Open Circuit Voltage

OER : Oxygen Evolution Reaction

ORR : Oxygen Reduction Reaction

PAC : Pile A Combustible

PCI : Pouvoir Calorifique Inférieur

PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell ou Polymer Electrolyte Fuel Cell

PEMWE : Proton Exchange Membrane Water Electrolyzer ou Polymer Electrolyte Water Electrolyzer

PEX : Plan d'EXpériences

PNE : Puissance Non Entière

QS : Quasi-Statique

RDE : Rotating Disk Electrode

RRDE : Rotating Ring-Disk Electrode

RDS : Rate-Determining Step

RFC : Regenerative ou Reversible Fuel Cell

RH : Relative Humidity

S : Site actif

SIE : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

SO : Solid Oxide

STEP : Station de Transfert d'Energie par Pompage

TLM : Transmission Line Model

VC : Voltammétrie Cyclique

VBL : Voltammétrie à Balayage Linéaire

Symboles	Unité	Désignation
Alphabet latin		
$[X]$	mol/m^3	concentration de l'espèce X
a_i	-	activité de l'espèce i
a_c	cm^2/mg_{cat}	surface spécifique du catalyseur
A	cm^2	aire de l'électrode
b_a	mV/dec	pente de la droite de Tafel
C_{dc}	F ou F/cm^2	capacité de double couche
C_{diff}	F ou F/cm^2	pseudo-capacité de diffusion
C_{H+}	F ou F/cm^2	pseudo-capacité de transport des protons dans la couche active
C_{HF}	F ou F/cm^2	capacité affectée au phénomène Hautes Fréquences
D	m^2/s	coefficient de diffusion
D_{eff}	m^2/s	coefficient de diffusion effectif
E_a	kJ/mol ou J/mol	énergie d'activation
E_m	V	tension mixte
E_{rev}	V	tension théorique réversible
E_{tn}	V	tension thermoneutre
f_c	Hz	fréquence caractéristique
I	A	courant de la cellule
I_0	A	courant d'échange
I_0^{ref}	A	courant d'échange de référence
I_{dc}	A	courant capacitif de double couche
I_{DC}	A	courant continu
I_f	A	courant faradique
I_{lim}	A	courant limite de diffusion
I_n	A	courant équivalent de cross-over d'H_2
j	A/cm^2	densité de courant
j_0	A/cm^2	densité de courant d'échange
j_0^{ref}	$A/cm^2_{réels}$ ou A/cm^2	densité de courant d'échange de référence
j_f	A/cm^2	densité de courant faradique
j_n	A/cm^2	densité de courant équivalente de cross-over d'H_2
k	-	rapport entre la résistance protonique de la couche catalytique et la résistance ionique de la membrane
L_c	mg_{cat}/cm^2	chargement en catalyseur
L_{elec}	H	inductance du circuit de mesure
n_{CPE}	-	paramètre du CPE
p	bar	pression partielle
P	bar ou atm	pression
r	-	facteur de rugosité
R_{act}	Ω	résistance d'activation ou de transfert de charge
R_{BF}	Ω ou $\Omega.cm^2$	résistance basse fréquence sur les spectres d'impédance
R_d	Ω	résistance de diffusion de l'élément de Warburg
R_{DC}	Ω ou $\Omega.cm^2$	dérivée première de la courbe courant-tension
R_{diff}	Ω	résistance de diffusion

R_{deg}	Ω	résistance équivalente de dégradation
R_{H+}	Ω	résistance protonique de la couche active
R_{HF}	Ω	résistance attribuée au phénomène Hautes Fréquences
R_{mem}	Ω	résistance de la membrane
R_{ohm}	Ω ou Ω.cm²	résistance ohmique
t	s	temps
T	K ou °C	température
U	V	tension aux bornes du composant
v_b	mV/s	vitesse de balayage
Z	Ω	impédance du composant

Alphabet grec

α	-	coefficient de transfert de charge
β	-	coefficient de diffusion
β_s	-	facteur de symétrie
δ	µm	épaisseur équivalente des couches de diffusion
δ_{CL}	µm	épaisseur de la couche catalytique
δ_{mem}	µm ou cm	épaisseur de la membrane
ε		porosité de l'électrode
ε_i	-	fraction volumique de ionomère dans la couche active
γ_i	-	ordre de la réaction par rapport à l'espèce i
λ	-	coefficient de sur-stoechiométrie de l'air
λ_m	-	teneur en eau de la membrane
σ	S/cm	conductivité de la membrane
η	V	surtension de l'électrode
η_{act}	V	surtension d'activation
η_{conc}	V	surtension de concentration
η_{diff}	V	surtension de diffusion
η_{ohm}	V	pertes de tension ohmiques
σ	S/cm	conductivité de la membrane
σ_{H^+}	S/cm	conductivité du film ionomère
τ	-	tortuosité de l'électrode
τ_d	s	constante de temps de la diffusion
ν	-	le nombre de fois où l'étape cinétiquement déterminante doit avoir lieu pour que la réaction se déroule une fois en entier
ν_i	-	coefficient stœchiométrique de l'espèce i
θ	-	taux de recouvrement en oxyde de Pt
ω	rad/s	pulsation
ω_T	-	paramètre énergétique de l'isotherme de Temkin

Constantes

n : nombre d'électrons échangés dans la réaction globale (= 2)

F : constante de Faraday (= 96485 C/mol)

R : constante des gaz parfaits (= 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$)

Indices et exposants

* : équivalent

° : dans les conditions standards

a : anodique

c : cathodique

ads : adsorbé

eq : équilibre

mod : modèle

mes : mesure

Ox : oxydant

Red : réducteur

- ***Sauf indication contraire, les A/cm² se réfèrent à la surface géométrique des électrodes.***

- ***Comme cela est communément pratiqué, par abus de langage, les termes hydrogène et oxygène seront employés à la place de dihydrogène et dioxygène respectivement.***

Introduction générale

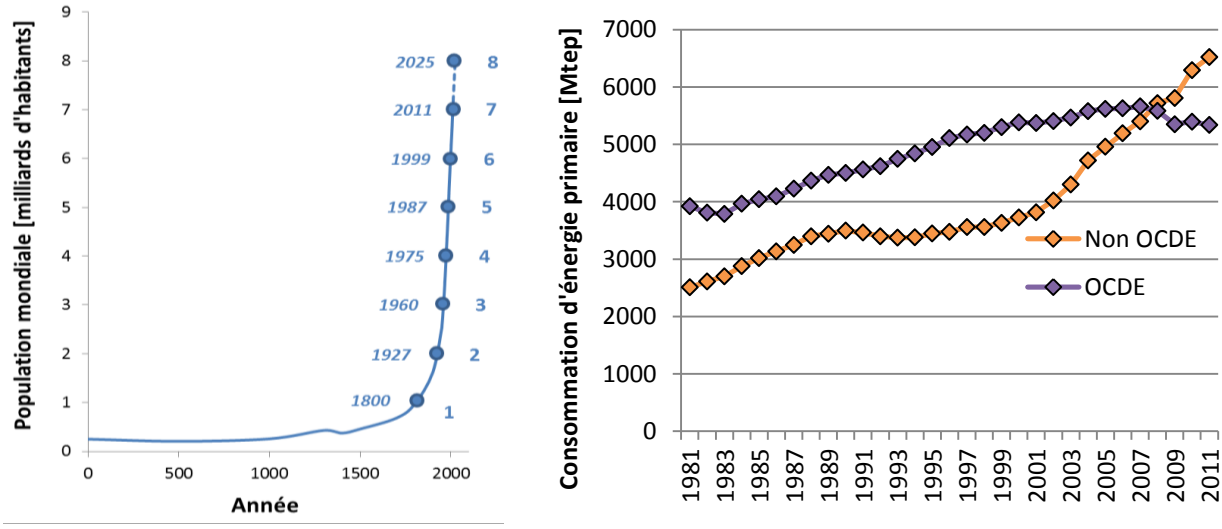
« Le temps du monde fini commence. »

Paul Valéry, *Regards sur le monde actuel*, 1945.

Durant les dernières décennies, il semble que, malgré un accroissement global des connaissances scientifiques, l'humanité ait oublié les principes fondamentaux de la physique : ainsi les ressources de la Terre sont limitées et toute activité humaine entraîne une modification de l'environnement. Cette inconscience peut être expliquée par une capacité finie (elle aussi) de l'homme à se projeter dans le temps et dans l'espace et donc à appréhender les répercussions de ses actions à des milliers de kilomètres de distance ou dans un futur lointain. Cependant les moyens de transport actuels, les nouvelles technologies de communication et d'information, ajoutés aux progrès dans le domaine de la modélisation permettent des états des lieux mondiaux et des projections à moyen et long termes qui sont à la portée de tous. Les rapports des plus récentes études dans les domaines de l'énergie (World Energy Outlook Special Report 2015 [Iea15]) du climat (GIEC 2013 WGI AR5 [Ipc13]) et de l'environnement (Global Environment Outlook 5 [Pro12]) convergent vers une double menace pour notre civilisation : la consommation énergétique mondiale ne cesse de croître alors que les ressources fossiles et fissiles sur lesquelles elle se base de façon prépondérante s'épuisent de manière inéluctable. De plus, leur exploitation entraîne des impacts environnementaux néfastes susceptibles de mettre en péril l'avenir de l'humanité. Le plus célèbre d'entre eux étant le réchauffement climatique, dont les conséquences multiples sur l'anthroposphère s'annoncent dramatiques : montée du niveau de la mer, augmentation de la fréquence et de l'intensité des évènements météorologiques extrêmes, etc. En effet la combustion d'énergies fossiles rejette du CO_2 qui, étant un gaz à effet de serre notoire, contribue de manière importante au réchauffement de l'atmosphère et des océans. Remédier à cette situation implique une mutation profonde et rapide de notre système énergétique. Ces constats ont mis les questions de l'énergie et du climat au cœur des préoccupations actuelles, et l'accord historique signé à Paris en décembre 2015 lors de la COP21 montre une avancée notable dans la prise de conscience collective, citoyenne et politique. Pourtant si l'on peut saluer la prouesse diplomatique et un objectif ambitieux de ne pas franchir le seuil de 1,5 °C, le texte n'est en réalité pas contraignant et n'entrera en vigueur qu'en 2020, nous laissant sur une trajectoire d'environ 3 °C supplémentaires d'ici la fin du siècle… Les moyens financiers et juridiques proposés ne sont pas à la hauteur du défi à relever.

Contexte énergétique et environnemental

La consommation énergétique est en premier lieu nécessaire à la satisfaction des besoins élémentaires de l'Homme (chauffage, éclairage, alimentation, santé, transport), qui actuellement sont loin d'être accessibles à toute la population. L'enjeu énergétique est donc étroitement lié à celui du développement humain. En 1800, la Terre comptait 1 milliard d'habitants : la population mondiale a donc été multipliée par 7 au cours des deux derniers siècles (Figure I.1 (a)). La pression démographique s'accentue : chaque jour la planète doit accueillir environ 200 000 habitants en plus. D'après les projections moyennes des Nations Unies, la population mondiale devrait plafonner à 10 milliards d'habitants en 2100 et s'y stabiliser lorsque tous les pays (notamment les pays africains) auront fini leur transition démographique [Pis11]. Or si la consommation énergétique des pays industrialisés tend à se stabiliser, celle des pays émergents augmente car leur population grandissante aspire naturellement à une amélioration de ses conditions de vie (Figure I.1(b)). La consommation énergétique individuelle moyenne s'élève à environ 1,8 tep/hab. avec une augmentation de 14% entre 2000 et 2009 [Iac12] (Tonne Equivalent Pétrole : 1 tep = 11,6 MWh).



(a) **(b)**

FIGURE I.1 : (A) EVOLUTION DE LA POPULATION MONDIALE DEPUIS DEUX MILLE ANS (B) DYNAMIQUES DE LA CONSOMMATION D'ENERGIE DES PAYS DANS ET HORS OCDE [SHI14]

Cependant, la quantification de l'impact des activités humaines ne peut être limitée aux problématiques énergétique et climatique : il faut élargir la perspective à l'ensemble des contraintes environnementales. L'indicateur le plus parlant en termes de pression humaine sur les ressources naturelles est l'empreinte écologique qui inclut dans son évaluation les effets sur l'eau, les écosystèmes et la biodiversité. Ainsi nous consommerions aujourd'hui l'équivalent de 1,5 fois ce que peut fournir de manière durable la planète, toutes ressources confondues, chaque année : bienvenue dans l'anthropocène ! L'influence de l'être humain sur l'équilibre planétaire a atteint une ampleur telle qu'elle est comparable à une force géologique à part entière…

La classification des ressources en renouvelables/non renouvelables se réfère implicitement à l'échelle de la vie humaine. La Figure I.2 illustre cette limite pour les différentes catégories de ressources naturelles : les ressources fossiles sont bien loin de notre échelle de temps, tout comme les ressources minières.

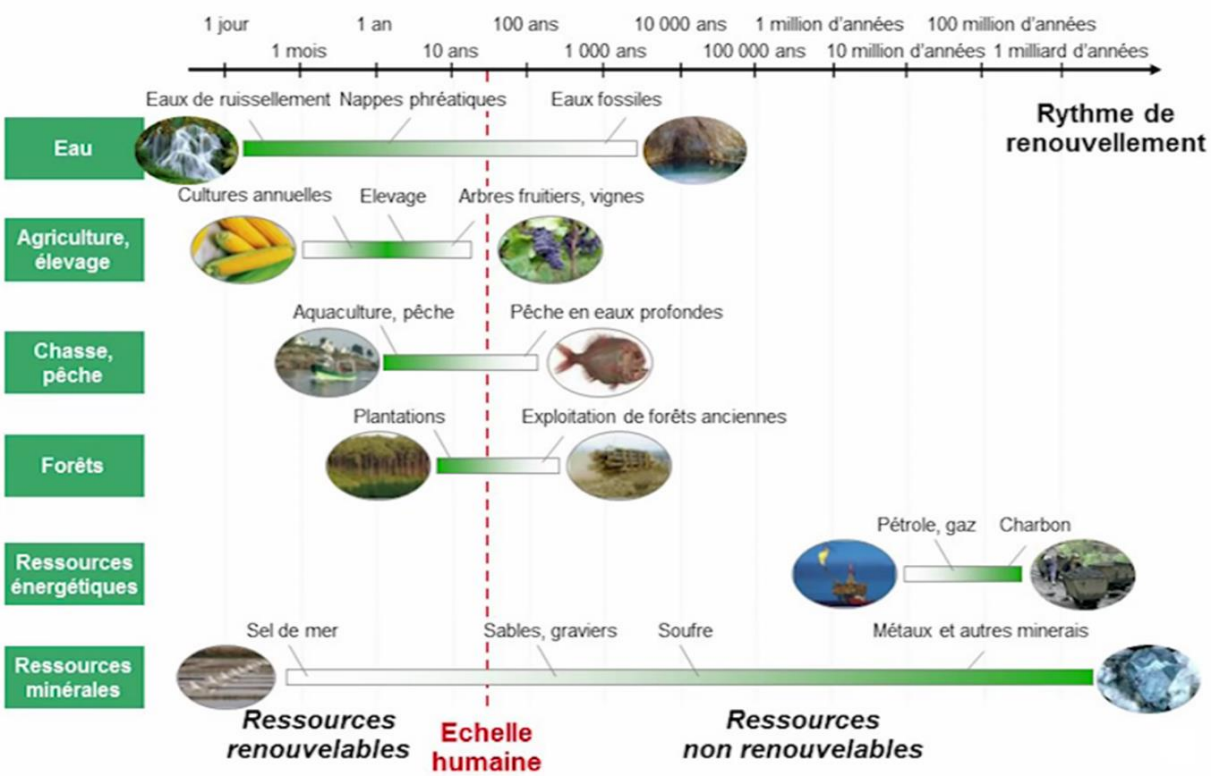


FIGURE I.2 : RYTHME DE RENOUVELLEMENT DES RESSOURCES NATURELLES [BIH14]

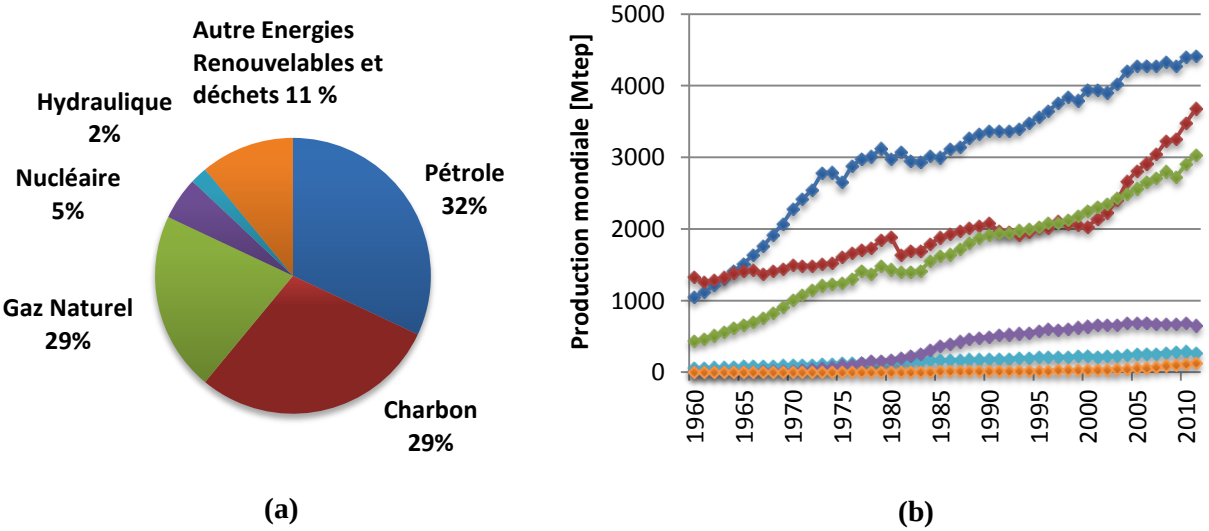
Ainsi ce n'est pas seulement une pénurie des ressources géologiques qui est à craindre, mais de l'ensemble des ressources non renouvelables et certaines renouvelables (les poissons par exemple). Sans parler de celles qui ne sont pas épuisées mais polluées. C'est une des conséquences du système globalisé que nous avons construit dans lequel les sphères industrielles et financières sont étroitement imbriquées. La mondialisation des échanges s'est accompagnée d'une mondialisation de la dégradation de l'environnement (les continents de débris plastiques dans les océans et en mer Méditerranée en sont un parfait exemple). Nous vivons dans un système de plus en plus complexe, interconnecté et interdépendant fonctionnant en flux tendus. Quelles sont ses capacités à faire face à des perturbations extérieures majeures telles que des catastrophes naturelles ? En d'autres termes quelle est la résilience d'un tel système face aux bouleversements économiques et sociétaux que pourrait déclencher le réchauffement climatique combiné à une raréfaction généralisée des ressources ?

Pour limiter la hausse de la température moyenne terrestre à 2°C en 2100, il faudrait stabiliser la concentration des gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère à 450 ppm CO_2-eq, c'est-à-dire diviser par deux les émissions mondiales de GES d'ici 2050 selon l'Agence Internationale de l'Energie (AIE). La France s'est fixée un objectif de division par 4 de ses émissions de GES à l'horizon 2050 par rapport à leur niveau de 1990. La teneur en CO_2 dans l'atmosphère a augmenté de 40% depuis l'ère préindustrielle, et c'est le GES qui contribue le plus au forçage radiatif positif. En cause indiscutablement l'utilisation intensive des combustibles fossiles, et secondairement la production de ciment, la déforestation et l'urbanisation. Le facteur humain sur le dérèglement climatique ne se limite pas aux émissions de CO_2 : d'autres GES (CH_4, NO_2, chlorofluorocarbures, ozone), des particules et des aérosols sont également émis avec des durées de vie et des impacts variables. Chaque année les puits naturels de carbone – les océans, la végétation et les sols - absorbent seulement la moitié des

émissions anthropiques de CO_2. Cela entraîne d'une part l'acidification des océans, et d'autre part l'accroissement de la concentration de CO_2 atmosphérique car les émissions restantes persistent et s'accumulent. La spécificité du CO_2 est d'avoir des effets sur le très long terme : son temps de séjour dans l'atmosphère est de l'ordre du siècle et le cycle du carbone agit à l'échelle des millénaires… De ce point découle une difficulté majeure de lutte contre le réchauffement due à la grande inertie de la machine climatique. Les résultats timides obtenus dans la première phase du protocole de Kyoto sont balayés par l'explosion des émissions des pays émergents comme la Chine (premier émetteur de GES) et l'Inde. Malgré cela, plusieurs pistes peuvent être envisagées pour mitiger les changements climatiques : les techniques de captage et séquestration du CO_2 (CSC ou CCS Carbon Capture and Storage) en sont une. Elles consistent à extraire le CO_2 des effluents gazeux des procédés fortement émetteurs et à le stocker géologiquement (dans des aquifères salins ou des gisements d'hydrocarbures épuisés). Le CO_2 peut également être valorisé (concept de CCU Carbon Capture and Utilization) : comme matière première dans l'industrie chimique (réfrigérant, gazéifiant pour les boissons), pour la récupération assistée des hydrocarbures, pour produire des biocarburants de synthèse à partir de micro-algues, ou encore pour être combiné avec de l'hydrogène afin d'obtenir du méthane facilement utilisable par les consommateurs. La valorisation ne sera par contre qu'un stockage temporaire et le marché est pour l'instant très réduit en regard des émissions.

Des énergies fossiles largement dominantes

La consommation mondiale d'énergie primaire a plus que doublé durant les 30 dernières années pour atteindre 13 Gtep en 2011. A l'horizon 2050, les projections type « business as usual » prédisent un quasi doublement de cette consommation qui devrait atteindre 20 à 25 Gtep. Le bouquet énergétique mondial primaire est composé à 82% par les combustibles fossiles (pétrole, gaz, charbon), à 13% par les énergies renouvelables (dont l'hydraulique) et 5% par le nucléaire (Figure I.3 (a)). Le peak oil, signalant le déclin de la production de pétrole brut, est-il déjà passé ou encore à venir ? Peu importe en réalité car les ressources sont finies et donc la production mondiale ne peut croître indéfiniment. De plus, les nouveaux gisements sont rares, plus petits et plus complexes à exploiter. A consommation stable, les réserves mondiales prouvées conventionnelles donnent 35 années de pétrole, 60 ans de gaz et 136 ans de charbon [Iac12].



(a) **(b)**

FIGURE I.3 : (A) MIX ENERGETIQUE PRIMAIRE MONDIAL EN 2011 [INT13]
(B) COMPETITION DES ENERGIES PRIMAIRES DURANT LES 50 DERNIERES ANNEES [SHI14]

Le charbon, autrefois qualifié d'énergie du passé, est en train de devenir celle du XXIème siècle, avec le développement d'une nouvelle génération de centrales ultra-supercritiques (USC). Il présente le double avantage de réserves importantes et mieux réparties sur la planète que le pétrole et le gaz, et connaît donc un regain d'intérêt important depuis 10 ans (Figure I.3 (b)). C'est une mauvaise nouvelle pour le climat puisque c'est celui qui émet le plus de CO_2 lors de sa combustion. La Chine à elle seule consomme 49% du charbon mondial.

Les réserves de pétrole et de gaz conventionnels sont très concentrées et créent une forte dépendance entre les pays consommateurs et les pays producteurs. Les pays du golfe arabo-persique détiennent la moitié des réserves prouvées de pétrole, or cette zone géographique est instable et régulièrement le théâtre de conflits armés, ce qui fragilise la sécurité d'approvisionnement. Les routes maritimes empruntées pour le transit des barils, comme le détroit d'Ormuz, sont également des points stratégiques à haut risque.

Le mix énergétique français est une exception puisqu'il repose majoritairement sur le nucléaire. Cependant les importations d'hydrocarbures coûtent cher à la France : en 2012, sa facture énergétique s'est élevée à 67,8 Milliards d'euro [Com14]. En effet elle importe l'intégralité de son gaz naturel (98%) ; on comprend bien tout l'enjeu derrière l'exploitation potentielle des fameux gaz de schistes !

L'épuisement programmé des ressources fossiles amènent les pétroliers à exploiter les hydrocarbures non conventionnels : huiles lourdes, sables bitumeux, schistes bitumeux et donc gaz de schistes. Néanmoins leur extraction avec des normes acceptables de pollution et de risques environnementaux semble impossible pour le moment et fait débat. Si le cours du baril de pétrole augmente, elles pourraient malgré cela devenir rentables et se développer davantage, c'est déjà le cas au Canada et aux Etats-Unis par exemple. Les progrès technologiques récents permettent également d'accéder à des gisements en milieu sous-marin profond (deep offshore) au-delà de 3000 m. Ces ressources posent des problèmes de qualité et d'accessibilité et ont de faible retour sur investissement énergétique, car la quantité d'énergie pour les extraire devient très importante.



FIGURE I.4 : DEPENDANCE DE LA SOCIETE CONTEMPORAINE AU PETROLE [GOR16]

Les énergies fossiles présentent des qualités indéniables qui font leur succès : elles ont de fortes énergies massiques et volumiques et sont aisément transportables et stockables grâce à leur état souvent solide ou liquide dans les conditions ambiantes. De fait, elles cumulent les fonctions de source d'énergie et de vecteur de stock : en 2011, elles comptaient pour 82% des sources d'énergie primaire, mais aussi 66% de l'énergie finale (celle qui est commercialisée), tandis que l'électricité ne représente que 21%, les 13% restants correspondent aux biocarburants et à la chaleur issue de la géothermie ou du solaire [Int13]. Cette analyse montre que pour évoluer vers des filières énergétiques sobres en

carbone, il faut à la fois s'orienter vers des sources primaires non émettrices de GES et développer d'autres vecteurs énergétiques.

La question du nucléaire

Le parc nucléaire français est le deuxième au monde après les Etats-Unis et assure 76% de la production d'électricité nationale. C'est une technologie qui émet peu de GES, assure une certaine indépendance énergétique et permet d'exporter de l'électricité vers les pays voisins (Suisse, Italie, Belgique). Toutefois les ressources (minérales) en uranium ne sont pas inépuisables et l'accident de Fukushima en mars 2011 a rappelé au monde entier les risques incommensurables pris par tous pour le fonctionnement des centrales nucléaires. Quatre points sont problématiques concernant cette industrie :

- le stockage à long terme des déchets les plus radioactifs
- le rendement de conversion : 30% seulement pour les centrales françaises actuelles
- le risque d'un accident majeur ayant des conséquences catastrophiques sur les populations et l'environnement à court et très long terme
- le coût du démantèlement des installations périmées.

Vers des énergies renouvelables et des vecteurs adaptés

Le précédent état des lieux montre tout l'intérêt du développement des énergies renouvelables (EnR) dans le nouveau mix énergétique. Les EnR comprennent les énergies solaire, éolienne, hydraulique, marine, géothermique, la biomasse et l'énergie tirée de certains déchets. Le soleil a un rôle clé puisqu'il est à l'origine de presque toutes les sources d'énergies, y compris les énergies fossiles. Les hydrocarbures ne sont autres que de la matière organique accumulée, enfouie en profondeur et transformée par des processus naturels nécessitant plusieurs millions d'années. Ce sont in fine des stocks d'énergie solaire à l'échelle des temps géologiques. En outre, le vent est provoqué par les gradients de température dans l'atmosphère et forme la houle à la surface des océans ; les cycles hydrologiques sont alimentés par l'évaporation de l'eau ; la biomasse résulte de la photosynthèse. Les exceptions étant la géothermie qui est issue de la chaleur interne dégagée par le noyau terrestre, les marées engendrées par la lune et le nucléaire basé sur la fission de l'uranium.

Au regard des énergies fossiles, les EnR possèdent des avantages substantiels : elles sont réparties sur l'ensemble de la planète, elles sont diversifiées, leur impact environnemental est réduit (localement et globalement), leurs coûts d'exploitation sont faibles (au moins pour le PV et l'éolien), et elles sont modulaires. Les bénéfices pressentis sont multiples :

- stratégiques : sécurisation de l'approvisionnement, augmentation de l'indépendance énergétique des états
- économiques : développement de l'économie locale par la création d'emplois durables
- sociaux : fourniture d'énergie à un prix abordable pour les populations n'ayant pas accès à l'électricité et dont le raccordement à un réseau serait trop coûteux
- territoriaux : la gamme des équipements de production est très large, elle s'étend de la production centralisée comme on la connaît aujourd'hui (une tranche nucléaire ≈ 1 GW) jusqu'à la production individuelle en site isolé (1 kW), en passant par des installations régionales ou communales.

Dans l'éventail des sources d'énergies renouvelables, quatre filières combinent fort potentiel et maturité technico-économique : le solaire photovoltaïque, l'éolien (terrestre et maritime), l'hydraulique et la biomasse. L'électricité est donc la forme primaire exploitable majoritaire de ces sources. Si la biomasse est une énergie de stock aux propriétés comparables aux combustibles fossiles, les autres sont des énergies de flux : intermittentes et aléatoires (phases jour/nuit, conditions météorologiques).

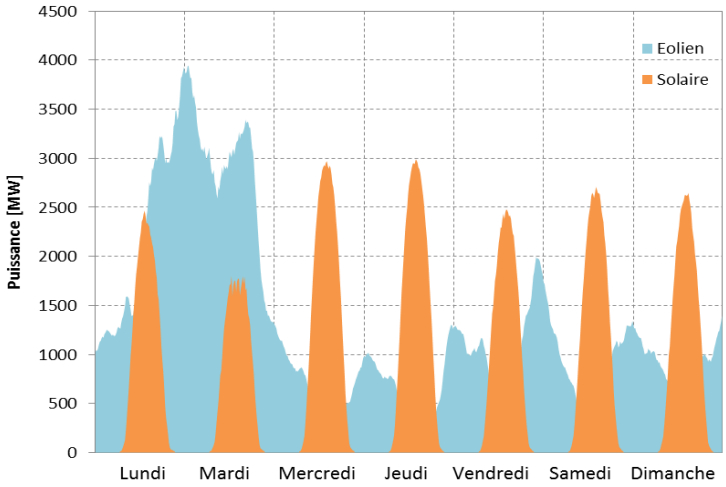


FIGURE I.5 : PROFILS DE PRODUCTION TYPIQUES EOLIEN ET PHOTOVOLTAÏQUE SUR UNE SEMAINE [RTE16]

Limitations du développement des EnR

Un changement de paradigme est donc nécessaire dans la gestion de l'énergie. Il faut exploiter au maximum ces gisements renouvelables lorsqu'ils sont disponibles, contrairement aux centrales thermiques classiques ou aux carburants fossiles : ce n'est plus la consommation qui impose mais la production qui dicte. Il faut donc stocker et/ou mutualiser l'électricité pour exploiter de manière rationnelle et optimisée ces nouvelles sources et garantir l'équilibre consommation-production. Toutefois, l'électricité est très difficile à stocker massivement. Cette problématique devient d'autant plus critique que c'est un vecteur de plus en plus utilisé dans de nombreux domaines et applications.

Le caractère dispersé des énergies renouvelables entraîne une décentralisation de la production et l'installation de parcs de tailles très variables sur le réseau électrique (Figure I.6). Ceux-ci ne participent pas à la gestion de la charge et le taux de pénétration limite de ces sources chaotiques sur les grands réseaux électriques est mal connu à ce jour. Malgré tout, le comportement imprévisible des EnR peut être nuancé par le foisonnement, c'est-à-dire de nombreuses installations réparties dans des endroits avec des conditions climatiques différentes. Le réseau électrique actuel n'est donc pas dimensionné et adapté à l'intégration rapide et importante des EnR. Il est nécessaire à la fois d'adapter les infrastructures de transport et de distribution de l'électricité et de revoir leur gestion. L'émergence des réseaux intelligents (smart-grids) répond à ce problème en intégrant des dispositifs de stockage de l'énergie sur le réseau et une meilleure coordination entre une offre erratique et une demande fluctuante (Figure I.6 (b)). Cela passe notamment par une plus grande maîtrise de la consommation via la programmation des charges, leur délestage ou l'effacement. Les éléments de stockage, quant à eux, ajoutent des degrés de libertés supplémentaires sur le réseau et améliorent sa

fiabilité. Ils rendent des services tels que l'écrêtage des pointes, le soutien en tension, la stabilisation de la fréquence [Rig14]. Dans le futur, une économie propre à l'activité de stockage pourrait se développer avec l'apparition d'opérateurs de stockage à moyenne et grande échelle.

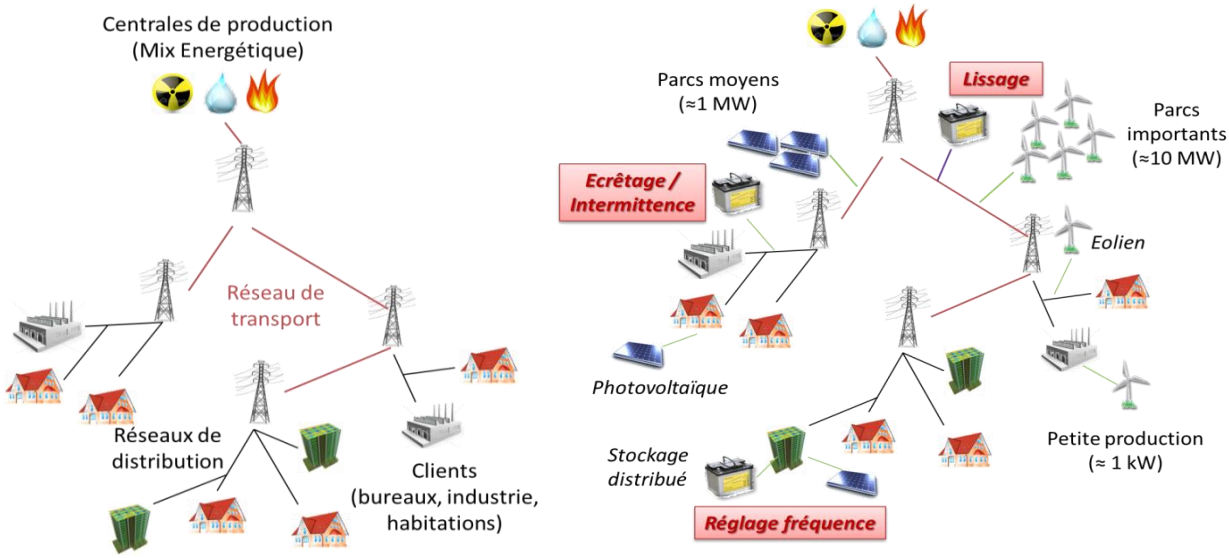


FIGURE I.6 : EVOLUTION DU RESEAU ELECTRIQUE (A) JUSQU'EN 2000 (B) AUJOURD'HUI, EN ROUGE QUELQUES EXEMPLES DE SERVICES RENDUS PAR LE STOCKAGE [RIG14]

Les solutions de stockage de l'électricité en stationnaire

Le stockage de l'énergie était l'une des sept ambitions pour la France proposée par la Commission Innovation 2030 en 2013. Comme exposé précédemment, le stockage de l'électricité est un enjeu crucial dans un contexte combinant un fort développement des EnR comme source primaire d'énergie, et une forte augmentation de l'utilisation de l'électricité comme forme finale d'énergie. L'électricité peut être stockée sous forme thermique, mais nous nous limiterons ici au stockage électrique. Le stockage direct de l'énergie électrique n'est pas possible, elle doit être transformée [Cea12]. Deux catégories de stockage existent :

- le stockage sous forme mécanique : stockage hydraulique via des stations de transfert par pompage (STEP), stockages par air comprimé (Compressed Air Energy Storage CAES), volants d'inertie
- le stockage sous forme électrochimique : batteries conventionnelles, batteries Li-ion, batteries « Redox-flow », batteries Sodium et stockage sous forme d'hydrogène.

Actuellement le seul mode de stockage à grande échelle à la fois mature et compétitif, les STEP couvrent 99 % des capacités mondiales installées. A ce jour, l'évolution du marché semble s'orienter vers les CAES et les batteries [Ifp13a]. Les systèmes électrochimiques réversibles affichent des rendements élevés, sont flexibles et réactifs, mais leurs coûts restent élevés et leurs durées de vie limitées (Figure I.7). De plus, ils peuvent poser des problèmes de sécurité (notamment les batteries Li-ion et NaS) et contenir des composés toxiques et polluants.

Le stockage de l'électricité via l'hydrogène, encore à l'étude, devrait se développer pour des durées dépassant une douzaine d'heures, en complément des technologies de stockage de courtes et moyennes durées (stockage électrochimique et STEP). Dans une étude prospective récente et sous l'hypothèse d'un mix électrique 100 % renouvelable, l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) a estimé à 17 gigawatts le besoin en capacité de stockage inter-saisonnier en France métropolitaine [Ade15].

	Puissance (MW)	Capacité (MWh)	Temps de décharge (en heures)	Temps de réaction	Efficacité (%)	Nombre de cycles	Durée de vie (en années)	CAPEX €/kWh
STEP	30 - 2 000	1 000 à 20 000	6 - 24	< 10 mn	70 à 85	13 000 et +	> 40	50 à 150
CAES	10 - 300	120 à 1 800	5 - 24	< 10 mn	50 - 70	13 000 et +	> 35	50 à 150
Batteries NaS	1 - 50	< 200	6 - 7	< 1 sec	75 - 85	< 4 500	15	200 à 550
Batteries Li-ion avancées	1 - 50	< 100	0,2 - 4	< 1 sec	85 - 95	10 000 ?		500 à 1 500
Batteries à flux Vanadium	0,2 - 5	< 200	Quelques secondes à 5h	< 1 sec	70 - 80	14 000 ?	10 à 20	100 à 500
Hydrogène	10 - 1 000	10 à 10 000 ?	Quelques heures	< 1 sec	40 ?	?	25	< 1 000 ?

Sources : AIE 2010, ESA 2009, EPRI 2010, Visiongain 2012 et analyses IFPEN

FIGURE I.7 : SYNTHESE DES PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES TECHNOLOGIES DE STOCKAGE MASSIF D'ELECTRICITE [IFP13A]

L'hydrogène – énergie : un vecteur prometteur

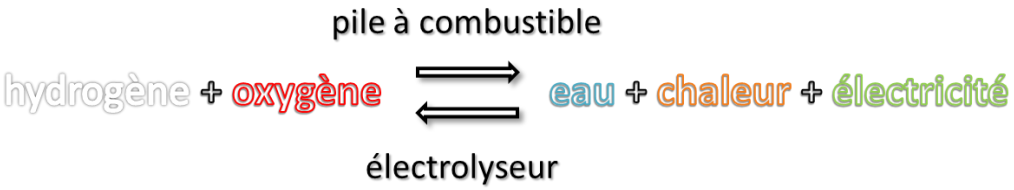
« The two most common elements in the universe are hydrogen and stupidity. »

Harlan Ellison, 1960s.

L'hydrogène est l'élément chimique le plus léger et le plus abondant sur Terre ; sa structure atomique est la plus simple : son noyau se compose d'un unique proton et son atome ne compte qu'un électron. Cependant il se trouve toujours combiné à d'autres éléments : par exemple avec l'oxygène dans l'eau ou le carbone dans les hydrocarbures. Bien qu'omniprésent, l'hydrogène moléculaire n'est donc pas directement disponible comme source d'énergie, du moins c'est ce que l'on pensait jusqu'à récemment. En effet de nombreuses zones d'émanations naturelles d'hydrogène gazeux ont été mises en évidence dans les océans et sur les continents [Ifp13b]. Dès les années 70, des émissions ont été découvertes au fond des mers le long des dorsales médio-océaniques [Mos13]. A terre ces gisements se situent dans deux types de formations géologiques : les grands massifs de péridotites (affleurement des roches du manteau terrestre) par exemple à Oman, en Nouvelle Calédonie, en Turquie ; et les cratons (domaines anciens et stables des continents) présents en Russie, aux Etats-Unis, au Canada entre autres. L'IFPEN y voit une potentielle nouvelle source d'énergie propre ; reste à évaluer l'intérêt technico-économique de l'exploitation d'une telle géo-ressource et son caractère renouvelable.

Le dihydrogène est une petite molécule pleine d'énergie, il présente la plus haute densité énergétique par kilogramme comparé à d'autres combustibles en particulier le gaz naturel : 120 MJ/kg (33 kWh/kg) à comparer aux 55 MJ/kg du CH_4. De plus, il n'est ni polluant, ni toxique et sa combustion ne rejette que de l'eau. Toutes ces qualités en font un vecteur énergétique particulièrement intéressant.

Le couple d'énergies secondaires « électricité – hydrogène » associé à des sources d'électricité renouvelables semble donc à-même d'assurer la fonction, jusque-là monopolisée par les hydrocarbures fossiles, de sources et vecteurs d'énergie, avec un impact environnemental réduit. L'hydrogène et l'électricité ont des propriétés complémentaires : tandis que l'électricité est un vecteur de flux, l'hydrogène est un vecteur de stock. De plus, ils sont tous deux polyvalents du point de vue de leur mode de production et de leur usage final (transports, applications stationnaire, usages non énergétiques). Ils sont interchangeables et le passage de l'un à l'autre se fait par la réaction réversible suivante :



Les conversions électrochimiques dans les piles à combustible et électrolyseurs atteignent des rendements électriques élevés et n'émettent pas de polluants.

D'autre part le marché mondial de l'H_2 s'élève à 70 millions de tonnes/an, produits à 96 % à partir d'énergies fossiles pour les industries chimiques et pétrochimiques. Le procédé majoritaire de production est le vaporeformage du gaz naturel qui est très énergivore et fortement émetteur de CO_2 (900 °C/ 30 bars, plusieurs étapes de purification). L'électricité, quant à elle, est majoritairement produite avec des systèmes thermodynamiques à rendements moyens (< 40 %). En plus d'être nécessaire à une pénétration importante des EnR dans le paysage énergétique, la synergie entre les EnR, l'électricité et l'hydrogène permet de décarboner et d'augmenter l'efficacité de leur production respective. Enfin l'électrolyse de l'eau qui représente à peine 4% de la production mondiale actuelle d'H_2, a l'avantage de produire de l'hydrogène de pureté élevée. D'autres voies sont également envisagées pour améliorer le rendement et diminuer les rejets de CO_2 de la production d'H_2 : le reformage de biogaz, les cycles thermochimiques (iode/soufre) entre autres.

L'idée d'une économie hydrogène date des années 60-70 [Bar13]. Aujourd'hui l'hydrogène commence à sortir de la confidentialité et à faire son entrée dans les projets politiques dans le contexte de la fameuse transition énergétique. La France accuse un certain retard dans le développement de cette filière, et l'ADEME ne prévoit le stockage de l'électricité sous forme d'hydrogène que vers 2030 [Ade16].

Un nouveau paysage énergétique

La première étape de sortie de crise consiste à réduire drastiquement notre consommation d'énergie que l'on peut qualifier, à ce jour, d'astronomique, et viser un système énergétique sobre. Deuxièmement l'efficacité énergétique dans les secteurs de l'industrie, du bâtiment, et des transports doit être augmentée. C'est une des mesures proposées par l'AIE pour lutter contre le réchauffement climatique [Iea15]. Elle s'accompagnerait d'une suppression des subventions à la consommation d'énergies fossiles qui permettrait d'augmenter les investissements dans les technologies d'énergies renouvelables et probablement de lever certains verrous économiques. En effet, si l'on cesse de soutenir les énergies fossiles et que l'on internalise les coûts des dommages environnementaux qu'elles causent, elles deviendront très probablement beaucoup moins rentables. Enfin il faut

relocaliser la production d'énergie et diversifier les sources primaires aussi bien que les vecteurs énergétiques. Le mix et l'interconnexion des vecteurs énergétiques permettront une plus grande flexibilité et adaptabilité du système énergétique dans sa globalité (Figure I.8). Ce principe se trouve très bien illustré par le power-to-gas qui consiste à utiliser le réseau de distribution de gaz naturel existant pour stocker la surproduction des EnR (électricité fatale) par la production d'hydrogène électrolytique. L'hydrogène peut être combiné à du CO_2 via la méthanation pour produire du méthane de synthèse (Figure I.8). Une possibilité qui n'est pas représentée consiste à injecter l'hydrogène directement dans les réseaux existants de gaz naturel, avec une teneur maximale comprise entre 10 et 20 %, sans modification des infrastructures. Ce mélange, l'Hythane, peut, entre autres, être utilisé comme carburant pour les véhicules. Si on peut se poser la question du rendement final de ces transformations en cascade, il faut garder à l'esprit que cette électricité excédentaire serait sinon perdue.

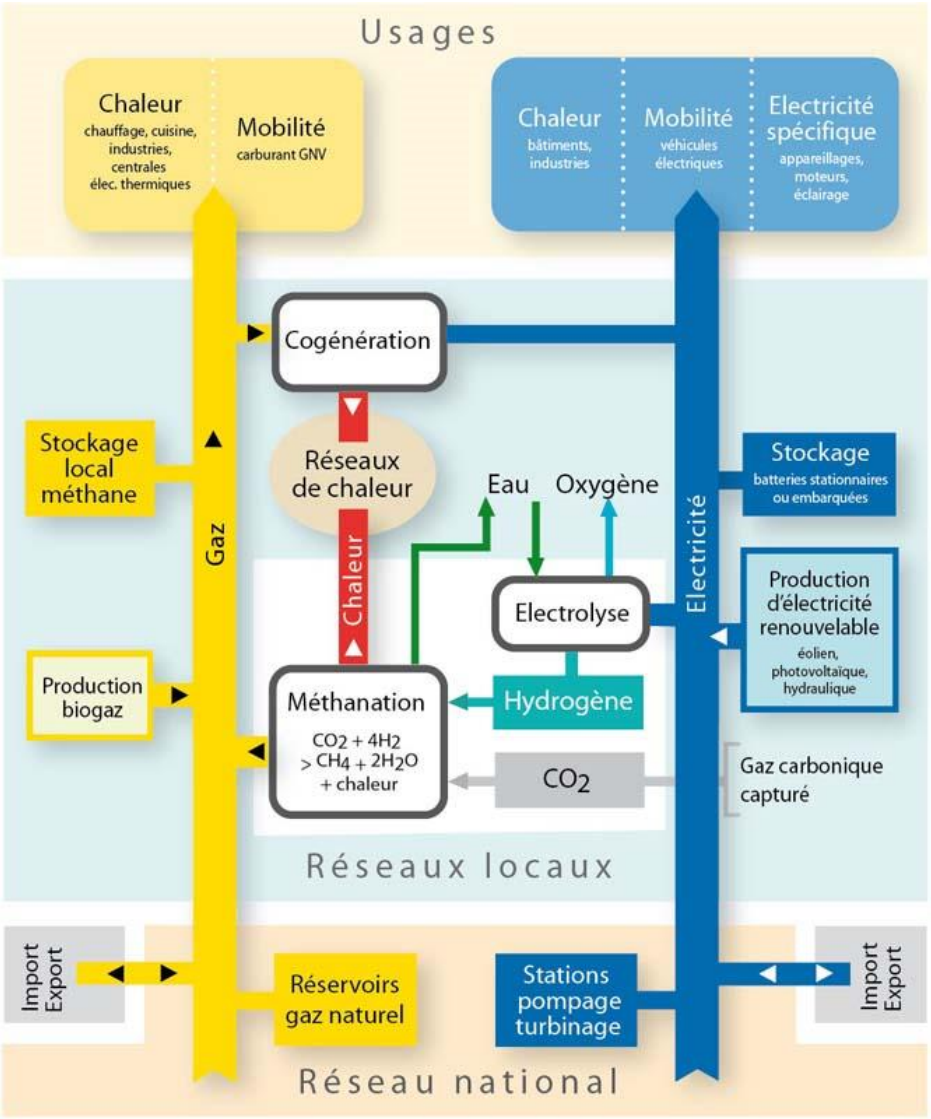


FIGURE I.8 : COMPLEMENTARITE ET ECHANGES POSSIBLES ENTRE RESEAUX [NEG11]

Ce schéma illustre comment l'hydrogène peut apporter de la souplesse entre les deux vecteurs principaux que sont le gaz naturel et l'électricité et contribuer à équilibrer les stocks. La gestion de ces réseaux doit être optimisée pour minimiser les transports (pertes en ligne, fuites de gaz), les transformations d'un vecteur à un autre (pertes de conversion) et les temps de stockage (autodécharge et fuites).

L'hydrogène, en tant que vecteur de stock, peut trouver sa pertinence à l'échelle locale, pour la mise en adéquation entre les besoins des habitants et les ressource énergétiques renouvelables de leur territoire, dans une logique d'impact environnemental minimal.

Positionnement de l'étude et démarche

Différentes technologies de piles à combustible (PAC) et électrolyseurs (ELYZ) existent. Elles se distinguent par le combustible utilisé, le type d'électrolyte (solide ou liquide), la nature des ions échangés et la température de fonctionnement. Parmi celles-ci, trois sont candidates pour assurer la conversion réversible entre hydrogène et électricité : la technologie alcaline (A), celle à membranes polymères échangeuses de protons (PEM) et celle à oxydes solides (SO). Les composants de technologie alcaline utilisent généralement un électrolyte liquide (solution d'hydroxyde de potassium) permettant l'échange d'ions OH^- et fonctionnent entre 50 et 200 °C. L'électrolyse alcaline représente actuellement la quasi-totalité des installations de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau à travers le monde (citons par exemple le fabricant canadien Hydrogenics [Hyd16]). Les composants SO sont opérés à hautes températures (entre 600 et 1000 °C) et renferment un électrolyte solide constitué d'une céramique conductrice anionique qui permet le transport des ions O^{2-} de la cathode vers l'anode. L'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température (EVHT) est envisagée pour valoriser la chaleur dégagée par les réacteurs des centrales nucléaires. Ainsi une partie de l'énergie nécessaire pour décomposer la molécule d'eau est apportée sous forme thermique plutôt qu'électrique. Bien que promettant des rendements élevés, cette technologie n'est encore qu'au stade de recherche ou de démonstrateurs (Bloomenergy commercialise des systèmes SOFC aux Etats-Unis [Blo16]).

Nos travaux se concentrent sur les composants PEM basse température (< 90 °C), une des technologies les plus mûres et proches de l'industrialisation, à court et moyen terme, aussi bien pour les piles à combustible que pour les électrolyseurs. De plus, cette famille de composants a l'avantage d'avoir des temps de réponse très rapides aux variations de charge, ce qui est favorable à un couplage avec des sources d'énergies renouvelables.

Les recherches du LAPLACE sur l'association source d'énergie renouvelable et vecteur hydrogène ont débuté en 2004 avec la thèse de S. Rabih traitant de la modélisation du couplage d'un système réversible hydrogène - électricité avec des générateurs photovoltaïques [Rab08]. A cette occasion, les recherches jusqu'ici consacrées aux piles à combustible PEM (PEMFC) ont été étendues aux électrolyseurs PEM (PEMWE). Cette thématique a été poursuivie et s'est concrétisée avec la thèse de F. Gailly sur l'« Alimentation électrique d'un site isolé à partir d'un générateur photovoltaïque associé à un tandem électrolyseur/pile à combustible » dans le cadre du projet ANR PEPITE [Gai11]. Il s'agissait de concevoir l'architecture électrique et d'étudier la gestion énergétique du système. Dans son Habilitation Diriger des Recherches (HDR), C. Turpin avait postulé pour un modèle générique de pile à combustible réversible PEM [Tur08]. La notion de réversibilité a été abandonnée dans la thèse d'O. Rallières, mais la généricité de l'approche de caractérisation, de modélisation et de paramétrisation a été maintenue, affinée et confirmée [Ral11]. Elle a notamment été appliquée à une

PEMFC alimentée en H_2/air et à un électrolyseur PEM. Enfin, plus récemment la thèse de N. Videau a porté sur des convertisseurs de puissance à haut rendement de conversion pour la mise en œuvre des piles à combustible et électrolyseurs PEM [Vid14]. Le présent manuscrit s'inscrit dans cet historique du laboratoire et constitue la suite directe de la thèse d'O. Rallières [Ral11].

Les verrous principaux à un déploiement à grande échelle des composants PEM restent leur coût élevé, leur durée de vie (surtout pour les PAC) et leur fiabilité. Leurs performances électriques sont dictées par une combinaison complexe de transports de charges et de matière, de cinétique électrochimique et d'équilibre hydrique. Des efforts de recherche importants sont donc nécessaires pour identifier l'origine des pertes dans les composants, ce qui passe par une meilleure compréhension fondamentale des phénomènes physico-chimiques ayant lieu en leur sein et par leur modélisation. Si cela est acquis, il sera plus aisé de pouvoir réduire les coûts d'investissement (par exemple en substituant les métaux nobles nécessaires pour catalyser les réactions électrochimiques), de diagnostiquer des défaillances et de prédire leur vieillissement. Il y a donc également un fort besoin en procédures de tests rapides (voire accélérées) pour la validation et l'évaluation des composants PEM.

Ces travaux de thèse se placent dans l'optique d'intégrer de manière optimale des composants PEM à un système énergétique pour assurer le stockage d'électricité issue de sources d'énergies renouvelables sous forme d'hydrogène. Dans cet objectif, la finalité est de contribuer à une amélioration de la démarche de caractérisation expérimentale au service d'une compréhension plus approfondie du fonctionnement des composants, pour obtenir des modèles de leur comportement en fonction de la fréquence du courant électrique, mais aussi des conditions opératoires qui leur sont appliquées.

Ce mémoire se compose de cinq chapitres.

Le premier chapitre traite des systèmes réversibles H_2-électricité et définit dans un premier temps la notion de « batterie hydrogène » plus en détails. Un état de l'art sur la réversibilité des composants PEM basse température est ensuite proposé : composant unique, composant hybride ou composants séparés ? Une synthèse est faite des tentatives qui ont été effectuées en ce sens jusqu'à présent et des solutions technologiques qui ont été apportées. Puis un inventaire des démonstrateurs et produits commerciaux disponibles est présenté et un bilan est dressé des difficultés inhérentes à de tels systèmes.

Le second chapitre est le cœur de cette thèse autour duquel s'articulent les quatre autres chapitres : la démarche de caractérisation expérimentale et le développement théorique du modèle y sont exposés. Tout d'abord le principe de fonctionnement d'un composant PEM est introduit, et les bases théoriques aussi bien que technologiques qui en découlent sont abordées. Les phénomènes physico-chimiques gouvernant le comportement de ce type de composants (activation, diffusion, ohmique notamment) sont présentés de manière commune mettant en exergue la similarité des deux composants. Les outils de caractérisation expérimentale mis en œuvre sont ensuite décrits : courbe de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique, tracé dynamique des courbes tension-courant, voltammétrie. La troisième partie de ce chapitre est consacrée à l'élaboration des modèles par circuits équivalents électriques fondés sur les lois représentant les phénomènes physiques prépondérants. Au préalable, quelques éléments concernant l'identification de modèles paramétriques et la méthodologie

et la terminologie des plans d'expériences sont donnés. L'approche originale développée dans ces travaux qui consistent à séparer les différents phénomènes physico-chimiques grâce à leur sensibilité aux conditions opératoires en complément de leur répartition fréquentielle est conceptualisée. Elle fait un lointain écho au chapitre « 0 » de l'HDR de C. Turpin intitulé « D'une approche globale et générique des composants électrochimiques de production et de stockage d'électricité » [Tur08]. Enfin les modèles construits par analogie électrique et dépendant des conditions opératoires pour les deux composants sont déclinés pour les régimes quasi-statique (modèle de courbe courant-tension) et dynamique petit signal (modèle d'impédance).

Dans le chapitre 3, l'accent est mis sur le volet expérimental de ces travaux. Deux stations de tests ont été mobilisées pour réaliser les nombreux essais prévus et imprévus de cette thèse. En premier lieu, un banc PAC a été modifié pour permettre un fonctionnement H_2/air qui requiert l'humidification des gaz en entrée ; et un banc ELYZ a été construit. Les réflexions menées autour de la mise en place de ces moyens d'essais sont rapportées et lorsque cela est possible, une description unifiée pour les deux composants est de nouveau adoptée. Trois composants PEM ont finalement été testés : une monocellule PAC et deux monocellules ELYZ de surfaces actives différentes. Les campagnes d'essais menées successivement, les protocoles associés, et les complications rencontrées sont détaillés. Finalement les résultats obtenus sont exposés, commentés et recensés et une première observation des tendances est effectuée.

Les chapitres 4 et 5 sont dédiés à l'exploitation et l'analyse des données expérimentales recueillies, via la méthodologie de paramétrisation et les modèles mis au point au chapitre 2. Le chapitre 4 concerne la pile à combustible, le chapitre 5, l'électrolyseur.

Au chapitre 4, un plan factoriel complet de quatre facteurs à deux niveaux a été mené sur la monocellule PAC pour étudier l'influence de la température, la pression, le débit et l'humidité relative de l'air. Ces essais ont abouti à 16 courbes de polarisation qui permettent de paramétrer un modèle quasi-statique dépendant des conditions opératoires. Les lois de variations des paramètres identifiés en fonction des conditions opératoires sont ensuite utilisées pour prédire des courbes de polarisation n'appartenant pas aux 16 courbes initiales. Dans un second temps, un plan factoriel de deux facteurs à deux niveaux, focalisé sur l'impact de la température et de la pression, a été réalisé avec des mesures d'impédance en complément des courbes de polarisation. La confrontation de ces deux types de caractérisation nous a amenés à modifier nos modèles en prenant en compte des phénomènes supplémentaires (potentiel mixte pour la courbe de polarisation et impédance de canal pour les spectres d'impédance) afin de maintenir la cohérence entre les deux approches.

Le dernier chapitre débute par une étude bibliographique sur la modélisation des électrolyseurs PEM qui est un axe de recherche beaucoup plus récent que pour les PEMFC. Seuls les impacts de la température et de la pression ont été étudiés sur les cellules électrolyseur, et des plans factoriels complets de deux facteurs à trois niveaux ont été effectués (9 essais). Un modèle de courbe de polarisation fonction des conditions opératoires est appliqué aux données issues des deux monocellules et les paramètres identifiés sont comparés. Différentes méthodes d'interprétation des données (analyse des effets factoriels, estimations graphiques et identification paramétrique) ont été croisées afin d'augmenter l'indice de confiance accordé aux paramètres obtenus. Pour terminer, une version simple de modèle d'impédance est proposée et paramétrée pour une des deux cellules.

Pour des raisons de confidentialité, certains graphiques ne comportent pas les valeurs numériques des grandeurs représentées.

Chapitre 1

Introduction aux systèmes réversibles H_2/électricité

Sommaire

1.1 La batterie hydrogène 17

1.1.1 Concept de batterie H_2 17

1.1.1.1 Présentation 17

1.1.1.2 Structure 19

1.1.1.3 Applications 23

1.1.2 Et le stockage de l'H_2 ? 29

1.2 Etat de l'art des systèmes réversibles H_2/électricité avec des composants de type PEM 31

1.2.1 Systèmes unifiés 31

1.2.1.1 Historique et premières applications des URFC 31

1.2.1.2 Deux configurations possibles 34

1.2.1.3 Gaz constants 35

1.2.1.4 Anode et cathode constantes 37

1.2.2 Systèmes hybrides 39

1.2.3 Systèmes séparés 42

1.2.3.1 Stations de test en laboratoire 42

1.2.3.2 Situation industrielle et démonstrateurs existants 44

1.2.3.3 Des verrous technologiques mais pas seulement 51

1.3 Conclusion 55

Ce premier chapitre présente le principe de la batterie hydrogène. Après des considérations générales sur la conception, l'utilisation et le développement actuel de ce type d'installations, la seconde partie se focalise sur les systèmes réversibles H_2/électricité intégrant des composants de type PEM. En particulier, nous nous attarderons sur les différentes solutions technologiques qui ont été proposées pour atteindre la réversibilité complète d'un composant PEM unique. Enfin, les projets de batterie H_2 comprenant une PEMFC et un PEMWE sont recensés et décrits, et les principaux obstacles au développement de ces systèmes de stockage sont identifiés.

1.1 La batterie hydrogène

1.1.1 Concept de batterie H_2

1.1.1.1 Présentation

La batterie H_2 est un système réversible hydrogène-électricité comprenant un tandem électrolyseur/pile à combustible (conversion électrochimique) associé à au moins un réservoir d'H_2 et un réservoir d'eau (stockage), ainsi que l'électronique de puissance (conversion électrique) et les auxiliaires fluidiques et électriques nécessaires à leur bon fonctionnement (conversions diverses et variées). D'un point de vue énergétique, elle peut donc être représentée par trois étages de conversion et un étage de stockage comme illustré sur la Figure 1.1.

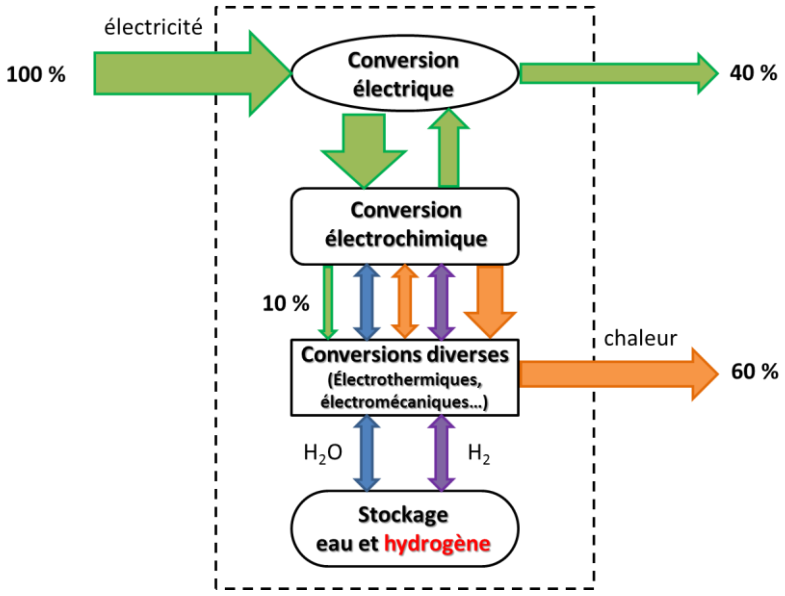


FIGURE 1.1 : REPRESENTATION ENERGETIQUE GENERIQUE D'UNE BATTERIE HYDROGENE

Chaque étage de conversion peut être scindé en deux parties affectées chacune à un mode de fonctionnement de la batterie (stockage ou déstockage) ou fusionné. Dans ce dernier cas, les fonctions pile et électrolyseur peuvent être réalisées au sein d'un unique composant appelé pile réversible unifiée/unitaire (URFC Unitized Regenerative Fuel Cell) ; il en découle un nombre réduit d'équipements périphériques et des gains importants sur la masse, la taille et les coûts du système. Cependant quelle que soit la technologie employée pour les composants (SO Solide Oxide, PEM ou A

Alkaline), les composants unitaires réversibles n'offrent pas à ce jour de performances satisfaisantes pour les deux modes de fonctionnement. Les batteries H_2 actuelles emploient donc généralement deux cœurs électrochimiques : elles sont désignées par le terme DRFC Discrete Regenerative Fuel Cell. De manière générale, la batterie H_2 est désignée en anglais par le terme RFC Regenerative ou Reversible Fuel Cell, on trouve plus rarement le sigle RWE pour Reversible Water Electrolyzer : simple question de point de vue ! Une nuance est parfois employée entre les deux termes : « regenerative » correspond à la batterie complète, tandis que « reversible » ne désigne que le composant. Le point fort de la batterie H_2 en regard des batteries conventionnelles (plomb-acide (Ac/Pb), Li-ion etc.) est le découplage entre l'énergie et la puissance : en effet l'énergie stockée est indépendante de la taille de la batterie, elle ne dépend que du volume des réservoirs qui lui sont adjoints. La puissance du dispositif visé détermine le dimensionnement des composants électrochimiques et de leurs chaînes de conversion respectives. Cette propriété de dissociation de l'énergie et de la puissance se retrouve dans les batteries redox à circulation d'électrolyte (batteries « redox-flow ») ; elles sont constituées de deux réservoirs de réactifs qui interviennent dans une réaction redox réversible opérée par un composant unique. La configuration discrétisée, si elle comprend aussi deux convertisseurs statiques (CVS) distincts, apporte encore plus de flexibilité à la batterie pour ajuster les temps de charge et de décharge à l'application visée. En comparaison, pour une batterie Ac/Pb, la puissance maximale de décharge est 4 à 20 fois plus élevée que la puissance maximale de recharge, ce qui entraîne quasi inévitablement un surdimensionnement de la batterie par rapport à un des deux modes. La Figure 1.2 représente une batterie H_2/O_2 - c'est–à-dire un système où l'oxygène produit par l'électrolyseur est aussi stocké pour alimenter la pile à combustible - avec séparation des deux fonctions à tous les étages de conversion. Cette version permet un découplage maximal des variables de dimensionnement des composants internes et une grande adaptabilité du système.

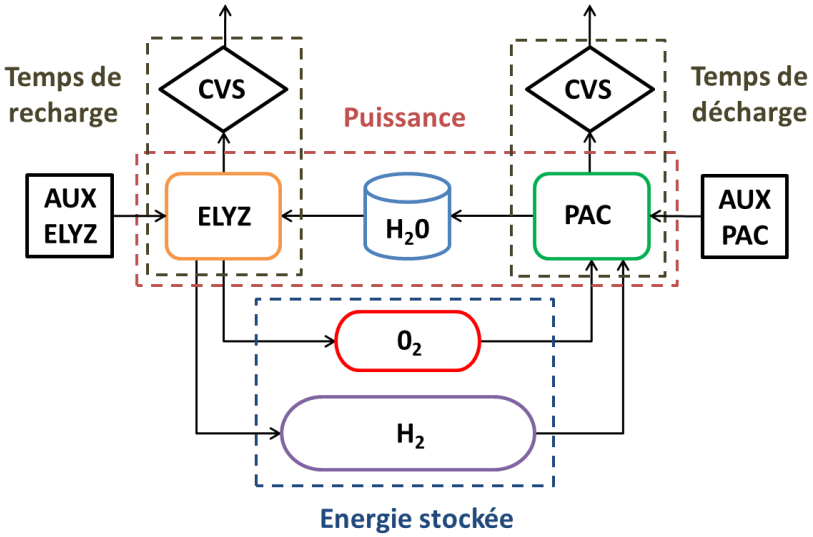


FIGURE 1.2 : SCHEMA D'UNE BATTERIE H_2/O_2 AVEC LE MAXIMUM DE DEGRES DE LIBERTE POSSIBLE

En comparaison des autres systèmes de stockage d'électricité stationnaires, la batterie H_2 possède des qualités notables :

- Elle permet un stockage d'énergie inter-saisonnier qui est actuellement impossible avec les batteries conventionnelles à cause de l'autodécharge, et elle est insensible à la profondeur de décharge.
- Dans sa version unifiée, elle a une forte densité d'énergie massique : en théorie, elle peut atteindre 3700 Wh/kg (en ne prenant en compte que les masses des réactifs et les rendements théoriques des composants) ; en pratique, en y ajoutant la masse des réservoirs et de la pile on peut dépasser les 400 Wh/kg, quand les meilleures batteries Li-ion sont autour de 170 Wh/kg [Bar05].
- Contrairement aux STEP et CAES, son implantation ne requiert pas de site géographique particulier : elle peut être installée en environnement urbain, rural, industriel ou sensible (espaces protégés), à l'intérieur ou à l'extérieur des bâtiments.
- Son empreinte au sol est faible : les solutions existantes de batterie H_2 sont souvent intégrées dans des conteneurs (1.1.1.3) et les installations d'électrolyseurs PEM de l'ordre du MW envisagées dans les années à venir tiennent également dans des containers et sont donc en plus transportables [Sch14].
- Elle ne consomme pas ou très peu d'eau puisque celle-ci est en cycle fermé : la quantité d'eau électrolysée est la même que celle produite par la pile. De faibles quantités peuvent s'échapper si l'O_2 n'est pas stocké ou lors de purges de la pile à combustible, mais l'appoint à apporter reste négligeable.
- Elle n'émet pas de polluants lors de son fonctionnement.

1.1.1.2 Structure

La réalisation d'une batterie H_2 exige d'examiner préalablement un certain nombre d'aspects :

- le nombre de cœurs électrochimiques
- la technologie pour chacun, qui peut être identique ou différente
- le nombre de convertisseurs statiques associés
- l'alimentation de la PAC en air ou O_2
- l'alimentation en eau de l'ELYZ statique ou forcée
- le type de stockage de l'hydrogène, et de l'oxygène le cas échéant
- la mutualisation de certains auxiliaires
- la valorisation des pertes sous forme de chaleur (cogénération).

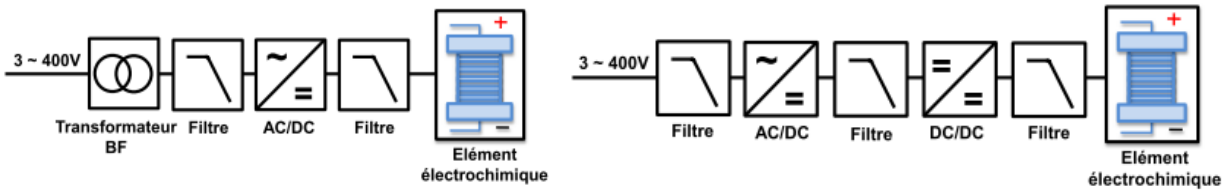
Dans une URFC, un stack unique fonctionne alternativement comme électrolyseur et comme pile à combustible, ce système est beaucoup plus compact qu'un système séparé. Il est donc adapté aux situations où l'encombrement et/ou le poids sont des contraintes fortes. Le mode H_2/O_2 sera naturellement choisi puisqu'il va dans le sens d'un système simplifié : cet aspect sera développé par la suite. Pour les applications dans lesquelles le composant est toujours en fonctionnement dans un mode ou dans l'autre (pas de veille ou d'arrêt du système), la pile unifiée présente l'avantage d'être isotherme et donc évite de maintenir le second composant à température ou de l'éteindre et de le redémarrer, ce qui dans les deux cas consomme de l'énergie et ajoute des dispositifs de chauffage/refroidissement. En effet à chaque commutation, le composant est déjà à sa température nominale ou très proche et on ne consomme pas d'énergie pour passer de la température ambiante à la température opératoire : on gagne donc les inerties thermiques des deux stacks. Des composants

réversibles unifiés font l'objet de recherches pour les trois technologies SOFC, PEMFC et AFC. La technologie SO apparaît intrinsèquement comme la plus appropriée pour la réversibilité puisqu'elle fonctionne uniquement en phase gazeuse et que la cinétique des réactions et les phénomènes diffusifs sont favorisés par la haute température. Du point de vue de l'électrolyse, la haute température est également opportune puisque l'énergie requise par la réaction est apportée sous forme de chaleur et non pas d'électricité. La NASA et le NREL (National Renewable Energy Laboratory) ont effectué des programmes de recherches récents sur les RSOFC [Cab09, Rem10], et cette solution est pressentie comme très prometteuse. Des piles alcalines réversibles pourraient voir le jour, non pas avec un électrolyte liquide comme à l'avènement de la recherche sur les piles à combustible réversibles, mais avec une membrane (AMFC Alkaline Membrane Fuel Cell) [Wu14]. La société ITM Power (fabricant d'électrolyseurs PEM) souhaiterait lancer un projet d'électrolyseur alcalin réversible à membrane [Fen14]. Les URFC de type PEM sont de loin celles qui ont été le plus étudiées et développées, elles seront traitées plus en détail dans la partie 1.2.1. Néanmoins leurs performances ne sont pas optimales et elles souffrent encore de faible durée de vie lorsqu'elles sont soumises à des cyclages répétés.

La séparation des cœurs permet d'employer des technologies différentes pour l'électrolyseur et la pile à combustible et ainsi d'exploiter au mieux les spécificités de chacune. Le tandem classique associe un électrolyseur alcalin, plus mature que l'électrolyseur PEM, et une pile à combustible PEM. De plus, chaque composant est optimisé pour sa fonction contrairement à un composant unique qui sera un compromis et donc conduira à des performances moyennes dans les deux cas. Les DRFC auront donc de meilleurs rendements de conversion électrochimiques. De plus, comme expliqué précédemment, cette configuration permet d'adapter les temps de charge et de décharge de la batterie aux besoins de l'application. Il paraît peu probable d'associer une technologie haute température avec une technologie basse température car cela complexifie d'autant le système et la gestion thermique. Pour optimiser et intégrer au maximum l'installation afin d'obtenir un rendement électrique acceptable, la logique voudrait que les deux stacks soient de la même technologie.

Au final les URFC semblent destinées aux applications embarquées et stationnaires de petites puissances (jusqu'à quelques kW), tandis que les DRFC seront privilégiées pour les applications stationnaires mettant en jeu de fortes puissances et une grande quantité d'énergie (plusieurs dizaines de kW, plusieurs MWh). La gamme de puissance et le profil de mission seront déterminants dans le choix et le dimensionnement des composants électrochimiques.

Pour l'électronique de puissance, s'il n'y a qu'un seul composant, alors a priori il sera associé à un convertisseur réversible. Toutefois la présence de deux convertisseurs fournit un degré de liberté additionnel lors de la conception de l'architecture électrique globale du système. En outre, le rendement de chaque convertisseur pourra être optimisé car les stacks fonctionnent rarement au même niveau de tension. Des recherches se développent sur des topologies de convertisseurs bidirectionnels DC-DC à fort ratio de conversion en tension, spécifiques aux piles à combustible réversibles [Mar08, Pit13, Vid15]. La conception des chaînes de conversion de puissance reliant les composants électrochimiques au réseau électrique (réseau électrique européen : 400 V triphasé 50 Hz) avec le meilleur compromis rendement/encombrement est un défi à cause de leur caractéristique basse tension fort courant, particulièrement en mode PAC. La Figure 1.3 illustre deux configurations envisageables pour la connexion d'un composant électrochimique au réseau : avec un transformateur basse fréquence (BF) (a) et sans (b). La suppression du transformateur permet un gain en volume, en poids et en rendement, mais ajoute des contraintes sur les propriétés électriques du composant électrochimique (normes de tenue en tension).



(a) **(b)**

FIGURE 1.3 : DEUX ARCHITECTURES POSSIBLES POUR L'INTERFACE RESEAU – COMPOSANT ELECTROCHIMIQUE [VID14]

Cette problématique est étudiée au LAPLACE : N. Videau a montré dans sa thèse que l'utilisation de topologies innovantes de convertisseurs était une voie intéressante pour connecter ces éléments au réseau électrique. De plus, l'arrivée de nouveaux composants, notamment les interrupteurs de puissance SiC (carbure de silicium) et GaN (nitrure de gallium), offre des perspectives pour atteindre de meilleures performances [Vid14].

Les solutions anaérobies sont requises pour les environnements confinés (sous-marin, navette spatiale) et aux situations extrêmes où aucune interaction avec l'environnement n'est possible ou souhaitée (désert, pôles, mer, réserves naturelles). Un fonctionnement en H_2/air implique la mise en place d'une série d'auxiliaires de traitement du gaz entrant (filtre, compresseur, humidificateur…) qui entraînent des pertes parasites supplémentaires. A l'opposé, les batteries H_2/O_2 sont silencieuses et nécessitent une maintenance réduite car elles ne contiennent pas de pièces en mouvement. L'alimentation en O_2 pur permet d'augmenter le rendement de la pile à combustible : le gain en tension s'explique à la fois par l'augmentation de la pression partielle de l'O_2 dans l'équation de Nernst et par une meilleure diffusion de l'O_2 pur que du mélange O_2/N_2. De plus, les procédés H_2/O_2 ont une meilleure dynamique et des temps de réponse plus courts, justement grâce à leur nombre réduit d'auxiliaires, mais aussi car la présence de l'N_2 ralentit le transport de l'O_2 vers les électrodes. Cependant, les bénéfices sur les performances de la pile et les économies sur les frais de maintenance peuvent ne pas suffire à contrebalancer les coûts liés au stockage de l'O_2 et les problèmes de sécurité créés. En effet, le stockage de l'oxygène nécessite une étape de séchage pour éviter la corrosion du réservoir ainsi que de purification (par combustion catalytique par exemple) pour éliminer l'hydrogène éventuellement présent, dû à la perméation des gaz à travers la membrane pendant l'électrolyse. Si ce dernier n'est pas éliminé, il risque de s'accumuler dans le stockage d'O_2 et former un mélange explosif. Un compromis consiste à fonctionner en air enrichi : une partie seulement de l'O_2 généré est stockée, puis mélangée à l'air entrant pour améliorer les performances de la pile.

Les électrolyseurs sont communément alimentés grâce à des pompes de recirculation. Néanmoins dans un souci de minimiser les consommations des auxiliaires, il est possible de concevoir un système avec une alimentation passive, ce qui permet de supprimer deux pompes et de réduire la maintenance. En revanche, comme la régulation thermique se fait habituellement par la recirculation d'eau, le design du stack doit être adapté.

Les moyens de stockage de l'hydrogène les plus appropriés à la batterie hydrogène sont les cuves pressurisées (jusqu'à plusieurs centaines de bars) et les hydrures métalliques. Les différents moyens de stockage de l'hydrogène existants seront détaillés au paragraphe 1.1.2. Si l'hydrogène et l'oxygène sont stockés, un stockage dans des réservoirs pressurisés semble le plus indiqué ; dans ce cas, la solution la moins énergivore consiste à faire fonctionner l'électrolyseur sous pression (a

minima une dizaine de bars) afin de pouvoir envoyer les gaz directement dans les réservoirs sans compression supplémentaire.

Toujours dans l'optique d'une intégration optimale du système pour maximiser son rendement électrique, si les cœurs électrochimiques sont séparés, il reste néanmoins intéressant d'essayer de mettre en commun des auxiliaires, notamment ceux concernant la partie thermique. La Figure 1.4 présente le schéma fluidique du démonstrateur du projet PEPITE (voir 1.2.3.2) où la pile à combustible et l'électrolyseur sont de type PEM et fonctionnent tous deux à 70 °C : un unique système de gestion thermique permet d'assurer le refroidissement des deux composants.

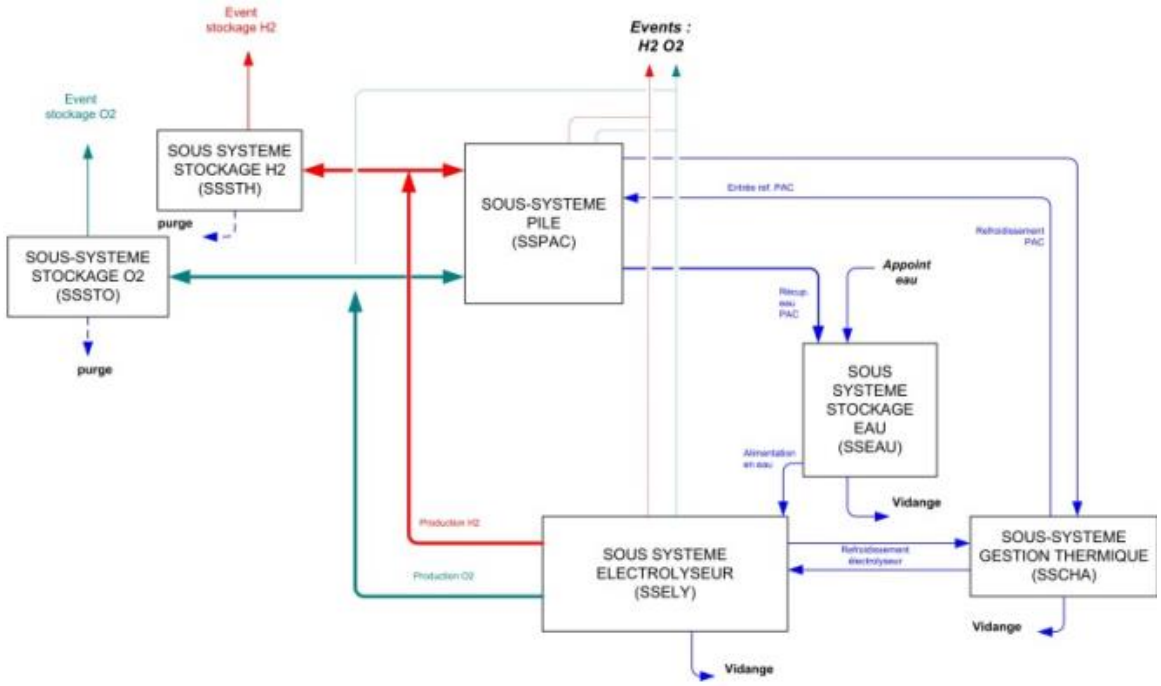


FIGURE 1.4 : ARCHITECTURE FLUIDIQUE DU DEMONSTRATEUR DU PROJET PEPITE [GAI11]

Pour les technologies basses températures, les deux composants sont exothermiques. Il paraît donc intéressant de tirer profit de ces sources de chaleur pour un usage extérieur, d'autant plus si les composants fonctionnent à la même température ce qui en simplifie la valorisation. Pour les composants hautes températures, la récupération de la chaleur peut s'effectuer en interne en transférant les pertes dégagées par la pile à combustible à l'électrolyseur, qui, dans ce cas, fonctionne de manière endothermique. Il est aussi imaginable de prélever la chaleur évacuée par les pertes des convertisseurs statiques. Il ne faut pas oublier que plus de la moitié de l'énergie entrant dans le système est irréversiblement convertie en chaleur. Dans les applications où la batterie H_2 est en concurrence avec les batteries classiques comme le résidentiel autonome ou tout du moins producteur d'énergie (classiquement avec des panneaux photovoltaïques sur le toit), il apparaît indispensable de faire de la cogénération car les batteries affichent des rendements électriques bien supérieurs : au-delà de 80 %. Dans le cas où la batterie H_2 récupère de l'électricité fatale, c'est-à-dire qui aurait été perdue car non exploitable au moment où elle a été produite, alors la cogénération ne devient plus indispensable à la rentabilité du système. Néanmoins, il reste toujours avantageux et logique d'exploiter le plus possible l'énergie à disposition.

1.1.1.3 Applications

Dans le prolongement des réflexions menées jusqu'ici, cette partie ne traitera que des applications stationnaires potentielles de la batterie H_2 ; bien que quelques applications embarquées existent, elles restent à ce jour marginales. La batterie hydrogène est capable de répondre à des besoins de stockage à petites et grandes échelles, ils sont présentés ici par ordre de puissance décroissante.

La première utilisation est celle de soutien et stabilisation du réseau électrique via au moins les trois services suivants :

- l'écrêtage des pointes de consommation et le lissage de la courbe de charge
- l'alimentation de secours des utilisateurs critiques en cas de défaillance du réseau : hôpitaux, centre de données, sites nucléaires, sites militaires…
- l'aide à l'intégration des EnR (Figure 1.5) : lissage de la production, arbitrage, garantie de capacité…

La notion d'arbitrage consiste à stocker l'électricité lorsque son prix d'achat est bas et à la vendre en période de pointe lorsque le tarif est plus intéressant afin d'accélérer l'amortissement économique de l'installation. Dans le cas où le gestionnaire de réseau impose un profil d'injection prédéfini (trapézoïdal pour le PV par exemple) au fournisseur d'électricité, celui-ci peut, grâce au stockage et en connaissant les prévisions météorologiques du lendemain, assurer cette consigne : c'est la garantie de production ou de capacité (puissance).

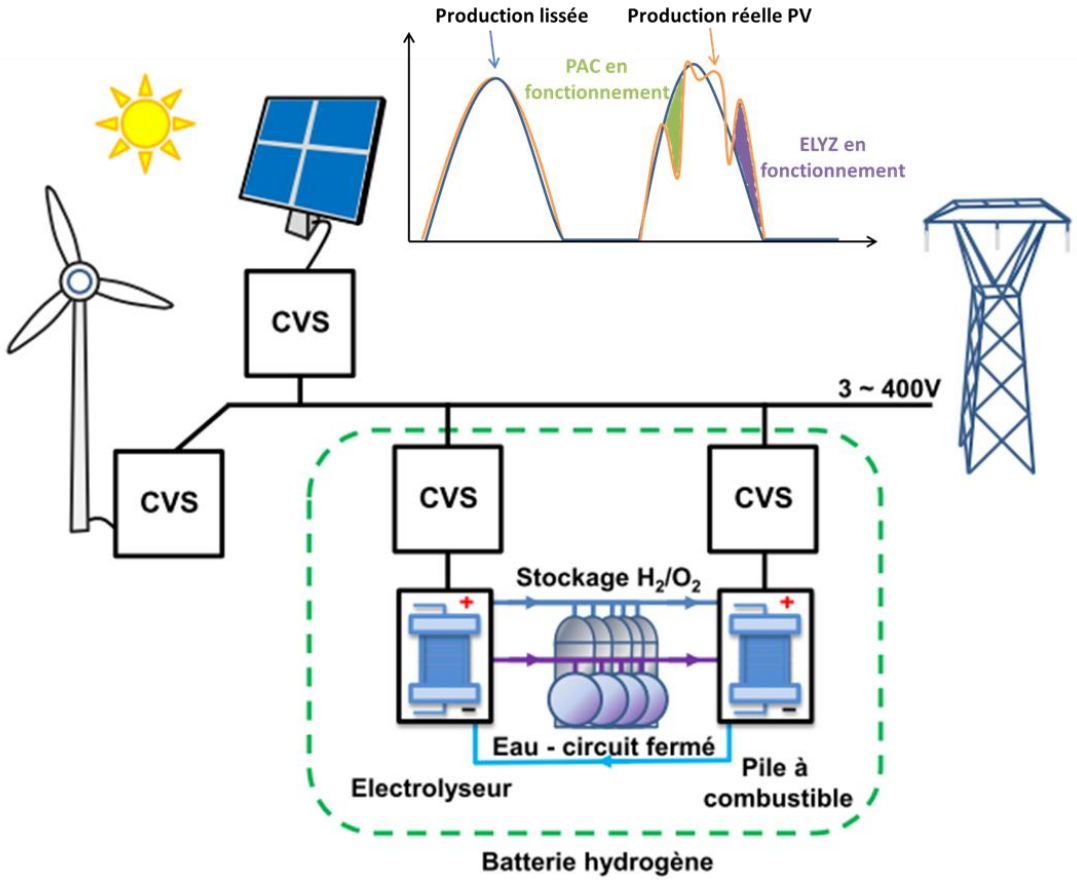


FIGURE 1.5 : SCHEMA DE PRINCIPE D'UNE BATTERIE H_2/O_2 POUR LA GESTION DE PARCS RENOUVELABLES [VID14]

Le second marché potentiel est celui des micro-réseaux (µG micro-grid) de type éco-quartiers ou zones d'activité économique qui produisent et consomment leur propre énergie. Dans ce contexte, la batterie H_2 permet l'ilôtage (c'est-à-dire la déconnexion momentanée du réseau général) du micro-réseau et sa stabilisation notamment par de la régulation de fréquence. Le NREL, a dans ce but, testé un électrolyseur PEM dans un mini-réseau AC 60 Hz comprenant un groupe électrogène diesel et des charges simulées. Lorsque la fréquence atteint 60,5 Hz, l'électrolyseur passe de 30 à 40 kW et inversement lorsqu'elle atteint 59,5 Hz. En ajoutant ou en retirant 10 kW de charge par l'électrolyseur, le réseau est restabilisé en moins d'1 seconde [And12].

Sur ces deux secteurs, les équivalents et concurrents de la batterie H_2 sont les batteries à circulation (« redox flow ») au Vanadium (Gildemeister Energy Solutions [Gil16], Prudent Energy VRB Systems [Pru16]) et les batteries électrochimiques sodium-soufre NaS (NGK [Ngk16]).

La troisième branche d'applications concerne les sites isolés qui ne sont pas reliés à des infrastructures énergétiques : îles (Figure 1.6), villages reculés, habitations éloignées du réseau telles que les refuges ainsi que certaines installations industrielles ou techniques : relais de télécommunications, stations météorologiques, etc.

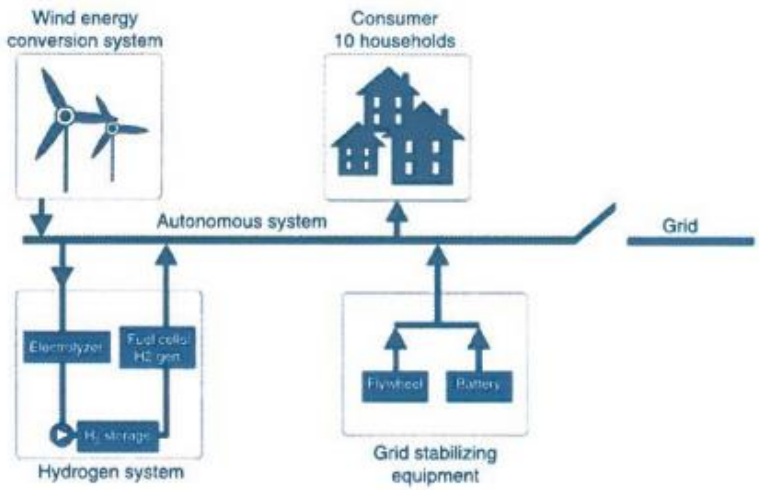


FIGURE 1.6 : SCHEMA DE PRINCIPE DU DEMONSTRATEUR DE BATTERIE H_2 ASSOCIE A UNE EOLIENNE SUR L'ILE D'UTSIRA EN NORVEGE [MIT12]

Le dernier débouché pressenti de la batterie H_2 est celui de l'habitat positif ou autonome énergétiquement avec une puissance de l'ordre du kW, connecté ou non au réseau. Dans ce cas, le système sera forcément cogénératif et les charges thermiques possibles sont nombreuses : eau chaude sanitaire en entrée d'un chauffe-eau solaire, eau d'alimentation de certains appareils électroménagers (lave-vaisselle, lave-linge), plancher chauffant… De plus, dans cette configuration, l'H_2 stocké peut également alimenter les feux de cuisine ou être brûlé en complément du système de chauffage. Si l'installation est connectée au réseau, elle peut contribuer au stockage du surplus de production d'électricité renouvelable et à l'effacement des pointes lorsque les habitants ne l'utilisent pas à pleine puissance. Ce micro-stockage décentralisé mis à disposition du gestionnaire de réseau pourrait dans le futur être rétribué au particulier.

La majorité des démonstrateurs qui ont été développés jusqu'ici sont de faibles à moyennes puissances couplés à des panneaux photovoltaïques et/ou de l'éolien. La tendance est à la conteneurisation des systèmes, ce qui a l'avantage de les rendre modulaires et déplaçables. Le projet H2KT à Nuuk, la capitale du Groenland, est un exemple du concept de batterie H_2 entièrement intégrée (Figure 1.7). A terme, l'installation doit valoriser le surplus de production hydroélectrique grâce à un électrolyseur alcalin produisant 19,4 Nm^3/h d'H_2 et deux piles de 10 kW fournies par Hydrogenics. Le stockage positionné sur le toit du container a une contenance de 185 Nm^3 et sa pression est de 12 bars. Le procédé développé par H2 Logic a été mis en service début 2010.

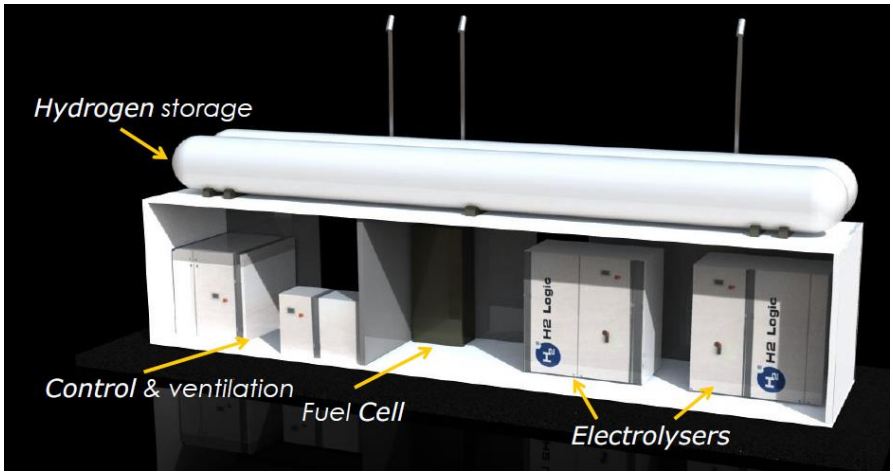


FIGURE 1.7 : BATTERIE H_2 DU PROJET H2KT [NIE10]

A ce jour, seule AREVA Stockage d'Energie (AREVA SE) propose à la commercialisation un système de batterie H_2 de forte puissance qu'elle éprouve depuis plusieurs années sur l'île de Corse (voir 1.2.3.2). Son produit, la Green Energy Box, est une chaîne hydrogène basée sur un électrolyseur et une pile PEM (Figure 1.8). La gamme de puissance électrique s'étend de 50 kW à 500 kW permettant de stocker de 0,2 à 2 MWh. Son rendement électrique aller-retour annoncé est compris entre 30 et 35 %, et le rendement énergétique global atteint 75 à 80 % si la chaleur est valorisée. Il s'agit d'une batterie H_2/O_2 et le stockage des gaz est effectué à 35 bar [Are16].



FIGURE 1.8 : GREEN ENERGY BOX D'AREVA SE [ARE16]

La société allemande FutureE (rachetée par Heliocentris en 2014) a mis sur le marché une batterie H_2 de petite puissance (0,5 à 5 kW en sortie) associant un électrolyseur alcalin à membrane fabriqué par Acta Spa de 1,8 kW et fonctionnant jusqu'à 30 bar, deux stacks piles à combustible PEM de 2 kW fonctionnant en H_2/air et un stockage d'énergie auxiliaire de 18 Ah à 48 V (Figure 1.9 (a)). Le système est entièrement intégré dans une armoire avec un stockage d'hydrogène de 700 L et un stockage d'eau déminéralisée. Il peut stocker 27 kWh_{el} [Hel16, Oss13].

En Italie, ElectroPS (Electro Power Systems) propose depuis 2009 un produit similaire (gamme de puissance : 1,5 à 10 kW) (Figure 1.9 (b)). L'ElectroSelf comprend un électrolyseur alcalin de 5 kW fonctionnant jusqu'à 30 bar (fourni par McPhy dans le futur) et une pile à combustible PEM fonctionnant en H_2/O_2 ou H_2/air [Ele16]. Aucune information n'est divulguée sur les systèmes déjà en opération.



(a) **(b)**

FIGURE 1.9 : (A) JUPITER INDEPENDENCE DE FUTUREE [HEL16]
(B) ELECTROSELF D'ELECTROPS [ELE16]

Atawey, PMI savoyarde, conçoit et assemble des batteries H_2 qui répondraient à des besoins allant de 0,5 kW à 50 kW en puissance et de 1 MWh/an à 30 MWh/an en énergie. Les quatre éléments de base du système sont : un électrolyseur alcalin, des batteries Ac/Pb, un stockage à base d'hydrures métalliques et une pile à combustible PEM. Le principe est d'assurer le stockage à court terme (journalier) avec les batteries et à long terme avec la chaîne hydrogène [Ata16]. En février 2014, Atawey s'est associée à Air Liquide et ARELIS pour lancer le projet THEMIS, soutenu par l'ADEME. Il consiste à développer un système complètement autonome énergétiquement pour la diffusion TV et les télécommunications en sites isolés. Les énergies renouvelables (solaire et éolien) seront donc stockées grâce à un système hybride batteries et hydrogène [Ata14].

Quid de l'association électrolyseur/moteur à combustion interne à H_2 ?

Plusieurs projets de stockage d'électricité renouvelable sous forme d'hydrogène utilisent un moteur à combustion interne à hydrogène (HICE Hydrogen Internal Combustion Engine) ou une turbine à hydrogène à la place de la pile à combustible ou bien couplent les deux équipements. C'est le cas du réseau d'Utsira en Norvège [Ull10] (Figure 1.35), du parc éolien de Sotavento en Espagne [Rey10], du projet Wind2H2 [Nre16] ou du système Tina [Tin14]. C'est aussi une des configurations envisagées pour le système intégré décrit dans le brevet de H. Vandenborre appelé End-to-end Energy Management System dont la fonction est de produire à la fois de l'électricité, de la chaleur et du carburant sans interruption et sans émissions de CO_2 grâce au stockage des EnR sous forme d'hydrogène [Van11].

Ainsi, si l'on définit la batterie H_2 non plus d'un point de vue structurel, mais plutôt d'un point de vue fonctionnel - stockage de l'électricité sous forme d'H_2 - alors ces systèmes appartiennent aussi à la famille des batteries H_2.

Actuellement les moteurs à hydrogène offrent une durée de vie plus longue que les PAC (80 000 h versus 10 000 h) et sont bien moins chers. De plus un moteur à essence classique peut être reconverti pour être alimenté à l'hydrogène et leur rendement électrique peut approcher celui des PAC. Pourtant ces dernières gardent quelques avantages importants : elles sont silencieuses, leur entretien est faible car elles n'ont pas de partie tournante et leur efficacité ne diminue pas lorsqu'elles fonctionnent à charge réduite. Les moteurs à hydrogène pourraient donc être une très bonne solution transitoire pour le déploiement des batteries H_2, en attendant une plus grande maturité technologique des piles (Tableau 1.1).

TABLEAU 1.1 : EVOLUTION POSSIBLE DES TECHNOLOGIES DE CONVERSION DANS LA BATTERIE H_2

	Electricité vers hydrogène	**Hydrogène vers électricité**
Hier	Electrolyseur Alcalin	Pile à combustible PEM
Aujourd'hui	Electrolyseur PEM	ICE/ turbine à gaz Pile à combustible PEM
Demain	Electrolyseur PEM	Pile à combustible PEM

Le End-to-end Energy Management System serait un système conteneurisé dont la puissance est comprise entre 1 et 5 MW (Figure 1.10). Il contient un électrolyseur et un ou plusieurs composants permettant de reconvertir l'énergie stockée dans l'hydrogène en électricité. L'hydrogène peut également alimenter une station de carburant pour véhicules ou le système de chauffage de bâtiments.

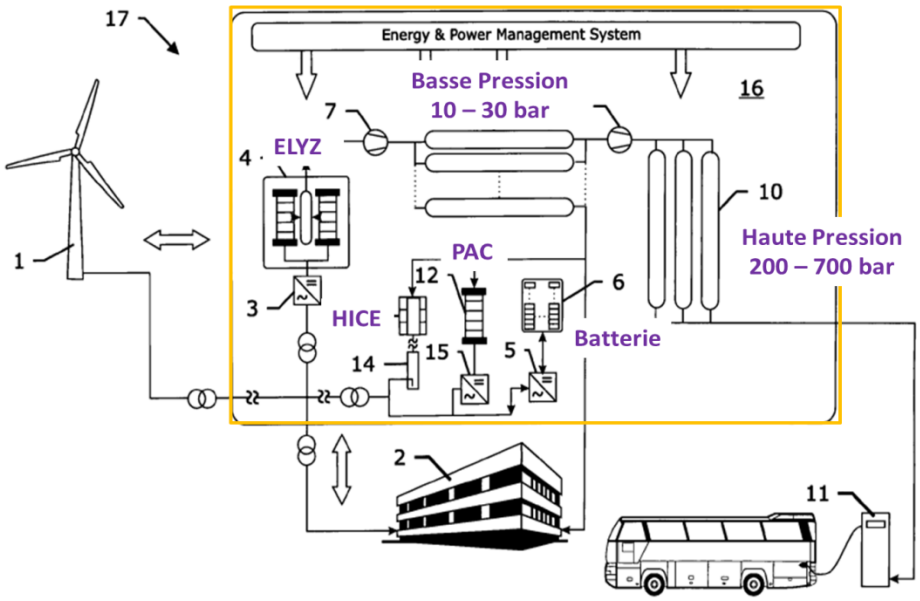


FIGURE 1.10 : END-TO-END POWER MANAGEMENT SYSTEM [VAN11]

Dans le même état d'esprit, le projet du système TINA est un conteneur de 20 pieds autonome en énergie et non polluant grâce à 9 kWc de panneaux photovoltaïques, une éolienne de 3 kW et une chaîne hydrogène (Figure 1.11). Particulièrement destinés aux pays émergents, il peut accueillir au choix : une salle de classe, un atelier, une infirmerie et une station de traitement de l'eau. Il comprend un électrolyseur PEM opérant à 200 bar, un moteur Honda de 3 kW et 4 réservoirs avec une capacité de stockage de 330 Nm^3. L'O_2 peut être utilisé pour une application médicale et l'H_2 comme carburant. Les constructeurs garantissent une durée de vie de 28 ans.

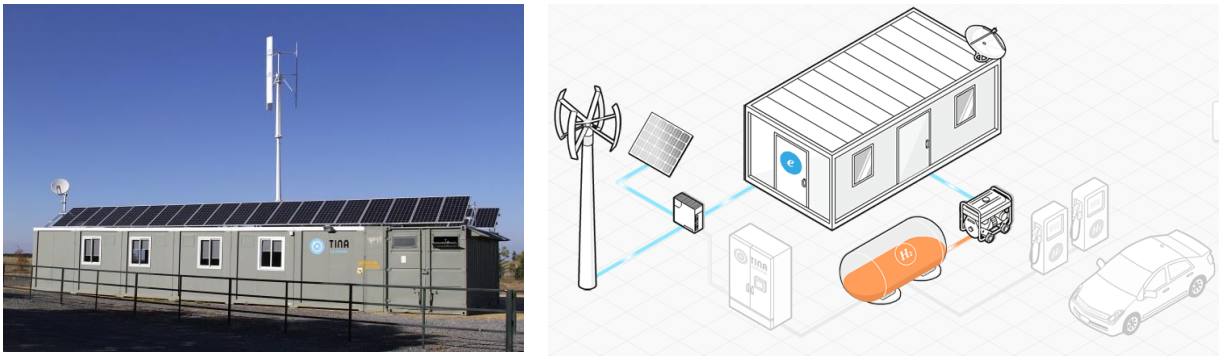


FIGURE 1.11 : PHOTOGRAPHIE ET SCHEMA 3D DU SYSTEME TINA [TIN14]

Au bout du processus, la batterie H^+ ?

Andrews et al. pousse le concept de batterie H_2 plus loin en proposant une batterie à circulation de protons [And14], *Proton flow battery*, par analogie avec les batteries redox à circulation. En partant d'une pile réversible unifiée, l'idée est d'intégrer un stockage sous forme d'hydrures métalliques directement dans l'électrode hydrogène. La formation d'H_2 gazeux n'a plus lieu et toutes les étapes nécessaires à son stockage (séchage, compression et/ou insertion) sont évitées avec toutes les pertes

supplémentaires qui leur sont associées. Le découplage énergie/puissance est conservé puisque, théoriquement la quantité de protons stockés ne dépend que du dimensionnement préalable de l'électrode réservoir contrairement aux batteries NiMH et Li-ion qui sont limitées par les quantités d'espèces ioniques présentes à chacune de leurs électrodes. Le principe a été démontré à l'échelle de la monocellule mais le matériau composite Nafion-Hydrure métallique utilisé, à la fois conducteur électronique et protonique, nécessite d'être développé et optimisé.

1.1.2 Et le stockage de l'H_2 ?

Bien qu'ayant une densité d'énergie massique intrinsèque très élevée, l'hydrogène est un gaz très léger (masse molaire faible) ce qui est positif en termes de risques, mais qui rend son stockage compliqué. De plus, son point de liquéfaction est très bas (-253 °C). En outre et la molécule de dihydrogène étant très petite, le gaz fuit facilement et d'autant plus lorsque sa pression augmente : son stockage est donc un véritable défi. Il existe trois technologies actuellement : le stockage sous forme gazeuse (CGH_2), sous forme liquide (LH_2) ou sous forme solide (absorption dans un matériau) (Tableau 1.2). En effet, certains métaux ou alliages (les hydrures) ont la capacité à former des liaisons réversibles avec les atomes d'hydrogène.

TABLEAU 1.2 : COMPARATIF DES METHODES DE STOCKAGE DE L'HYDROGENE [CEA13, POU13]

Etat	P (bar)	T (°C)	kg H_2/m^3 matériau	kg H_2/kg système (%)	Sécurité
Gaz comprimé	350-700	25	45	1 - 6	Haute pression
Liquide cryogénique	1-5	-253	70	6	Température cryogénique Evaporation
Solide (MH)	1-10	25	100	1-2	Basse pression

Les deux méthodes de stockage direct (compression et liquéfaction) présentent des performances équivalentes en densité d'énergie massique. Le stockage dans des hydrures métalliques (MH Metal Hydride) est une alternative récente très prometteuse, mais dont la capacité massique est encore bien moindre par rapport aux deux autres solutions. L'objectif fixé par le DOE pour 2015 était un système contenant 9 % massique d'hydrogène.

Le stockage de l'H_2 comprimé met en œuvre des réservoirs hyperbares en acier ou en matériaux composites destinés à alléger la structure. Le standard industriel de stockage de l'H_2 est la bouteille B50, d'une contenance de 50 L, elle renferme 8,8 Nm^3 d'H_2 à 200 bar soit environ 900 g d'H_2 (29,7 kWh), alors qu'elle pèse pleine environ 60 kg. Les pressions typiques sont 350 bars et 700 bars pour les applications de transport. En stationnaire, il est possible de rester à basse pression (quelques dizaines de bars) si l'on peut mettre en œuvre des cuves plus volumineuses. Le coût énergétique, dans

le cas d'une compression mécanique, lié à la compression est compris entre 10 et 25 % (dans le cas des réservoirs à 700 bars) du contenu énergétique du gaz. Dans le cadre du projet Horizon Hydrogène Energie (H_2E), Air Liquide, l'IMF et Composites Aquitaine ont mis au point un cadre cubique contenant quatre réservoirs en matériau composite à 525 bar qui contiennent 20 kg d'H_2. Le dispositif est facilement transportable et intègre un détendeur, des sécurités automatiques ainsi qu'un transmetteur de pression permettant de visualiser à distance la pression interne des réservoirs (Figure 1.12).

Le stockage cryogénique est utilisé dans les applications embarquées (notamment aérospatiales) ou industrielles (gros volumes de production). Cependant, il est très énergivore (le refroidissement consomme 30 % du PCI de l'hydrogène) et requiert des procédés compliqués et des installations lourdes. Il pose également des problèmes de sécurité importants liés à la vaporisation continue de l'hydrogène (augmentation de la pression du réservoir et fuites).

Le stockage solide fait l'objet d'études intensives car il est plus sécurisé et sécurisant, a priori, du fait de la basse pression et de la nécessité d'un apport d'énergie pour libérer l'H_2. Deux familles de matériaux d'absorption sont envisagées : les hydrures métalliques et intermétalliques et les hydrures complexes ou chimiques. Parmi les premiers, l'alliage $LaNi_5$ est le plus connu et il a l'avantage de se former à température ambiante et faible pression (1,8 bar, 25 °C) mais sa capacité massique est faible (environ 1,3 %). Cependant pour les applications stationnaires la masse n'est pas critique, c'est donc une solution attractive. La société française Mahytec commercialise des réservoirs contenant ce type d'hydrures [Mah16]. L'hydrure de magnésium (MgH_2) est également très utilisé car sa capacité massique est importante (5,6 %) ; en outre, c'est un matériau abondant et bon marché. Les sociétés MacPhy Energy [Mcp16] et Hydrexia [Hyd16] proposent des produits basés sur cette technologie. Dans la famille des hydrures complexes, seul l'alanate de sodium ($NaAlH_4$) est réversible dans des conditions proches des conditions ambiantes (température de désorption : 150 °C), mais sa tenue au cyclage n'est pas très bonne. La mise en œuvre des hydrures est complexe car l'absorption est exothermique et la désorption est endothermique, et l'hydrure peut croître de 10 à 30 % en volume lors de l'absorption. De plus il faut maîtriser la cinétique de l'hydruration qui peut durer de quelques secondes à quelques heures. La technologie développée par McPhy utilise du MgH_2 nanocatalysé compacté en pastilles avec du graphite (Figure 1.12), placé dans des réservoirs adiabatiques. Bien que l'hydrure fonctionne à plus de 300 °C, la présence d'un matériau à changement de phase autour du réservoir permet de stocker la chaleur dégagée par l'absorption et de la restituer lors de la désorption, les pertes énergétiques sont donc minimisées. En outre le chargement s'effectue à 10 bar et le déchargement à 4 bar, pressions qui coïncident avec celles d'un électrolyseur et d'une pile à combustible.

Enfin d'autre pistes prospectives sont explorées notamment l'utilisation de matériaux adsorbants poreux : charbons actifs, nanotubes de carbone, zéolithes ou MOF (Metal Organic Framework).

Pour un stockage en très grande quantité, il est envisagé d'injecter l'hydrogène dans des cavités salines, des gisements déplétés, des aquifères profonds ou des anciennes mines comme cela est déjà couramment pratiqué pour le gaz naturel.



FIGURE 1.12 : DISQUE D'HYDRURE DE MAGNESIUM ET CADRE AUTOMATISE DE 4 RESERVOIRS A 525 BAR [BAR13]

Un point crucial pour la batterie H_2 est la possibilité de stocker l'hydrogène humide : en effet les gaz produits par l'électrolyseur sont saturés en eau (en supposant une circulation d'eau aux deux électrodes) et la pile à combustible requiert des gaz humidifiés pour son fonctionnement. De plus si une turbine à gaz est préférée, une solution pour réduire les émissions de NOx pendant la combustion consiste à humidifier l'hydrogène. Il serait donc idéal de pouvoir utiliser les gaz en l'état, d'où la nécessité de pourvoit stocker l'hydrogène humide. Cependant les différentes voies de stockage actuelles nécessitent un séchage préalable : les réservoirs métalliques sont sensibles à la corrosion et l'humidité accélère le vieillissement des hydrures métalliques. Les opérations de séchage ont des coûts énergétique et économique important qui pénalisent le rendement énergétique de la chaîne H_2. Pour toutes ces raisons, dans le cadre du programme ANR H-PAC 2010, le projet STHYME (STockage de l'HYdrogène huMide) vise à simplifier le séchage pour le stockage sous pression et sous forme de galettes d'hydrures MgH_2 ou à le supprimer complètement en développant des réservoirs avec liners internes en polymère [Anr16].

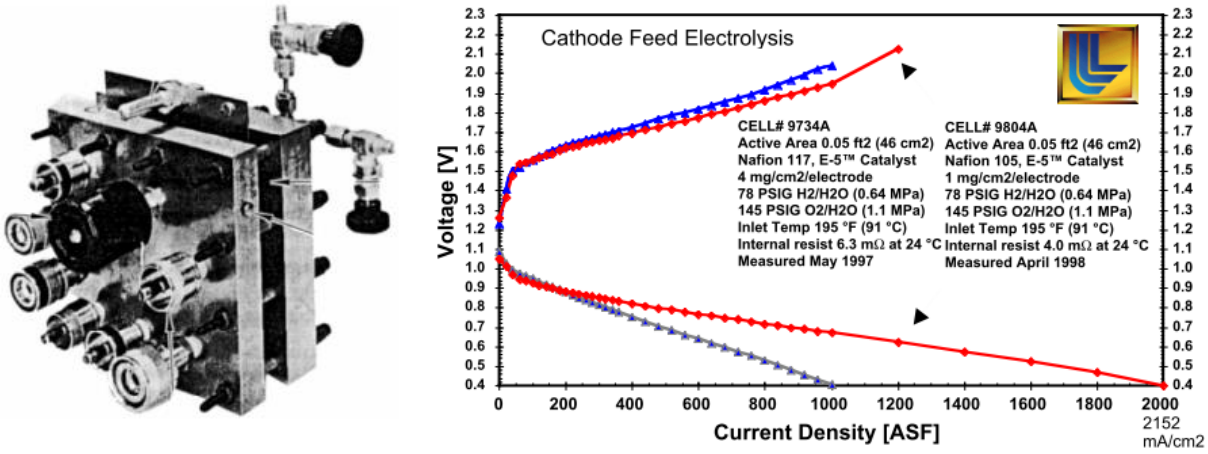
1.2 Etat de l'art des systèmes réversibles H_2/électricité avec des composants de type PEM

1.2.1 Systèmes unifiés

1.2.1.1 Historique et premières applications des URFC

L'idée d'une pile à combustible PEM réversible est apparue pour la première fois au début des années 1960 chez des ingénieurs de General Electric (GE) dans le but de stocker l'énergie produite par des panneaux solaires photovoltaïques pour des applications spatiales [Bon61]. Les performances étaient très faibles (une dizaine de mA/cm² en charge et en décharge), mais déjà la cellule était conçue pour être pressurisée jusqu'à une dizaine de bars et avait résisté à une cinquantaine de cycles. En 1972, des tests plus concluants ont été rapportés par GE sur un prototype d'URFC pour satellite [Mit98]. Les données indiquent une dégradation inférieure à 40 mV après 700 cycles (1100 h) à 100 mA/cm² à 24 °C dans chaque mode. Dans les années 90, des recherches intensives ont été menées par le Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) en collaboration avec Hamilton Standard et

AeroVironment dans le but d'équiper des avions solaires haute altitude sans pilote (HALE High-Altitude Long Endurance SRA Solar Rechargeable Aircraft). Ce type d'aéronefs est pressenti pour remplacer les satellites en orbite terrestre basse (télécommunication) à moindre coût ou être instrumenté pour remplir des missions scientifiques d'étude de l'atmosphère ou de surveillance de zones sensibles. En 2001, la première version du prototype Helios développé au NASA Dryden Research Center a établi un record d'altitude en vol normal horizontal à 29,5 km. L'intérêt de la pile à combustible réversible embarquée est de permettre à l'avion de voler en continu avec les panneaux solaires comme seule source d'énergie. Dans ce cadre, Mitlitsky et al. ont développé un banc de test réversible et travaillé sur une monocellule de 46 cm² durant plusieurs années [Mit98]. Ils ont démontré son fonctionnement avec une faible dégradation durant 2010 cycles (5 min PAC – 5 min ELYZ) et un temps de commutation entre les deux modes réduit à 30 s. Ils ont prouvé concomitamment qu'un fonctionnement en alimentation cathodique (côté H_2) sur un électrolyseur était possible à 1A/cm² sans dessèchement de la membrane. Ainsi le temps de commutation correspond à l'évacuation de l'eau du compartiment H_2. Les meilleures performances obtenues à l'issue du projet avec une membrane plus fine et un chargement en catalyseurs réduit correspondent à la courbe rouge sur la Figure 1.13.



(a) **(b)**

FIGURE 1.13 : (A) MONOCELLULE URFC DE 46 CM^2
(B) COMPARAISON DES PERFORMANCES ENTRE DEUX GENERATIONS DE MEA [MIT99]

Au final, les difficultés techniques et les contraintes temporelles ont amené l'équipe à remplacer le système réversible par une pile à combustible primaire H_2/air et deux réservoirs d'H_2 sur l'avion solaire. Le second prototype Helios s'est malheureusement crashé lors de son second vol en juin 2003 : aucun système n'a donc été testé à son bord.

En 1998, Proton Energy Sytems (désormais Proton OnSite) a commencé à développer des URFC en modifiant des cellules d'électrolyse PEM [Smi00]. Deux projets supportés par l'EPRI (Electric Power Research Institute) et la NASA ont permis la fabrication de deux prototypes d'environ 250 W aux fonctionnements différents : dans le premier, l'électrolyseur est alimenté par circulation d'eau et le refroidissement est actif ; dans le second conçu pour des applications Zero-G, l'alimentation en eau de l'électrolyseur est statique et le refroidissement passif (Figure 1.14). Le fonctionnement de ce dernier a été validé durant 780 cycles en boucle fermée (40 min PAC – 40 min

ELYZ) soit 1300 h à 140 mA/cm² en PAC et 210 mA/cm² en ELYZ. Les conditions opératoires étaient une température de 71 °C, une pression de 3,5 bar côté H_2 et 5 bar côté O_2. A la fin du test, on observe une dégradation notable de la tension pile [Rem11].



Liquid Feed URFC System for EPRI



Static Feed URFC for NASA



Stack de surface active 93 cm²

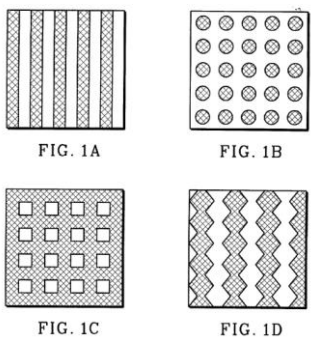
FIGURE 1.14 : LES PROTOTYPES INTEGRES POUR L'EPRI, LA NASA [SMI00] ET UN STACK URFC [REM11]

Le rendement aller-retour (HHV) du composant dans les mêmes conditions, mais à 186 mA/cm² en PAC et 279 mA/cm² en ELYZ, est évalué à 37%. Cependant il n'y pas eu de suite commerciale à ces prototypes et, dans les années suivantes, Proton Energy Systems s'est orienté vers des systèmes séparés (1.2.3.2).

A l'instar de Protons Energy Systems, et Giner, Lynntech a reçu un financement de la NASA de type SBIR (Small Business Innovation Research) au début des années 2000 pour développer un stack URFC (Figure 1.15). Les recherches ont mené à un dépôt de brevet en 2003 concernant une nouvelle électrode bifonctionelle oxygène [Cis03]. La couche électrocatalytique était composée de 60 % massique de noir de Pt et 40 % d'un mélange équimolaire d'IrO_2 et RuO_2, liée avec 40 %vol de Nafion. La couche de diffusion comprenait un cœur métallique en fibres de titane plaqué avec de l'or traité pour être hydrophobe et des zones hydrophiles contenant un mélange 60:40 molaire de RuO_2 et TiO_2 lié par du PTFE. Les possibilités de répartition des zones hydrophiles et hydrophobes sont illustrées sur la Figure 1.15. Lynntech ne semble pas avoir mis ce type de stack sur le marché.



(a)



(b)

FIGURE 1.15 : (A) STACK URFC DEVELOPPE PAR LYNNTECH (B) DISPOSITIONS POSSIBLES DES ZONES HYDROPHILES ET HYDROPHOBES DE LA GDL [CIS03]

Fin 2002, le cinquième programme cadre de l'Union Européenne a financé le projet Revcell (« Autonomous Energy Supply System with Reversible Fuel Cell as Long-term Storage for PV Stand-alone Systems and Uninterruptible Power Supplies ») qui regroupaient les partenaires suivants : Inabensa, le Fraunhofer Institute, Nedstack Fuel Cell Technology, l'ECN (Energy Research Centre of The Netherlands), Chloride Espana, l'Université de Stockholm, l'Université de Duisburg-Essen et Hynergreen Technologies. L'objectif était de construire un stack de 250 W avec une efficacité aller-retour d'au moins 40 % et de le coupler à des panneaux photovoltaïques [Bre05]. L'assemblage membrane-électrodes retenu était le suivant : côté oxygène, GDL en feutre de titane traité par plasma pour la rendre hydrophobe, une encre de catalyseur contenant du noir de platine et de l'iridium avec un rapport 1:2 et 30 % de Nafion, une membrane en Nafion 117 ; côté hydrogène, du platine supporté sur du carbone et une GDL en carbone [Gro05]. Pour atteindre l'efficacité voulue, le composant a été testé dans les deux modes à 0,1 A/cm² et au maximum à 0,4 A/cm². Le projet s'est terminé en 2006, mais peu d'informations sont disponibles sur les résultats obtenus ; en particulier, aucune sur le stack 20 cellules de 156 cm² qui était prévu initialement.

1.2.1.2 Deux configurations possibles

La réversibilité complète d'une pile à combustible représente une sorte de Graal des électrochimistes du domaine. Deux configurations sont possibles pour les piles à combustibles réversibles : (a) utiliser des électrodes oxygène et hydrogène réversibles ou (b) utiliser des électrodes qui gardent la même fonction redox lors du basculement d'un mode à l'autre (Figure 1.16). En découlent deux concepts : 'hydrogen and oxygen electrodes' ou 'reduction and oxydation electrodes' ; les premières sont appelées électrodes bifonctionnelles.

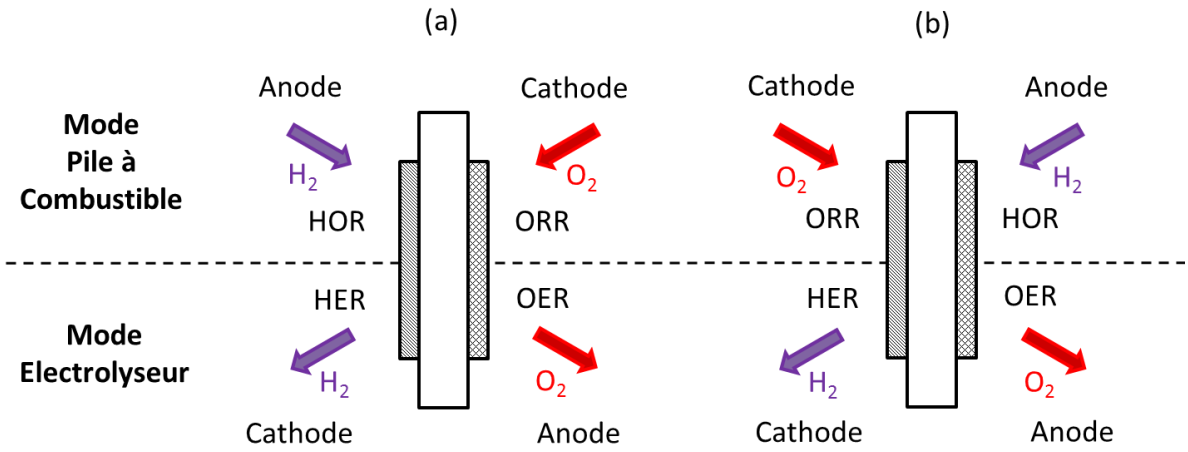


FIGURE 1.16 : CONFIGURATIONS POSSIBLES POUR UNE PILE A COMBUSTIBLE REVERSIBLE UNIFIEE

Parmi les quatre réactions électrochimiques qui doivent se dérouler au sein du composant, la réaction de dégagement de l'oxygène est la seule qui ne soit pas catalysée par le platine. Comme à l'anode des électrolyseurs, cela implique l'utilisation d'un catalyseur à base d'Iridium, Ruthénium ou de leurs oxydes et d'une GDL généralement en titane pour résister au haut potentiel conjugué à la forte acidité du milieu. La configuration à gaz constants présente l'avantage d'une gestion simple des gaz, mais nécessite le développement d'une électrode bifonctionnelle qui supporte des variations de potentiel entre 0,5 V et 2 V, et dont la GDL soit à la fois hydrophile et hydrophobe. En pratique, le poreux en

titane n'évacue pas suffisamment l'eau produite en fonctionnement pile, entraînant le noyage de l'électrode. Dans la configuration à fonction redox constante, la cathode de la pile où l'eau est produite est aussi la cathode de l'électrolyseur (oùse dégage l'hydrogène) : elle peut donc garder la structure classique d'une cathode de pile à combustible (platine et GDL en carbone) et donc le risque de noyage n'est plus problématique. L'inconvénient de cette approche est qu'il faut purger les compartiments avec un gaz inerte lors des changements de mode pour ne pas mélanger les gaz : cela complexifie le système et nécessite un temps mort entre les deux phases de fonctionnement.

1.2.1.3 Gaz constants

A la suite de la NASA, l'ESA (European Space Agency) s'est logiquement intéressée aux URFC pour remplacer les batteries de la prochaine génération de satellites de télécommunication [Cmr14]. Le cahier des charges consiste à fournir 20 kW pendant les éclipses qui durent 72 min par jour et de garantir une durée de vie minimum de 15 ans. Plusieurs contrats ont été conclus avec l'entreprise norvégienne CMR Prototech pour la mise au point d'une pile réversible PEM et du stockage d'H_2 associé. Un stack URFC de 10 cellules leur a été fourni par l'ECN et a été testé à 0,09 A/cm² dans les deux modes soit 130 W en PAC et 260 W en ELYZ [Str08]. Les quelques cyclages (symétriques 1h30 dans chaque mode) sans stockage des gaz ont donné des résultats relativement stables avec tout de même une dégradation de 0,5 % des performances dans les deux modes après 5 cycles. Durant les cyclages en boucle fermée (consommation des gaz produits en mode électrolyseur), le composant était beaucoup plus instable. La commutation du mode ELYZ au mode PAC était réalisée en coupant l'alimentation en eau et en laissant fonctionner le composant jusqu'à ce que sa tension augmente, signe que le compartiment était asséché, ce qui prenait 35 à 45 minutes. Enfin les recherches se sont également orientées vers l'utilisation d'une plaque bipolaire poreuse perméable à l'eau qui puisse à la fois humidifier les gaz, évacuer l'eau ou la fournir au composant. Ce principe n'est pas sans rappeler la technologie mise au point par Giner et détaillée par la suite.

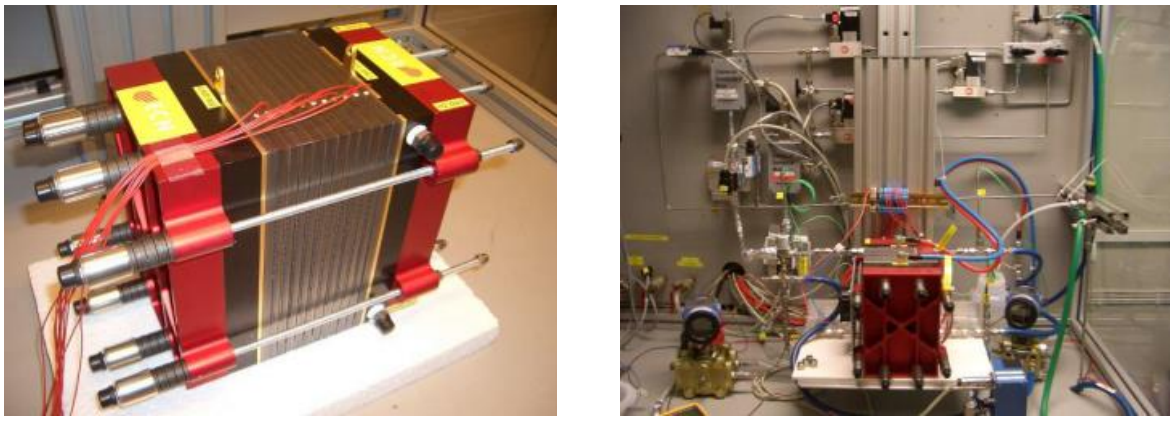


FIGURE 1.17 : STACK URFC 10 CELLULES ET BANC DE TEST REVERSIBLE CHEZ CMR PROTOTECH [STR08]

Le bilan de cette série d'essais est assez mitigé, même si les auteurs affirment qu'il ne devrait pas être impossible de développer un stack de forte puissance… Le moyen de stockage retenu pour l'H_2 est la

compression, mais étant donné la difficulté à concevoir un compresseur très efficace capable de fonctionner 23 000 h sans intervention, la solution retenue a été de séparer les composants pour effectuer l'électrolyse à haute pression et supprimer le compresseur (1.2.3.2).

Doddathimmaiah et al. sont les seuls à avoir tenté de modéliser une URFC après avoir testé 18 MEA avec des charges et des compositions de catalyseurs différentes [Dod09]. Les meilleurs résultats expérimentaux (42 % efficacité aller-retour) ont été obtenus avec 4 mg/cm² de Pt côté H_2 et 4 mg/cm² d'un mélange Pt/IrO_2 côté O_2. A noter que les densités de courant n'excédaient pas 0,3 A/cm² en ELYZ et 0,2 A/cm² en PAC. Leur modèle théorique est basé sur une version modifiée de l'équation de Butler-Volmer dans laquelle est incluse un terme de saturation pour la prise en compte des phénomènes de diffusion. L'identification paramétrique leur permet de comparer l'influence de la composition des électrodes sur le coefficient de transfert de charge, le courant d'échange et le courant de saturation. Toutes ces grandeurs seront introduites par la suite dans le deuxième chapitre.

Depuis le milieu des années 2000, la recherche sur les électrodes bifonctionnelles oxygène se poursuit dans le milieu académique avec une poignée d'articles publiés par an, traitant de la composition et la disposition de la couche catalytique ainsi que des matériaux adéquats pour les plaques bipolaires [Alt11, Dih09, Pet06]. En 2011, le NREL et le DOE ont organisé un workshop sur les piles réversibles unifiées PEM et SO [Rem11]. Un article parmi les plus récents rapporte les performances suivantes sur des tests courts à 65°C, en H_2/air et à pression atmosphérique : 1,80 V à 2,18 A/cm² en ELYZ et 0,6 V à 0,64 A/cm² en PAC [Zhu13]. Ces résultats se rapprochent de ceux atteignables avec des composants séparés, cependant la GDL utilisée côté O_2 est en carbone, ce qui risque d'être problématique pour la durée de vie de l'assemblage. Les quantités de catalyseurs employées sont par contre assez faibles : 0,20 mg/cm² de Pt/C pour l'électrode hydrogène et 0,6 mg/cm² de noir de Pt et 0,2 mg/cm² de noir d'Iridium pour l'électrode oxygène.

Alimentation en phase vapeur

Un des verrous technologiques importants à surmonter pour les URFC PEM étant la gestion de l'eau liquide, Giner a proposé de supprimer les mélanges diphasiques en ne fonctionnant qu'en phase vapeur. Pour cela une plaque bipolaire incluant une membrane composite perméable à l'eau et conductrice, et une cavité, est utilisée. En mode pile à combustible, le composant fonctionne en mode bouché et l'eau produite par la réaction est évacuée en appliquant le vide dans la chambre de la plaque bipolaire et en maintenant la pression de vapeur saturante en dessous de celle de la température opératoire. En mode électrolyseur, la cavité est remplie d'eau liquide qui se vaporise au passage de la membrane et alimente l'anode. Le système obtenu se trouve grandement simplifié : ni pompes de recirculation, ni séparateurs, ni injecteurs d'eau sous pression. Des tests préliminaires ont été effectués sur une monocellule avec la membrane placée côté H_2, les performances étaient faibles car la quantité d'eau atteignant l'anode en mode électrolyseur était insuffisante et, en mode pile, l'évacuation d'eau était trop faible [Mit08]. Dans la seconde version les plaques bipolaires étaient symétriques et les performances meilleures. La phase de vapeur permet des temps de commutations réduits à 5 s. Des cyclages ont été effectués à 200 mA/cm² dans les deux modes [Rem11].

Bien que faisant l'objet de recherches depuis deux décennies et malgré des résultats récents encourageants, les piles réversibles unifiées ne semblent pas pouvoir émerger dans un futur immédiat.

Deux obstacles fondamentaux sont à franchir : la gestion des mélanges diphasiques (gaz - eau liquide) et la couche catalytique de l'électrode oxygène qui doit promouvoir efficacement aussi bien l'oxydation de l'eau que la réduction de l'oxygène. Lorsque cela est acquis, il faut encore valider une durée de vie suffisante et un coût économiquement viable. Pour l'instant, les stacks ont tendance à être surdimensionnés pour fonctionner à faible densité de courant afin de limiter les dégradations et d'obtenir un meilleur rendement aller-retour. L'essor des URFC de technologie PEM pourrait vraisemblablement advenir avec les membranes PEM haute température (160 – 200 °C). Elles présentent un double avantage : cela permettrait de fonctionner en phase gazeuse comme les SO, ce qui lève une des difficultés précédemment listées, et la température opératoire plus élevée serait plus favorable à la récupération de chaleur pour la cogénération, ce qui augmenterait le rendement énergétique total du système.

1.2.1.4 Anode et cathode constantes

Dans ce cas les électrodes sont spécialisées en termes d'activité redox : à la cathode ont lieu alternativement la réduction de l'oxygène et le dégagement de l'hydrogène et, à l'anode, l'oxydation de l'hydrogène et le dégagement de l'oxygène (Figure 1.16). Cette idée apparaît pour la première fois dans un brevet du début des années 1990 déposé par deux chercheurs du Fraunhofer ISE (Institute for Solar Energy Systems) [Ahn91]. Deux publications ont suivi afin d'identifier le catalyseur ou la combinaison de catalyseurs parmi le platine, l'iridium, le rhodium et le ruthénium ayant les meilleures performances pour l'électrode bifonctionnelle anodique [Ahn92, Led95]. Murphy et al. de Lynntech ont également travaillé sur cette configuration et déposé un brevet sur l'intégration de canaux à l'intérieur de la membrane [Cis97]. Ceux-ci assurent à la fois son humidification en mode pile, la gestion de la température du composant, et l'alimentation en eau en mode électrolyseur [Mur95]. Cette technique permet de s'affranchir de la contrainte contradictoire hydrophile et hydrophobe pour les GDL, mais aussi de supprimer les humidificateurs et les séparateurs du système. La fabrication de ces membranes a été réalisée en plaçant soit des microtubes de Nafion soit des fils retirés par la suite entre deux membranes pressées à chaud. Les tests effectués sur une monocellule de 25 cm² ne donnaient pas de très bonnes performances du fait de l'épaisseur de la membrane créée, mais les résultats étaient déjà meilleurs en utilisant du Nafion 112 à la place du Nafion 115. En 2000, Tsypkin et al. étudient la composition de la couche active anodique tant du point de vue des catalyseurs que de l'introduction du PTFE. Ils obtiennent les meilleures performances en appliquant deux couches : une première de noir d'iridium en contact avec la membrane pour l'OER et une seconde de noir de platine pour l'HOR [Tsy00]. Ce n'est qu'en 2010 que ces travaux sont poursuivis et la faisabilité du concept démontrée dans le cadre du projet GENHYPEM.

Des essais préliminaires sur une monocellule de 7 cm² ont en premier lieu permis de caractériser des mélanges Pt_xIr_y à différents ratios pour l'anode, avec des nanoparticules de Pt supportées sur du carbone à la cathode [Gri10]. Dans un second temps, un stack de deux cellules de 250 cm² a été testé avec succès, même si des dégradations significatives ont été observées après plusieurs centaines de cycles (alternance de périodes de 30 min dans chaque mode à 0,5 A/cm²) [Mil11, Ran10]. Le composant final développé est un stack de 7 cellules de 256 cm² avec une puissance nominale de 1,5 kW en électrolyseur et 0,5 kW en pile à combustible [Gri11]. La structure de l'assemblage membrane-électrodes est détaillée sur la Figure 1.18.

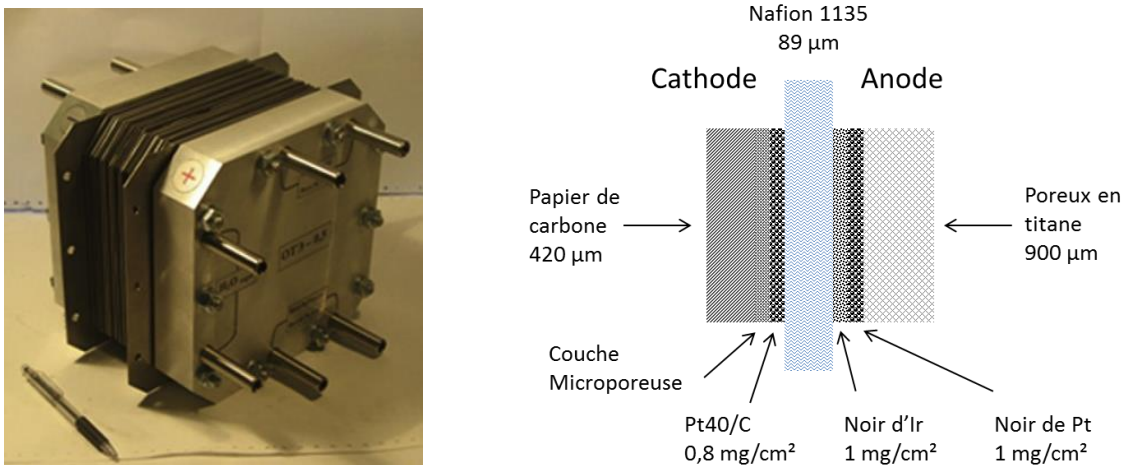
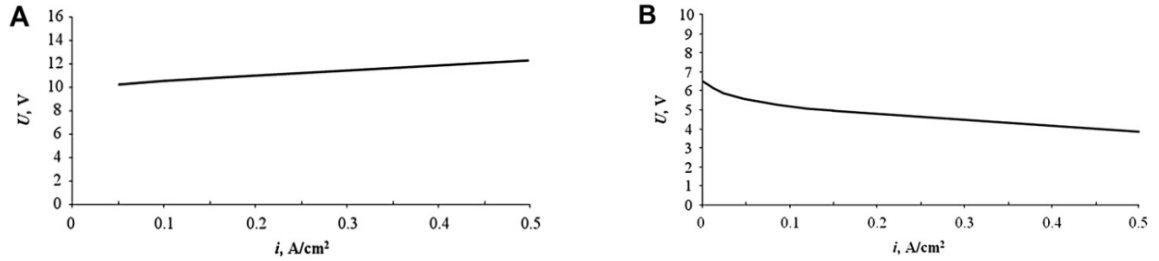


FIGURE 1.18 : PHOTOGRAPHIE DU STACK URFC ET SCHEMA DE LA STRUCTURE DE SES AME [GRI11]

Les essais ont été menés à 80 °C, et jusqu'à une densité de courant maximale de 0,5 A/cm². Pour passer en mode pile à combustible, les compartiments sont d'abord séchés avec de l'argon sec, puis humidifiés avec de l'argon à 50 %HR. Enfin le composant est alimenté en gaz actifs et démarré lorsque l'OCV de chacune des cellules est stable. La commutation d'un mode à l'autre dure au moins 1 h. Les performances obtenues sont de l'ordre de grandeur de celles de composants séparés, ce qui est encourageant. Il resterait à valider la stabilité du composant sur le long terme, déterminer le temps minimal de passage d'un mode à l'autre et optimiser le composant pour fonctionner à des densités de courant plus importantes.



- Pression opératoire 1 atm
- Tension cellule à 0,5 A /cm² 1,74 V

- Pression opératoire 3 bar
- Tension cellule à 0,5 A /cm² 0,55 V

FIGURE 1.19 : COURBES DE POLARISATION MESUREES EN MODE (A) ELECTROLYSEUR (B) PILE A COMBUSTIBLE [GRI11]

1.2.2 Systèmes hybrides

Les difficultés causées par la réalisation d'une électrode bifonctionnelle exposées précédemment ont conduit à la création de solutions intermédiaires permettant de séparer les fonctions électrochimiques, mais de conserver un composant unique en maintenant par exemple l'électrolyte commun. Comme dans une URFC, le nombre de cellules est le même pour la pile et pour l'électrolyseur, en revanche le rapport de surface S_{PAC}/S_{ELYZ} peut être ajusté en fonction de l'application. Il sera généralement compris entre 3 et 5 pour plusieurs raisons : aux points nominaux de fonctionnement respectifs il y a un facteur 2 à 3 sur les densités de courant ; le rendement de l'électrolyseur est supérieur à celui de la pile et la pile vieillit plus rapidement que l'électrolyseur. Plusieurs brevets ont été déposés depuis le début des années 2000 autour de cette idée.

En 2004, R. Mosdale a déposé un brevet avec le CEA à ce sujet [Mos04]. Le principe de l'invention est illustré sur la Figure 1.20. Dans chaque cellule élémentaire, la membrane est commune mais les zones réactionnelles sont isolées électriquement ; par contre, les électrodes restent spécialisées par gaz. Les canaux sont continus : c'est-à-dire, en mode pile à combustible, l'oxygène entre par le trou 39 et circule jusqu'au trou 47 en humidifiant la membrane au passage ; en mode électrolyseur, l'eau est acheminée par le trou 45 et l'oxygène évacué par le trou 37. Un stockage d'eau est prévu dans un réservoir (26) avec la possibilité de le mettre en contact avec la membrane pour l'humidifier par capillarité.

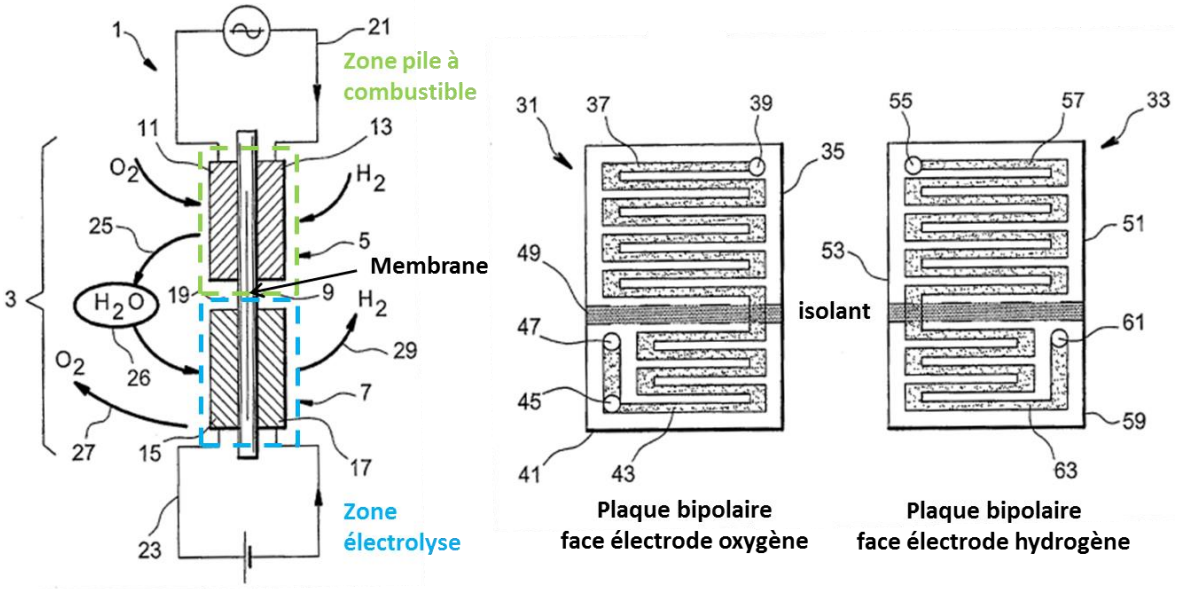


FIGURE 1.20 : PLAN DE LA PILE A COMBUSTIBLE A H_2/O_2 COMPRENANT DES MOYENS DE GENERATION D'H_2 ET O_2 [MOS04]

En 2005, Ito et al. ont publié un brevet avec Suzuki Motor Corporation concernant un système PEM réversible visible sur la Figure 1.21. La membrane est commune même s'il est suggéré qu'elle soit plus épaisse dans la zone électrolyse. Les plaques bipolaires sont également d'un seul tenant et plutôt métalliques. Le point original réside dans le fait de séparer le canal d'alimentation en eau de celui de l'évacuation d'O_2 en mode électrolyseur afin d'éviter la formation d'un mélange diphasique ; les deux canaux sont donc adjacents [Ito00].

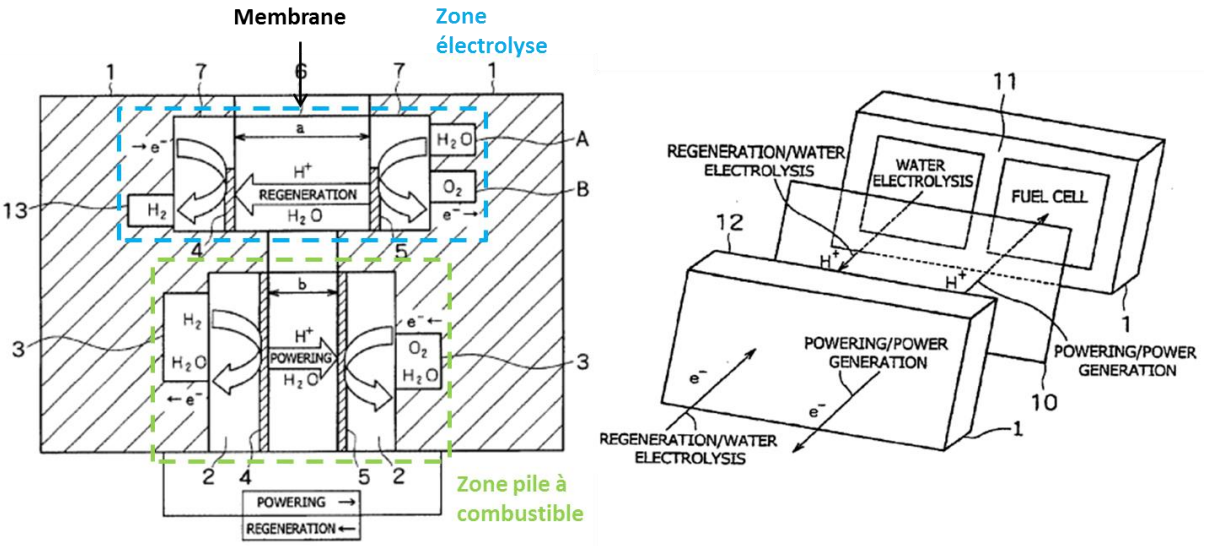


FIGURE 1.21 : PILE A COMBUSTIBLE REVERSIBLE BREVETEE PAR ITO ET AL. [ITO00]

En 2012 est paru un brevet de Solvay dont les inventeurs sont Eric Dubois et Hugo Vandenborre, intitulé « Assembly for reversible fuel cell » [Dub12]. Il s'agit d'un cœur de pile constitué d'une membrane échangeuse d'ions (ICM Ion Conductive Membrane) acide ou alcaline, comprenant deux zones isolées électriquement ou non, dont une sert à générer de l'électricité (EG Electric Generation) et la seconde à effectuer l'électrolyse de l'eau (ELE ELEctrolysis). La membrane peut ou non être la même dans les deux zones. Le ratio des surfaces EG/ELE est compris entre 2,8:1 et 3,5:1.

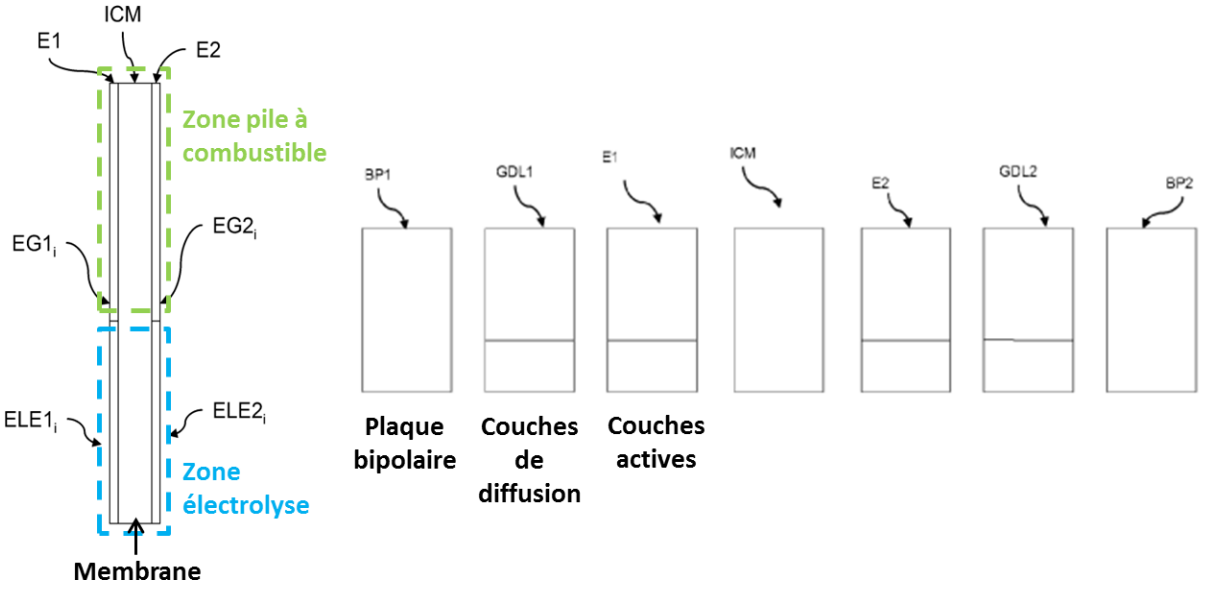


FIGURE 1.22 : ASSEMBLAGE MEMBRANE-ELECTRODES POUR PILE REVERSIBLE [DUB12]

Récemment, Tan et al. ont modélisé un nouveau concept de pile réversible à 3 compartiments décrite par la Figure 1.23 . La structure de base est celle d'une URFC à gaz constants exceptée l'électrode oxygène qui est scindée en deux parties indépendantes fluidiquement et électriquement. Leur modèle 2D implanté sous Comsol Multiphysics® à partir de modèles de pile à combustible PEM et électrolyseur PEM de la littérature leur permet de confirmer la faisabilité de ce concept [Tan13].

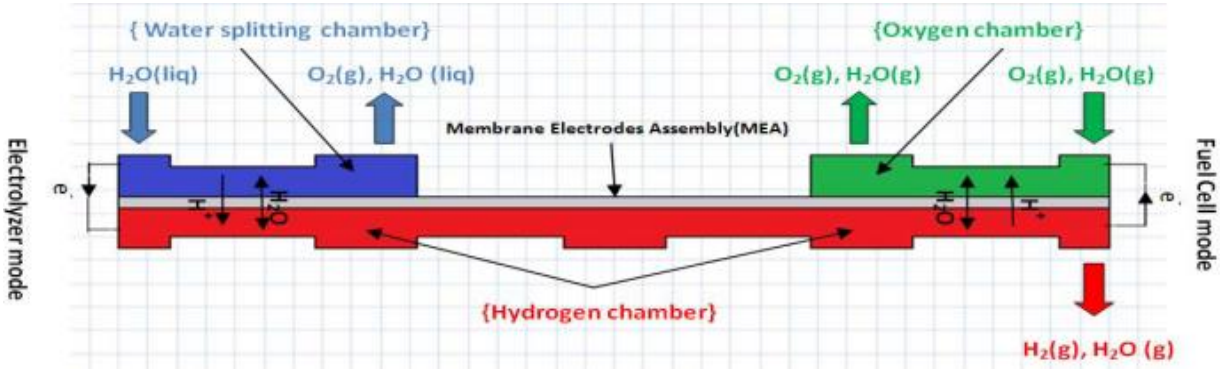


FIGURE 1.23 : PRINCIPE D'UN COMPOSANT PEM REVERSIBLE A 3 COMPARTIMENTS [TAN13]

Ces quatre solutions différentes mettent plus ou moins d'éléments (fluidique, électrique, électrolytique) du composant en commun. Le Tableau 1.3 résume les structures résultantes. L'idée sous-jacente à une membrane commune est souvent de maintenir l'humidité de la membrane dans la zone pile par diffusion de l'eau contenue dans la partie de la membrane utilisée par l'électrolyse.

A ce jour et à notre connaissance, aucun de ces systèmes n'existe au stade commercial, ni à celui de démonstrateur.

TABLEAU 1.3 : COMPARATIF DES QUATRE URFC HYBRIDES PRESENTEES (1 = UNIFIEES, 2 = SEPAREES)

	Plaque bipolaire O_2		Electrode oxygène		Membrane		Electrode hydrogène		Plaque bipolaire H_2	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
CEA	X			X	X			X	X	
SUZUKI	X			X	X	X		X	X	
SOLVAY	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
L2EP/LEPMI		X		X	X		X		X	

1.2.3 Systèmes séparés

Les abréviations suivantes seront utilisées dans ce paragraphe : PV pour photovoltaïque, EOL pour éolien, MH hydrures métalliques, NC non communiqué.

1.2.3.1 Stations de test en laboratoire

TABLEAU 1.4 : LISTE DES INSTITUTS DE RECHERCHE AYANT MIS EN ŒUVRE DES BANCS PEM REVERSIBLES

Année Laboratoire	Localisation	EnR	Electrolyseur	Stockage	Pile à combustible
1997 NASA LeRC [Voe97]	Californie Etats-Unis	PV 2 x 25 kWc	25 kW 200 bar *Hamilton Standard*	H_2 : 0,46 m^3 200 bar O_2 : 0,36 m^3 170 bar	4 x 5 kW *Ballard Power Systems*
2006 NASA GRC [Ben06, Cha06]	Cleveland Etats-Unis	PV 15 kWc (émulé)	15 kW *Lynntech*	H_2 : NC 40 bar O_2 : NC 40 bar	5 kW *Lynntech*
2008 SRNL [Mot08][Cor13]	Caroline du Sud Etats-Unis	PV 13 kWc	7,5 kW *Proton Energy Systems*	H_2 : MH 2 kg	5 kW *Plug Power*
2009 UPS11 [Dou09]	Paris France	-	1 Nm^3/h *CETH*	H_2 : MH 1 Nm^3	1 kW *Kurchatov Institute*
2011 NFCRC [Mac11]	Californie Etats-Unis	PV 5 kWc	1 Nm^3/h 14 bar *Proton Energy Systems*	H_2 : 0,04Nm^3 14 bar	1 kW *ReliOn*

En 1997, le NASA Lewis Research Center (aujourd'hui NASA Glenn Research Center) a construit un des premiers bancs de tests réversible PEM associé à des panneaux solaires dans le désert de Californie [Voe97]. Si l'objectif initial était la fourniture d'énergie pour un habitat lunaire, le but était également d'évaluer les technologies existantes et la complexité d'opération d'un tel système pour des applications terrestres isolées. La plateforme associait deux champs de panneaux solaires de 25 kWc chacun, un électrolyseur de 25 kW pouvant fonctionner jusqu'à 200 bar fourni par Hamilton Standard et quatre piles à combustible de 5 kW fabriquées par Ballard Power Systems. Les piles pouvaient fonctionner jusqu'à 10 bar, en air ou air enrichi à 50 %vol d'O_2 (mélange appelé Nitrox). La capacité de stockage était de 0,46 m^3 à 200 bar pour l'H_2 et 0,36 m^3 à 170 bar pour l'O_2. Seuls des résultats mettant en œuvre l'électrolyseur ou les piles à combustible séparément ont été rapportés, mais pas de tests du système réversible complet en continu.

Le NASA Glenn Research Center a poursuivi ses recherches sur les piles à combustible réversibles comme équipement de stockage pour les applications aérospatiales telles que les avions solaires en haute altitude. En 2006, ils ont opéré un système réversible pendant 5 jours de suite (soit 120h) sans interruption et sans intervention [Ben06]. Les seuls échanges avec l'extérieur étaient l'électricité et la chaleur. Il n'y pas eu de purges et les pertes en eau étaient inférieures à 1 %. Au terme des essais le système était parfaitement opérationnel. Les cycles jour/nuit simulés étaient 16h de charge avec un profil photovoltaïque en cloche de 0 à 15 kW et une décharge constante de 8 h à 4,5 kW. Les deux stacks, pile de 5 kWe et électrolyseur de 15 kWe, ont été fabriqués par Lynntech. Le

rendement aller-retour a été estimé à 40 % mais il ne prenait pas en compte les pertes parasites. Par contre, comme la pile fonctionnait proche de sa puissance maximale, son rendement n'était pas optimal [Cha06]. La pression des réservoirs d'oxygène et d'hydrogène variait de 6 à 30 bar. Les difficultés rencontrées concernaient l'évacuation des contaminants, le suivi des tensions cellules pour identifier les éventuels dysfonctionnements (noyage, assèchement, contamination), le calage des ouvertures de vanne pour éviter les à-coups de pression et les mélanges de gaz et enfin le maintien en température de l'électrolyseur par ses pertes lorsqu'il fonctionnait à bas courant. Les activités de recherche sur cette thématique se poursuivent pour valider plusieurs dizaines de cyclages en autonomie totale et alléger au maximum le système, notamment en optant pour une alimentation des composants sans recirculation.

Le Savannah River National Laboratory a développé un banc de tests réversible pour les applications de secours avec des composants commerciaux (électrolyseur HOGEN Proton Energy Sytems et pile Plug Power), excepté le réservoir de stockage sous forme d'hydrures métalliques (de type AB_5) [Mot08]. Après validation, le banc a été déplacé et connecté à 13 kWc de panneaux solaires pour évaluer la faisabilité technique de ce type de stockage (RFC + MH). Les essais s'intéressent principalement à la bonne intégration du réservoir d'hydrures au sein du système (gestion de la température et de la pression du réservoir, vitesses de remplissage et de vidage). Récemment, un modèle dudit réservoir a été développé et validé expérimentalement puis intégré à un modèle complet du système sous TRNSYS® [Cor13]. Cet outil sera par la suite exploité pour dimensionner au mieux les différents équipements. Dans le cadre d'une coopération autour du projet THEUS (Totalized Hydrogen Energy Utilization System), l'AIST (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) japonais a également testé avec succès un autre nouveau concept de réservoir à hydrures métalliques sur ce banc [Nak13].

Doucet et al. ont proposé un groupe électrogène intégré et automatisé pour des applications domestiques ou en site isolé. Il est constitué d'un électrolyseur produisant 1 Nm^3/h d'H_2 (GenHy 1000 développé par CETH), d'un réservoir d'hydrures d'une contenance de 1 Nm^3 et d'une pile H_2/air d'1 kW développée par le Kurchatov Institute (Hydrogen Energy and Plasma Technology Institute of Russian Research Center) [Dou09]. L'originalité principale étant l'utilisation des hydrures pour le stockage qui permet de réduire les risques liés à la haute pression et d'améliorer le rendement de l'électrolyseur en abaissant sa pression opératoire.

Le National Fuel Cell Research Center en Californie s'est doté d'un banc PEM réversible à l'échelle résidentielle. Le système est constitué de panneaux solaires PV de 5 kWc, un électrolyseur (Proton Energy Systems, HOGEN RE-40) de 1 Nm^3/h et d'une pile à combustible d'1 kW (ReliOn) [Mac11]. Le but de leur étude était de vérifier si les composants PEM pouvaient suivre la dynamique des sources - les panneaux solaires sont connectés directement à l'électrolyseur - et des charges - réelles de type RLC comme des ampoules à incandescence, une télévision - d'une installation domestique. Les résultats ont été positifs, cependant les deux piles testées étaient hybridées avec des batteries dont elles ne pouvaient pas être déconnectées, ce qui leur permettaient de suivre des rampes croissantes et décroissantes de l'ordre du kW/s. Enfin, l'évaluation technico-économique montre qu'au niveau de la durée de vie, la batterie et la pile à combustible sont les éléments les plus pénalisants du système, et que la chaîne hydrogène coûte actuellement deux fois plus cher que son équivalent en batterie.

1.2.3.2 Situation industrielle et démonstrateurs existants

Si près d'une trentaine de projets associant une batterie hydrogène à une ou plusieurs sources renouvelables toutes technologies confondues ont vu le jour depuis le milieu des années 80 [Per13], la très grande majorité combine un électrolyseur alcalin et une pile PEM. Les installations comprenant deux composants PEM sont rares, mais devraient se multiplier grâce aux progrès importants de l'électrolyse PEM ces dernières années et à ses nombreux avantages par rapport à la technologie alcaline : temps de réponse court, fonctionnement possible à fortes densités de courant et hautes pressions, système compact, pureté de l'hydrogène élevée. Le Tableau 1.5 présente une synthèse des caractéristiques techniques de ces projets.

TABLEAU 1.5 : LISTE DES DEMONSTRATEURS COUPLANT DES ENR A UNE BATTERIE HYDROGENE PEM

Année Projet	Localisation	EnR	Electrolyseur	Stockage	Pile à combustible
1991 ATEL [Sch00]	Suisse	PV 90 kWc	90 kW *ABB – Paul Scherer Institute*	NC	2 x 3 kW *Ballard Power Systems*
1992 Solar House [Sch00, Vos96]	Freiburg Allemagne	PV 4,2 kWc	2 kW 30 bar *Fraunhofer ISE*	H_2 : 15 m^3 30 bar O_2 : 7,5 m^3 30 bar	1 kW *Siemens*
2003 Proton Onsite [Fue03, Rem11]	Californie Etats-Unis	PV 10,8 kWc	*Proton OnSite*	H_2 : 280 Nm^3 14 bar	2 x 1,2 kW
2004 HHC [Hne10, Lut10]	Hawaii Etats-Unis	PV 10 kWc EOL 8 kW	1 kW 12 bar *Electric Hydrogen Eh!*	H_2 : 50 Nm^3 12 bar	5 kW 1,4 bar *Plug Power*
2006 EOLHY [Air16, Lef09]	Sassenage France	PV 15 kWc EOL 6 kW	3 Nm^3/h *CETH*	H_2 : 50 Nm^3	2,5 kW *Axane*
2006 WIND2H2 [Har13, Nre16]	Colorado Etats-Unis	PV 10 kWc E0L 10 kW + 100 kW	7,5 kW *Proton Energy Systems*	H_2 : 85 kg H_2 240 bar	5 kW *Plug Power*
2008 PEPITE [Gai11]	Aix-en-Provence France	PV 13,4 kWc (émulé)	22 kW 35 bar *AREVA SE*	H_2 : 200 Nm^3 35 bar O_2 : 100 Nm^3 35 bar	13 kW *AREVA SE*
2010 MYRTE [Dar12, Uni16]	Corse France	PV 560 kWc	200 kW 35 bar *AREVA SE*	H_2 : 4000 Nm^3 35 bar O_2 : 2000 Nm^3 35 bar	200 kW 1,5 bar *AREVA SE*

Le fournisseur d'énergie suisse ALTEL (maintenant Alpiq) s'est lancé dans le premier démonstrateur du genre en 1991. L'électrolyseur d'une puissance de 90 kW était équipé de membranes de type Membrel, technologie qui a été abandonnée par ABB faute de marché à l'époque. Il a cumulé 6000 h de fonctionnement sans dégradation de la pureté des gaz et avec une augmentation de tension cellule d'environ 5 µV/h. Les deux piles H_2/air de 3 kW ont cumulé 3000 h de fonctionnement chacune sans incident majeur avec seulement quelques problèmes de fuite.

La maison solaire autonome de Freiburg, en Allemagne, est un projet exceptionnel puisqu'il a démontré qu'une habitation familiale pouvait être totalement indépendante énergétiquement, grâce à l'énergie solaire passive et active, dans un climat d'Europe centrale. Le bâtiment n'est relié ni au réseau électrique, ni au réseau de gaz et n'a pas de stockage d'énergie fossile. La conception a été optimisée pour réduire au minimum les besoins en chauffage et en électricité ; le toit est équipé de 4,2 kWc de panneaux photovoltaïques. Le stockage saisonnier nécessaire est assuré par le stockage d'hydrogène et d'oxygène. L'eau chaude sanitaire est entièrement issue de capteurs solaires thermiques également sur le toit et des pertes de la pile à combustible lorsqu'elle est en fonctionnement. L'hydrogène est aussi utilisé pour les feux de cuisine et en complément au chauffage par temps très froid. Initialement équipée d'un électrolyseur et d'une pile de technologie alcaline, les deux ont finalement été remplacés par respectivement un électrolyseur de 2 kW développé par le Fraunhofer ISE et une pile de 3,5 kW de puissance nominale mais fonctionnant à 1 kW, fournie par Siemens. L'électrolyseur fonctionnant à 30 bar, il n'y a pas de compresseur en amont des deux réservoirs de 15 m^3 pour l'H_2 et 7,5 m^3 pour l'O_2. La réussite du projet montre qu'en combinant efficacité énergétique (la consommation annuelle de la maison est inférieure à 10 kWh/m²), énergie solaire et système hydrogène (aussi bien pour l'électricité que pour la chaleur), l'autonomie énergétique est possible, d'autant plus que cette expérience a été menée il y a presque 20 ans…



FIGURE 1.24 : MAISON SOLAIRE AUTONOME DE FREIBURG

Proton Onsite a testé en 2003 son système régénératif Unigen pour stocker de l'électricité photovoltaïque à China Lake en Californie pendant 60 jours [Fue03]. Le système comprenait un électrolyseur, deux piles PEM de 1,2 kW et un stockage sous forme d'hydrogène comprimé de 840 kWh. Il n'y a pas d'informations disponibles sur la seconde phase du projet, et il ne semble pas y avoir eu de suite commerciale pour ce système.



FIGURE 1.25 : SYSTEME REGENERATIF UNIGEN RE SYSTEM DE PROTON ONSITE [REM11]

Le Hawaii Hydrogen Power Park est un projet qui a été financé par le département de l'énergie américain (DOE US Department Of Energy) pour démontrer la pertinence de l'hydrogène comme moyen de stockage de l'électricité, notamment dans un contexte insulaire. Il s'agissait aussi de sensibiliser la population et les autorités aux infrastructures hydrogène. L'installation comprend une éolienne de 8 kW, 10 kWc de modules photovoltaïques, des batteries au plomb et une chaîne hydrogène. L'ensemble alimente un bureau ou un banc de charge via un bus continu commun à 48V. Le premier électrolyseur s'est dégradé rapidement et a dû être remplacé. Il n'y a pas eu d'autres dysfonctionnements des composants PEM signalés par la suite. Aujourd'hui, l'installation reste fonctionnelle et est utilisée à des fins pédagogiques, mais faute de fonds pour l'entretenir et la surveiller, elle est arrêtée la plupart du temps.

Le projet EOLHY (Alimentation électrique ininterrompue autonome à partir de sources renouvelables intermittentes par production et stockage d'hydrogène et pile à combustible) est un projet financé par l'Agence Nationale de la Recherche dans le cadre des travaux Pan-H. Il s'est déroulé entre 2006 et 2010. Les partenaires étaient Axane, CETH (Compagnie Européenne des Technologies de l'Hydrogène), IMS Bordeaux (laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système), SUPELEC, Université Paris-Sud 11 et Air Liquide. L'objectif était de réaliser un système de production autonome à partir de sources renouvelables pour alimenter en continu une charge de 1,5 kW représentative d'une antenne relais. Après l'évaluation des gisements solaire et éolien, les éléments de la chaîne ont été dimensionnés pour aboutir à la réalisation d'une plateforme grandeur réelle sur le site d'Air Liquide à Sassenage. Les composants ont été intégrés dans un conteneur et l'architecture électrique choisie est un bus continu à 48 V. Toutefois, le démonstrateur n'a jamais fonctionné notamment à cause d'un mauvais choix de stratégie de contrôle-commande [Lef14].



FIGURE 1.26 : CONCEPT ET INSTALLATION DU PILOTE EOLHY SUR LE SITE D'AIR LIQUIDE DTA [LEF09]

Le projet Wind2H2 est un partenariat entre le NREL (National Renewable Energy Laboratory) et Xcel Energy qui a pour but l'amélioration de l'efficacité de la production d'H_2 à partir de sources renouvelables et en grandes quantités afin d'atteindre un coût compétitif. La plateforme regroupe plusieurs sources renouvelables (10 kW de PV, deux éoliennes de 10 kW et 100 kW), plusieurs électrolyseurs de technologies et puissances différentes, une pile à combustible, un moteur à combustion interne et deux stockages d'H_2 à 240 et 410 bars. Les études menées se focalisent sur

plusieurs points : le couplage le plus direct possible entre éolien et électrolyse et la comparaison des performances des technologies PEM et alcaline dans ce cadre, le développement de convertisseurs de puissance spécifiques à cette application, l'accumulation d'expérience sur l'opération d'une installation H_2, l'identification des problèmes de sécurité et de contrôle qui y sont liés, la démonstration du fonctionnement de la chaîne H_2 pour du support réseau, l'évaluation des zones où les rendements peuvent être améliorés et les coûts réduits.

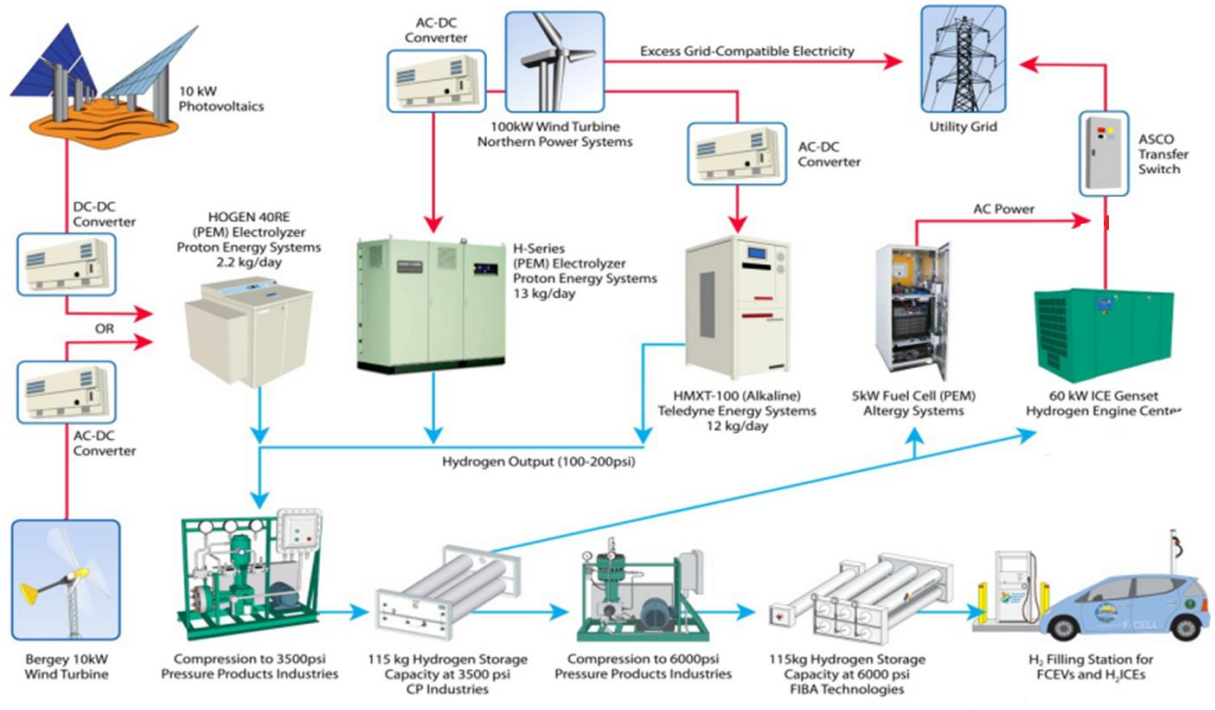


FIGURE 1.27 : SCHEMA DE L'INSTALLATION DU PROJET WIND2H2 [NRE16]

Le projet PEPITE (Projet d'Etudes et d'expérimentation de Puissance pour la gestion des énergies Intermittentes par les Technologies Electrochimiques) est un projet financé par l'Agence Nationale de la Recherche dans le cadre des travaux Pan-H. Il s'est déroulé entre 2008 et 2011. Les partenaires étaient AREVA Stockage d'Energie, coordonnateur du projet, le CEA-LITEN, l'Université de Corse, le LAPLACE et ARMINES (Association pour la recherche et le développement des méthodes et processus industriels). Les objectifs étaient de démontrer que le couplage EnR-H_2 était capable de répondre à différentes applications représentatives des futurs marchés potentiels. Le projet était donc divisé en trois parties. La première concernait la réalisation d'un démonstrateur autonome pour alimenter sans interruption un site technique isolé à partir d'énergie photovoltaïque. La seconde partie concernait l'alimentation d'un village retiré sur l'île de la Réunion, et la dernière partie l'étude préliminaire du projet MYRTE, dont le but est d'effectuer de l'écrêtage de pointes sur le réseau électrique Corse à partir d'une ferme photovoltaïque. Les travaux de thèse de F. Gailly ont entièrement été consacrés à la première partie du projet, plus particulièrement à l'étude des différentes architectures électriques et stratégies de gestion d'énergie possibles pour le micro-réseau [Gai11]. Le cas d'étude était un pylône météorologique situé sur le site du CEA à Cadarache. Le profil de consommation choisi était une consommation constante de 6500 W, 24 h/24 h, incluant la consommation spécifique de la station, mais aussi les consommations parasites des

auxiliaires de la batterie hydrogène. Un dimensionnement optimal de l'installation a préalablement été réalisé grâce à un code, nommé ORIENTE, spécialement développé pour la simulation des systèmes hybrides couplés à une chaîne hydrogène [Dar10]. Le démonstrateur a finalement été implanté en 2011 sur le site d'AREVA Stockage d'Energie à Aix-en-Provence et été testé avec succès lors de campagnes d'essais étalées sur plusieurs mois (Figure 1.29). L'architecture électrique retenue est celle d'un bus AC triphasé car elle s'est avérée la plus efficace énergétiquement : elle est détaillée sur la Figure 1.28. Le système comprend 13,4 kWc de panneaux photovoltaïques, émulés, un électrolyseur de 22 kW, une pile à combustible d'une puissance de 13 kW et un pack de quatre batteries plomb-acide.

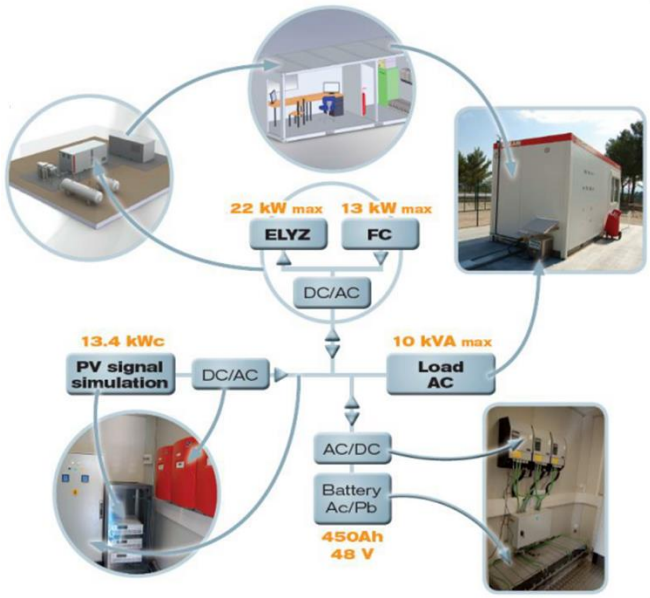


FIGURE 1.28 : ARCHITECTURE ELECTRIQUE AVEC BUS AC RETENUE POUR LE DEMONSTRATEUR DU PROJET PEPITE [GAI11]

L'électrolyseur fonctionne à 35 bar pour le stockage direct des gaz sans étage de compression supplémentaire. Les réservoirs sont de 200 Nm^3 pour l'hydrogène (18 kg d'H_2) et 100 Nm^3 pour l'oxygène. Cela représente seulement 1/20 des quantités calculées par simulation pour assurer l'autonomie sans interruption du site [Dar10].

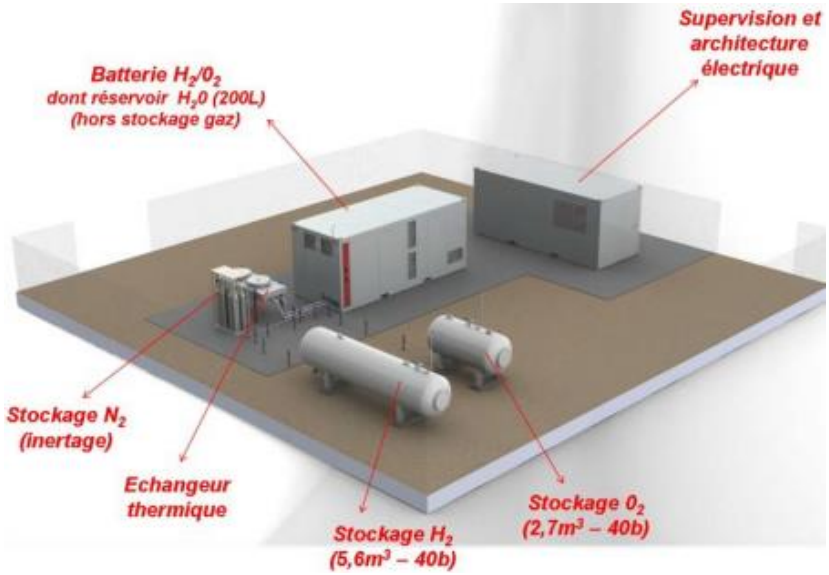


FIGURE 1.29 : SCHEMA D'IMPLANTATION DU PROTOTYPE DU PROJET PEPITE [GAI11]

Dans la continuité de PEPITE, le projet MYRTE (Mission hYdrogène Renouvelable pour l'inTégration au réseau Electrique) vise à étudier le déploiement du stockage de l'énergie photovoltaïque via l'hydrogène à grande échelle. C'est le résultat d'une collaboration entre l'Université de Corse, AREVA Stockage d'Energie, le CEA, et la société Raffalli, financée par l'Europe et plusieurs institutions publiques locales. L'objectif de la plateforme est à la fois d'améliorer la gestion du réseau en fournissant les pics de consommation journaliers et d'augmenter la capacité de production électrique totale en ayant recours à une énergie renouvelable intermittente sans déstabiliser le réseau (lissage de la production). En effet, les réseaux électriques iliens, de petite dimension et non interconnectés, sont particulièrement sensibles aux fluctuations de puissance. Cependant, ces territoires ont tout intérêt à développer les énergies renouvelables car l'importation d'énergies fossiles est très onéreuse.

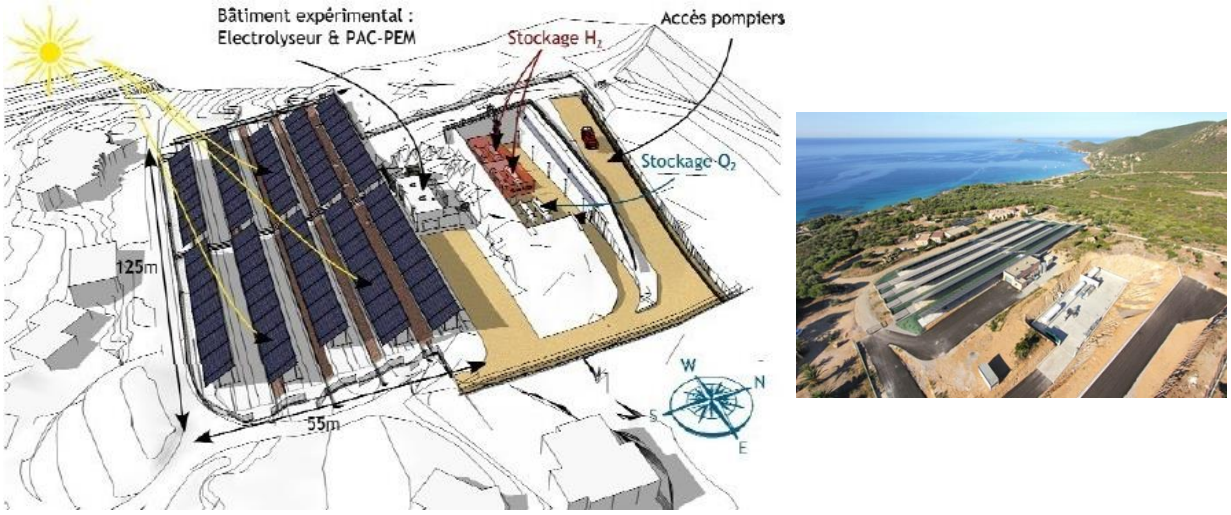


FIGURE 1.30 : PLAN DE L'AVANT-PROJET EN 2007 ET VUE DU SITE ACTUEL [UNI16]

La plateforme a été inaugurée le 9 janvier 2012 à Vignola, près d'Ajaccio. Le champ photovoltaïque a une puissance de 560 kWc et s'étend sur une surface de 3700 m². Il est relié via 28 onduleurs triphasés de 17 kW. Dans une première phase du projet, un électrolyseur de 50 kW et une pile à combustible de 100 kW ont été mis en service. A terme, comme exposé sur la Figure 1.31, la puissance de la pile sera doublée pour atteindre 200 kW et celle de l'électrolyseur quadruplée pour atteindre 200 kW également, soit une capacité de production de 40 Nm^3/h. La batterie hydrogène inclut un réservoir d'eau de 400 L, quatre réservoirs d'H_2 et deux réservoirs d'O_2 qui contiennent respectivement au maximum 3920 Nm^3 et 1960 Nm^3. La chaleur dégagée par les composants sera stockée (dans des matériaux à changement de phase et de l'eau) et utilisée pour la climatisation des bâtiments. Dans le cadre du projet HyCube, McPhy doit ajouter à la plateforme un stockage adiabatique sous forme d'hydrures de 24 kg d'H_2.

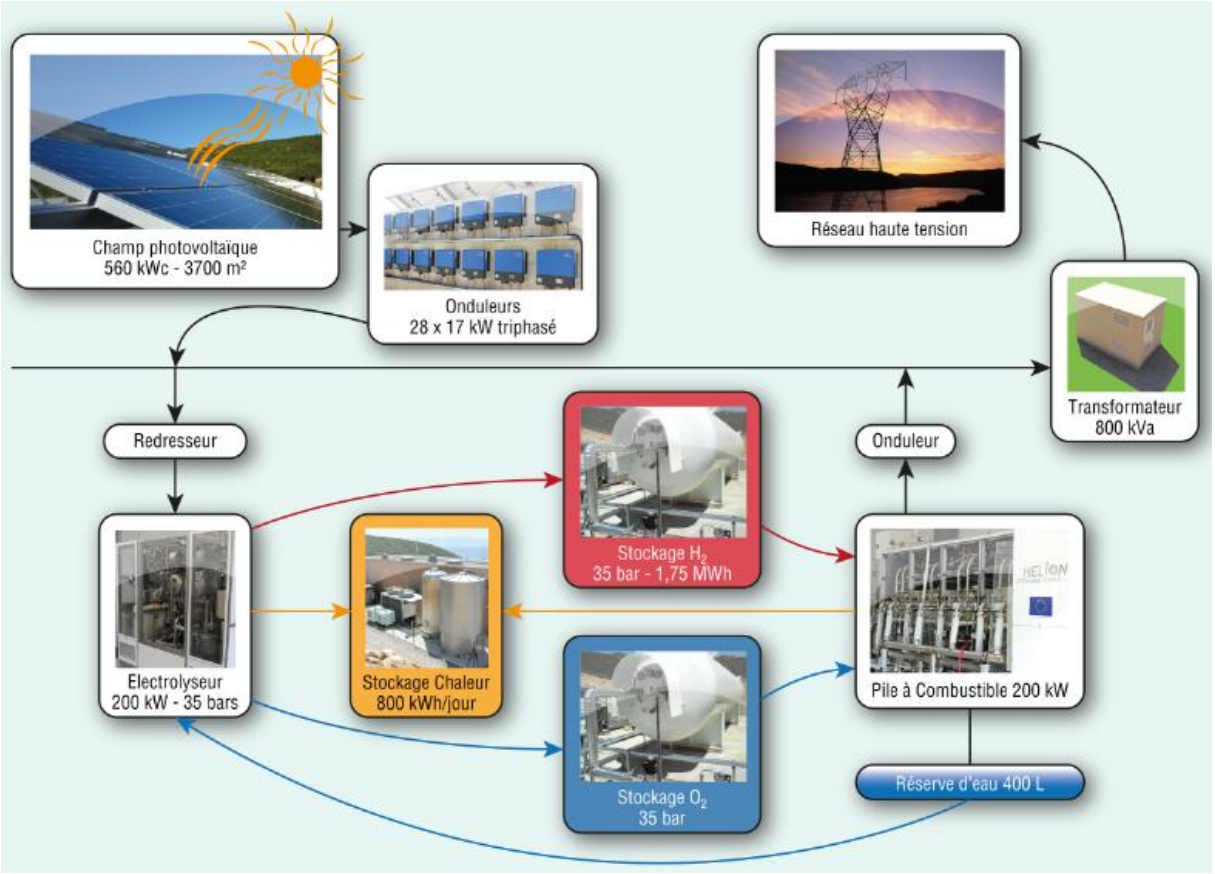


FIGURE 1.31 : SCHEMA DE PRINCIPE DU SYSTEME MYRTE [UNI16]

Dans la lignée de la maison solaire de Freiburg, le siège de l'agence d'intérim Abalone à Saint-Herblain près de Nantes est un bâtiment conçu pour être énergétiquement autonome en faisant appel aux énergies solaire et éolienne et à un stockage hydrogène. Il semble cependant que le projet se soit heurté aux dispositifs réglementaires qui ne permettent pas la production d'hydrogène dans un bâtiment, ni un stockage de grande capacité. L'hydrogène qui alimente la pile à combustible Hydrogenics de 10 kW serait donc acheté et non pas produit sur place comme prévu.

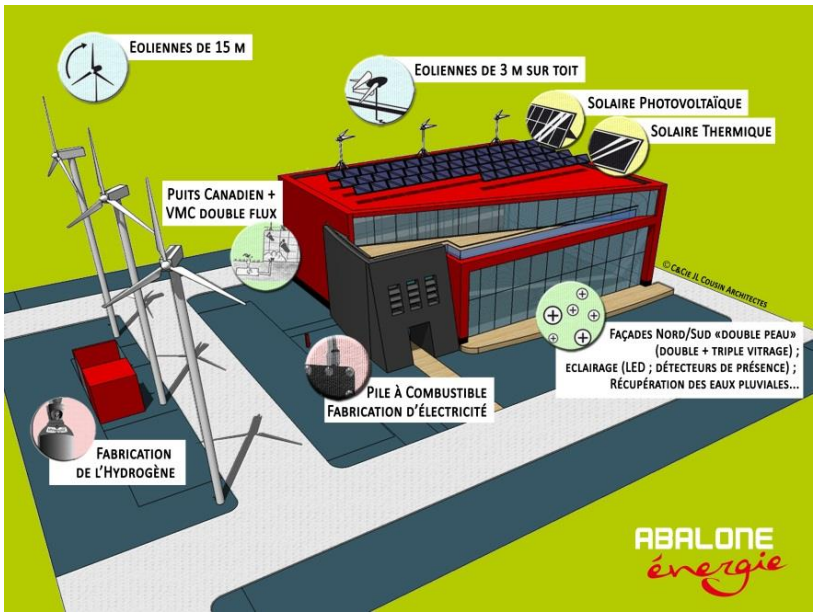


FIGURE 1.32 : SCHEMA 3D INITIAL DU BATIMENT ABALONE [ABA16]

Faisant suite aux travaux sur les URFC (1.2.1.3), l'ESA finance un projet de démonstration d'une batterie H_2/O_2 en boucle fermée dont les partenaires sont CMR Prototech, Astrium et le Département Matériau du NTNU (Norwegian University of Science and Technology) [Esa14]. Le système associe un stack PAC de 1 kW HTPEM utilisant une membrane PBI dopée à l'acide phosphorique, avec un circuit de refroidissement liquide, et un électrolyseur PEM. La première phase du projet a été validée : le stack PAC et le démonstrateur ont été construits et le système a fonctionné en boucle fermée pendant 1350 cycles en PAC et le double en ELYZ.

1.2.3.3 Des verrous technologiques mais pas seulement

Une des premières complications liées à la mise en œuvre de la batterie H_2 concerne les arrêts/démarrages réguliers des composants (montées en pression et en température) et les inertages à l'azote éventuels pour prolonger la durée de vie. Ces opérations complexifient d'autant le système final et consomment de l'énergie. De plus, cela empêche une commutation instantanée entre les deux modes de fonctionnement, ce temps mort doit être réduit au maximum.

Une seconde spécificité de la batterie H_2 est la bande morte de puissance due aux seuils minimaux de démarrage des composants. Pour des raisons de sécurité, on préfèrera ne pas faire fonctionner un électrolyseur PEM en dessous de 0,1 - 0,2 A/cm² (ou 10 % de sa puissance nominale), car, à faible densité de courant, le phénomène de perméation des gaz à travers la membrane est important et donc le risque de générer des mélanges explosifs est élevé. Dans le cas de la pile à combustible, on évite un fonctionnement en dessous de 0,1 - 0,15 A/cm² (environ 20 % de sa puissance nominale) car le haut potentiel favorise la détérioration des électrodes en graphite, ce qui diminue la durée de vie du composant. A cela s'ajoute la consommation de leurs auxiliaires respectifs. Il existe donc une gamme de puissance dans laquelle la batterie H_2 ne peut être opérée. Cela impose son hybridation avec un autre élément de stockage d'énergie pour assurer la continuité de service.

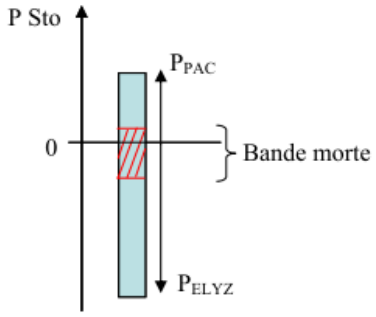


FIGURE 1.33 : BANDE MORTE DE PUISSANCE D'UNE BATTERIE H_2 [GAI11]

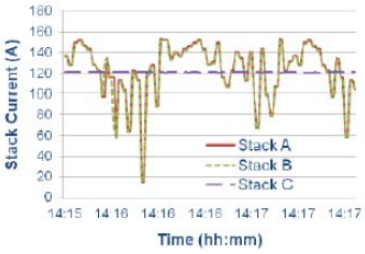
Le plus souvent le couplage est effectué avec des batteries au Pb (pour des raisons économiques), mais il est possible d'utiliser des batteries Li-ion ou des super-condensateurs. Dans une application type autonome ou « clef en main » de faible puissance, le second élément de stockage sera intégré, mais ce ne sera pas obligatoirement le cas dans une application micro réseau où elle pourra avoir un rôle supplémentaire de stockage secondaire. Auquel cas, elle ne sera pas dimensionnée uniquement pour compléter la batterie H_2. Par exemple, Atawey envisage d'utiliser les batteries Ac/Pb pour le stockage journalier car elles ont un rendement élevé, et l'hydrogène pour le stockage saisonnier. Enfin si la batterie H_2 est connectée au réseau pour une application de forte puissance, la bande morte de puissance pourra être prise en charge par celui-ci.

Architecture électrique et stratégie de contrôle

L'architecture électrique et la stratégie de contrôle sont des points-clefs pour la viabilité du système. Dans les applications et démonstrateurs de petites puissances (quelques kW), la solution la plus répandue est un bus continu à 48 V [Lef09, Lut10]. Dans ce cas, le pack de batteries a aussi pour rôle le maintien de la tension de ce bus. Cependant, les bus mixtes DC-AC offrent une plus grande flexibilité en termes d'évolution d'un micro-réseau (raccordement de nouvelles sources, charges ou éléments de stockage), en adéquation avec le concept de smart-grid. Le choix de la stratégie de contrôle pour le système réversible hybride a un impact important sur l'efficacité du système et le taux d'utilisation des composants. Les priorités entre les stockages doivent être judicieusement établies pour optimiser le rendement global. Il est possible d'implémenter des séquences automatiques qui emploient la PAC pour recharger les batteries permettant de la maintenir en fonctionnement à faible courant et donc de la maintenir en température lorsque la batterie H_2 est dans une phase d'électrolyse. Concernant l'architecture électrique, l'électrolyseur est souvent connecté directement aux panneaux photovoltaïques [Mac11] ; sur la plateforme Wind2H2 le NREL étudie l'impact d'un profil éolien sur le vieillissement des électrolyseurs. Pour cela, trois stacks Proton Onsite sont opérés simultanément au même courant moyen mais deux avec un profil variable représentatif d'un profil éolien et un avec un profil constant. Les résultats obtenus après 7500 h de tests sont présentés sur la Figure 1.34 : un des stacks présentait un taux de dégradation plus important que les deux autres ; il s'est arrêté peu de temps après. Les deux stacks restants avaient des vitesses de dégradation comparables. Ils ont été échangés pour la suite des tests, mais un second stack s'est arrêté. A noter que ces stacks avaient été longuement stockés sans précaution. Les tests ont été relancés avec deux stacks neufs pour 4000 h. Les premiers résultats semblent indiquer qu'il n'y avait pas d'impact [Har13].



Photographie des trois stacks ELYZ de 34 cellules



Extrait des profils en courant imposés aux trois stacks

Mode	Average Decay µV/cell-h
Variable	16.7
Variable	9.7
Constant	9.2
Hours	7,538

Dégradation des performances après 7500 h de tests

FIGURE 1.34 : ETUDE DU COUPLAGE DIRECT EOLIEN - ELECTROLYSEUR PAR LE NREL [AND12, HAR13]

Balance-of-plant

L'intégration du système réversible fait aussi partie des défis majeurs à relever en vue du déploiement des batteries H_2. Avoir des composants électrochimiques présentant de très bonnes performances est une condition nécessaire mais pas suffisante à l'obtention d'un système efficace. Il faut également minimiser les pertes parasites dues aux auxiliaires (balance-of-plant BOP). Les systèmes de gestion de l'eau, de la thermique et l'électronique de puissance doivent être mis en commun au maximum. Maclay et al. rapportent une consommation des auxiliaires de leur électrolyseur Hogen RE 40 (7,5 kW) de 430 W [Mac11]. Pour modéliser la consommation des auxiliaires des composants dans leur code de calcul, Darras et al. utilisent les équations suivantes [Dar10]:

$$P_{aux-ELYZ} = 1840W + 17{,}6\%P_{ELYZ}$$

$$P_{aux-PAC} = 50W + 20\%P_{ELYZ}$$

Comme évoqué précédemment (1.1.2), le séchage du ou des gaz est un poste de consommation énergétique important. Dans les systèmes électrolyseurs commerciaux testés par le NREL, l'H_2 est séché grâce à des cartouches dessicantes qui sont régénérées en y circulant de l'H_2 sec qui est ventilé. Ces pertes sont estimées à 5 à 10 % de l'H_2 produit [Har13]. En effectuant des mesures, sur un électrolyseur Giner, ils les ont estimées à 3,5 %.

Si l'hydrogène est stocké sous forme d'hydrures, le couplage des circuits thermiques de la PAC et du réservoir peut permettre de valoriser la chaleur dégagée par la PAC pour la désorption des hydrures.

Retours des projets

Un problème souvent rencontré est celui du maintien en pression et en température de l'électrolyseur lorsque la pile est en fonctionnement ; une solution consiste à l'isoler thermiquement. Le stockage avec un réservoir d'hydrures génère également des difficultés dans la gestion de l'aspect thermique et des vitesses de remplissage et vidage. Enfin, les pannes rencontrées sont plus souvent liées aux auxiliaires des systèmes ou au contrôle commande qu'aux composants électrochimiques.

Coût économique

L'application de la batterie H_2 avec des composants PEM pour l'alimentation de sites isolés techniques (stations météos, antennes pour les télécommunications) est faisable techniquement mais encore bien trop chère. Pour être compétitif sur ce marché, une réduction importante des coûts doit être réalisée.

De manière générale, les deux freins majeurs au déploiement actuel des batteries H_2 avec des composants PEM sont le coût d'investissement pour l'électrolyseur et la durée de vie de la PAC. L'implantation et le maintien en fonctionnement de ce type d'équipements restent encore très tributaires des diverses subventions publiques.

Réglementation et acceptation sociale

Enfin, deux facteurs importants sont à prendre en compte pour le déploiement des batteries H_2, et des technologies hydrogènes en général : l'évolution du cadre réglementaire et normatif qui est adapté à l'usage industriel de l'hydrogène et non à son usage comme vecteur d'énergie, et l'acceptation sociale. L'hydrogène est souvent perçu comme étant dangereux et cela peut être un frein pour les décideurs et futurs utilisateurs. Dans cette optique, le stockage basse pression avec des hydrures pourraient favoriser le développement des installations en intérieur, puisque perçu comme moins risqué par les usagers potentiels.

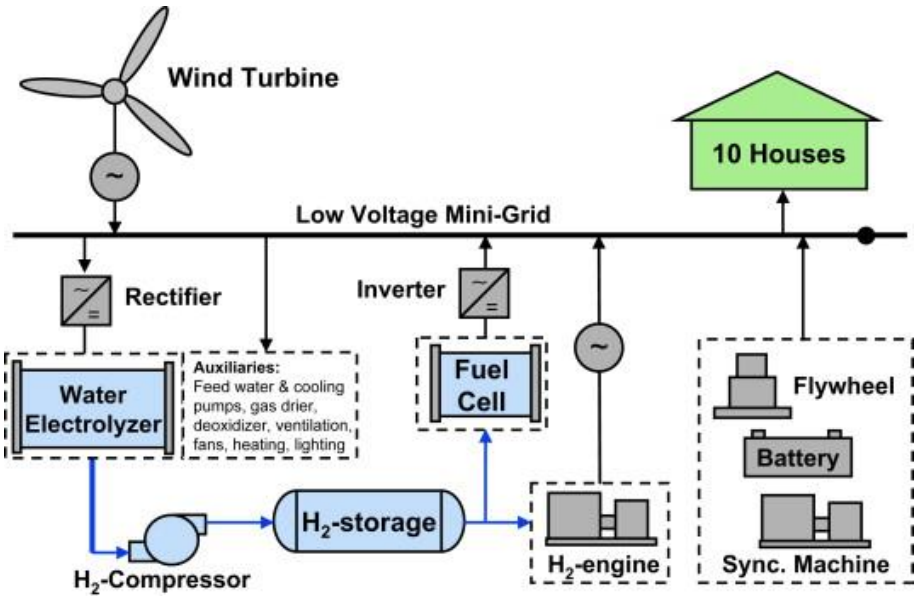


FIGURE 1.35 : SCHEMA DE L'INSTALLATION REELLE DU DEMONSTRATEUR DE L'ILE D'UTSIRA [ULL10]

La Figure 1.35 est une tentative de mise en évidence du contraste entre l'idée de départ d'une installation présentée en début de chapitre sur la Figure 1.6, et la complexité de sa réalisation concrète.

1.3 Conclusion

Le concept de pile à combustible réversible PEM date des années 1960 dans le cadre de missions spatiales. Il a reconnu un regain d'intérêt à la fin des années 90 et au début des années 2000. Mais malgré de nombreux travaux et démonstrateurs, la réalisation d'un unique composant réversible PEM basse température performant ne semble pas atteignable aujourd'hui. Dans le même temps, les besoins en stockage d'électricité créés par la part grandissante des énergies renouvelables dans le mix énergétique placent la batterie H_2 dans la liste des systèmes pouvant aider à absorber les fluctuations de production de ces sources. Dans ce domaine, c'est la capacité à stocker l'énergie sur des semaines ou des mois et non pas l'efficacité qui donne l'avantage à la batterie H_2 sur ses concurrents. La versatilité de l'H_2 suscite beaucoup d'idées, mais concrètement il n'existe que quelques rares produits commerciaux actuellement.

Les associations électrolyseur alcalin - moteur à hydrogène ou PEMFC sont à ce jour les plus répandues pour les systèmes H_2/électricité. Cependant, l'électrolyseur PEM se prêtant a priori mieux aux modes de production transitoire que son homologue alcalin, il devrait à terme le remplacer. Pour associer deux composants PEM au sein d'une batterie H_2, on aura tout intérêt à les faire fonctionner dans des conditions opératoires proches et à réduire les temps de commutation d'un mode à l'autre pour optimiser le BOP. Pour certains secteurs d'application (le domestique par exemple), la batterie H_2 ne sera concurrentielle qu'à condition de valoriser la chaleur.

Enfin, dans tous les cas, la batterie H_2 est vouée à intégrer un réseau électrique, et la conception et le dimensionnement d'un système énergétique hybride - multi-sources, multi-charges avec plusieurs éléments de stockage - est une tâche complexe. Il faut également prendre en compte des facteurs tels que le vieillissement des composants électrochimiques. Cela requiert une modélisation fine de chaque composant afin de pouvoir mettre en œuvre des méthodes d'optimisation poussées. C'est dans ce contexte que s'inscrivent les travaux de cette thèse.

Chapitre 2

Approche générique de caractérisation et modélisation des composants de type PEM

Sommaire

2.1 Structure et fonctionnement d'un composant PEM 59

2.1.1 Principe de la technologie PEM 59

2.1.2 Structure des composants PEM 61

2.1.2.1 Les catalyseurs 62

2.1.2.2 Les électrodes 63

2.1.2.3 Interface membrane-électrode : le film ionomère et le point triple 64

2.1.2.4 L'électrolyte 65

2.1.2.5 Les couches de diffusion 67

2.1.2.6 Les plaques bipolaires 68

2.1.2.7 Mise en œuvre 69

2.1.3 Aspects thermodynamiques du composant théorique 71

2.1.3.1 A l'équilibre thermodynamique : la force électromotrice 71

2.1.3.2 Hors équilibre thermodynamique : le passage d'un courant 72

2.1.3.3 Dépendance de la tension réversible aux conditions opératoires 73

2.1.4 Rendements 76

2.1.5 Description des phénomènes physico-chimiques 79

2.1.5.1 Phénomènes d'activation 79

2.1.5.2 Double couche électrochimique 86
2.1.5.3 Phénomènes de transport des espèces 87
2.1.5.4 Phénomènes ohmiques 91
2.1.5.5 Phénomènes parasites 92
2.2 Outils de caractérisation employés 97
2.2.1 Courbe de polarisation 98
2.2.1.1 Principe 98
2.2.1.2 Mise en œuvre 98
2.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) 100
2.2.2.1 Mise en œuvre 100
2.2.2.2 Interprétation des spectres 103
2.2.2.3 Modélisation des mesures par SIE 107
2.2.2.4 Méthode d'extraction multispectres (MSP) 111
2.2.3 Balayages en courant de forte amplitude 112
2.2.4 Superposition de caractérisations 113
2.2.5 Voltampérométrie ou voltammétrie 113
2.3 Modélisation 115
2.3.1 Aspects théoriques sur l'identification de modèles paramétriques 118
2.3.2 Nouvelle approche systémique pour l'appréhension du composant PEM 121
2.3.3 Utilisation de la méthode des plans d'expériences (PEX) 124
2.3.4 Modélisation par analogie électrique 128
2.3.5 Hypothèses de modélisation 128
2.3.6 Modèle quasi statique 129
2.3.7 Modèle dynamique petit signal 133
2.3.8 Modèle dynamique fort signal 138
2.3.9 Couplage des modèles et exploitation optimale des caractérisations 139
2.3.10 Résolution numérique 140
2.4 Conclusion 141

Une présentation générale de la technologie PEM ouvre ce chapitre avec l'introduction des principaux éléments constituant les composants ainsi que leur rôle. S'ensuit une approche théorique commune de description et de modélisation des différents phénomènes physico-chimiques intervenant dans les piles à combustible comme dans les électrolyseurs. Les outils de caractérisation expérimentaux mis en œuvre sont également exposés de manière générique. Le LAPLACE a beaucoup travaillé à ce jour sur la séparation des phénomènes physico-chimiques par des approches fréquentielles. Les présents travaux ouvrent une nouvelle voie qui consiste à les distinguer de plus en fonction de leur sensibilité aux conditions opératoires. La méthodologie retenue pour nos investigations expérimentales est celle des plans d'expérience qui permet d'une part d'organiser les essais, et d'autre part de caractériser en vue de la modélisation, l'influence répartie des variables opératoires sur le comportement des composants. Enfin la dernière section est consacrée à l'identification paramétrique et aux modèles statiques et dynamiques développés, qui bien qu'ayant une solide base commune, présentent des particularités propres à chacun des composants.

2.1 Structure et fonctionnement d'un composant PEM

2.1.1 Principe de la technologie PEM

La pile à combustible et l'électrolyseur PEM sont des convertisseurs d'énergie électrochimiques qui transforment l'énergie chimique en énergie électrique et thermique et réciproquement. La réaction globale mise en jeu dans les deux composants est la suivante :

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow H_2O + électricité + chaleur \qquad (2.1)$$

L'enthalpie de réaction standard est celle de formation ou de dissociation de l'eau liquide :

$$\left|\Delta_r H^\circ\right| = 286\ kJ/mol \qquad (2.2)$$

Les électrodes sont le siège de deux demi-réactions d'oxydoréduction simultanées :

- Electrode négative : couple H^+/H_2
  E^0 = 0,000 V versus ESH
  $$H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^- \qquad (2.3)$$
- Electrode positive : couple O_2/H_2O
  E^0 = 1,229 V versus ESH
  $$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2O \qquad (2.4)$$

La polarité des électrodes des deux composants est inversée : ainsi l'anode (lieu de l'oxydation) est l'électrode négative pour une pile à combustible et positive pour un électrolyseur, et vice versa pour la cathode (lieu de la réduction). Le Tableau 2.1 précise les réactions se déroulant à chaque électrode.

TABLEAU 2.1 : REACTIONS CHIMIQUES INTERVENANT AUX ELECTRODES DE CHAQUE COMPOSANT

	Pile à Combustible	**Electrolyseur**
Anode	Oxydation de l'H_2 (Hydrogen Oxydation Reaction HOR)	Dégagement de l'O_2 (RDO ou Oxygen Evolution Reaction OER)
Cathode	Réduction de l'O_2 (Oxygen Reduction Reaction ORR)	Dégagement de l'H_2 (RDH ou Hydrogen Evolution Reaction HER)

L'électrolyte solide est une membrane acide polymère échangeuse de protons qui empêche la recombinaison directe de l'hydrogène et de l'oxygène. Comme son nom l'indique, elle permet la traversée des ions H^+ d'une électrode à l'autre, tandis que les électrons doivent transiter par un circuit électrique extérieur au composant. Les quatre réactions d'oxydo-réduction nécessitent la présence d'un catalyseur : à l'électrode négative le platine est classiquement utilisé, à l'électrode positive le platine est également employé en pile et l'oxyde d'iridium (IrO_2) typiquement en électrolyseur.

La Figure 2.1 illustre le fonctionnement d'une monocellule pile à combustible PEM. La cellule est alimentée continument en hydrogène et en oxygène gazeux. A l'anode, la molécule d'H_2 est dissociée en protons et en électrons. Les protons migrent à travers la membrane sous l'effet du champ électrique et du gradient de concentration. Les électrons, quant à eux, passent par les plaques collectrices et circulent dans un circuit externe créant ainsi un courant électrique. A la cathode, l'oxygène, les électrons et les protons se combinent pour former des molécules d'eau en dégageant de la chaleur.

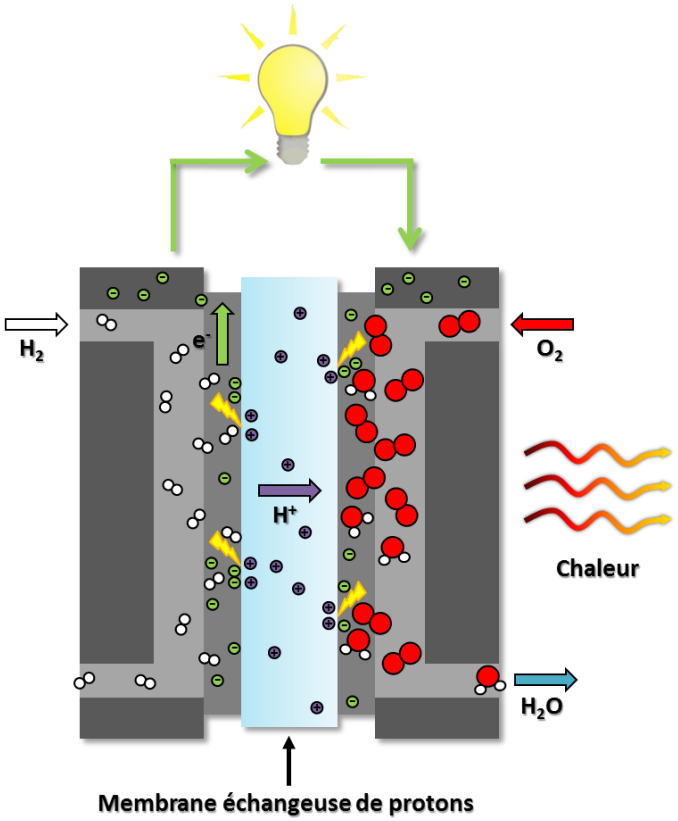


FIGURE 2.1 : PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE MONOCELLULE PILE A COMBUSTIBLE PEM EN H_2/O_2

2.1.2 Structure des composants PEM

Une cellule élémentaire a une tension maximale de l'ordre du volt, tandis que le courant qu'elle pourra délivrer dépend de sa surface active. Ces deux composants ont donc un caractère naturel basse tension fort courant. Pour obtenir un niveau de tension exploitable, les cellules sont montées en série électriquement et en parallèle fluidiquement au sein d'empilements de type filtre presse appelés stack. Le cœur du composant est l'Assemblage Membrane Electrode (AME ou MEA Membrane Electrode Assembly).

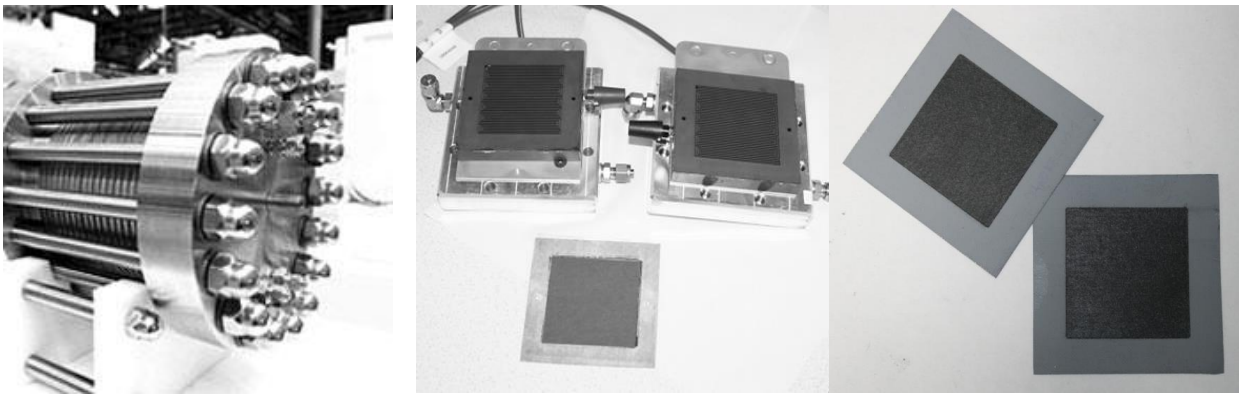


FIGURE 2.2 : EXEMPLE D'UN STACK INDUSTRIEL ELYZ [ITM14], D'UNE MONOCELLULE PAC ET D'AME 7 COUCHES [PAX14]

L'AME est constitué de deux électrodes séparées par la membrane conductrice de protons. Chaque électrode est constituée d'une couche active (CL Catalyst Layer ou AL Active Layer) et d'une couche diffusive ou collecteur de courant (GDL Gas Diffusion Layer, DM Diffusion Media, GDB Gas Diffusion Backing, PTL Porous Transport Layer, PCC Porous Current Collector). La couche active contient le catalyseur et est en contact direct avec la membrane : c'est à cet endroit que la réaction électrochimique se déroule. La couche diffusive permet d'homogénéiser la répartition des réactifs sur toute la surface active du composant et de transférer les électrons entre l'AL et les plaques bipolaires. La Figure 2.3 représente les épaisseurs et matériaux des différentes couches habituellement employés en pile et électrolyseur respectivement. L'AME doit être optimisé pour permettre l'acheminement des réactifs (H_2 et O_2 ou H_2O) et des porteurs de charges (H^+, e^-) jusqu'au point triple qui est le point de rencontre de toutes les espèces participant à la réaction.

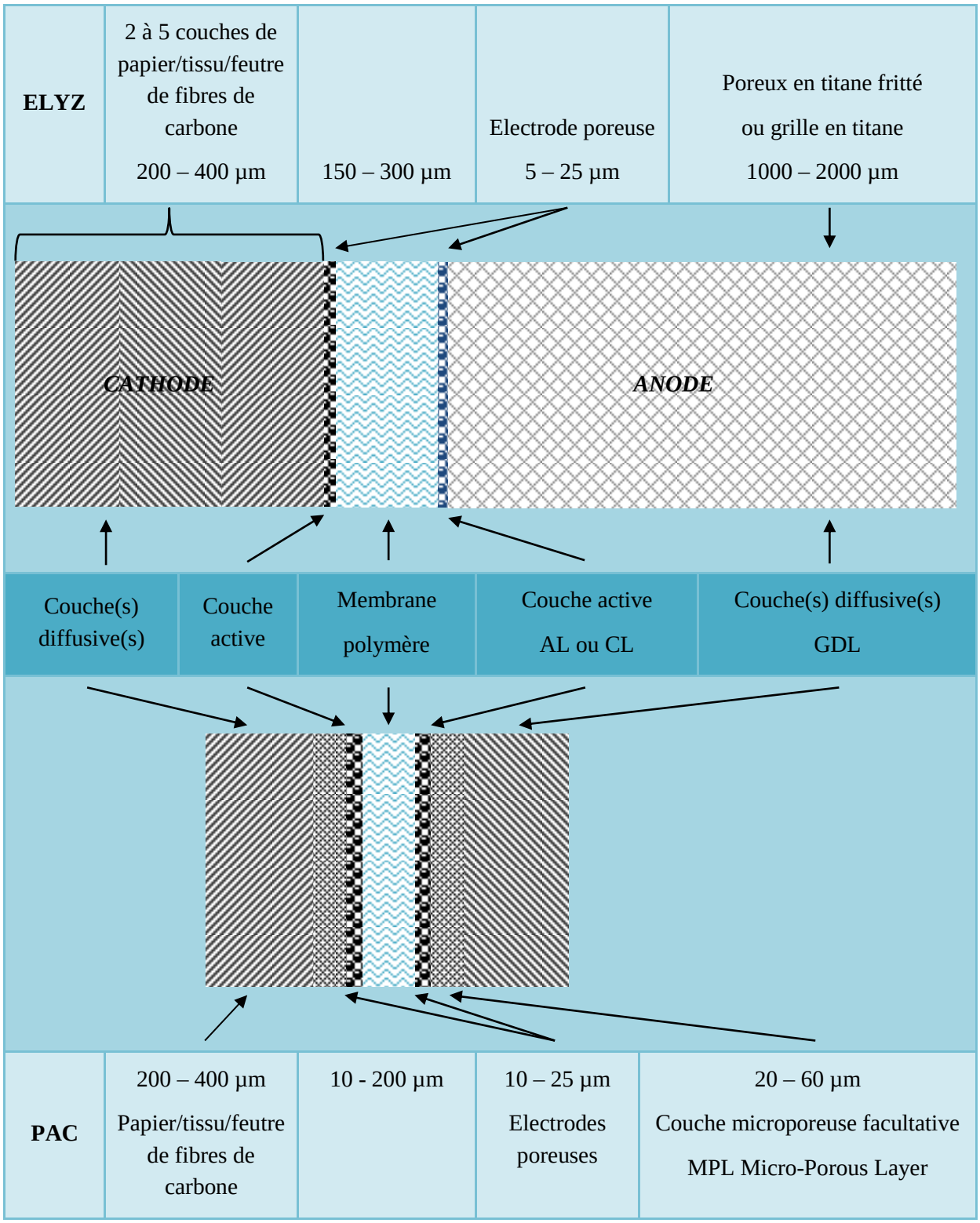


FIGURE 2.3 : COMPOSITIONS CLASSIQUES DES AME DES DEUX COMPOSANTS

2.1.2.1 Les catalyseurs

Les catalyseurs conventionnels dans les composants PEM sont basés sur des métaux précieux appartenant au groupe du platine (PGM Platinum Group Metals). Ils présentent l'inconvénient majeur d'être rares et donc d'avoir un prix très élevé. Ainsi l'électrocatalyse est un des axes de recherche

prioritaires pour atteindre des coûts de fabrication compatibles avec à un développement à grande échelle de ces composants. L'objectif est de réduire au maximum la quantité de métaux nobles dans les électrodes, voire idéalement de les éliminer complètement, tout en conservant les mêmes performances.

Une des premières solutions appliquée est l'utilisation de matériaux supports conducteurs : c'est le cas des électrodes Pt/C où des nanoparticules de Pt (diamètre < 5 nm) sont dispersées sur un support carboné à grande surface spécifique (poudre de carbone). Leur chargement en Pt est actuellement compris entre 0,1 et 0,4 mg_{Pt}/cm^2.

Le potentiel de l'électrode positive de l'électrolyseur étant très élevé (>1,5 V vs ESH) et le milieu acide, l'utilisation de matériaux carbonés n'est pas possible car dans ces conditions le carbone s'oxyde en CO_2. Les oxydes d'iridium ou de ruthénium, seuls ou en alliage, sont donc généralement utilisés : ce sont de bons conducteurs électroniques et ils ont une forte activité catalytique pour l'OER [Car13]. Le Ru est plus actif et environ 10 fois moins cher que l'Ir, mais il présente des problèmes d'instabilité et doit donc être associé à d'autres métaux. L'iridium, quant à lui, et un des éléments les plus rares de la croûte terrestre [Bih14]. Le chargement des anodes en IrO_2 pur est actuellement de l'ordre de 2 mg/cm^2. C. Rozain dans sa thèse a réussi à diminuer cette valeur à 0,5 mg/cm^2 en IrO_2 pur et 0,1 mg/cm^2 avec un support de microparticules de Ti [Roz13]. Ce dernier améliore la conduction électronique entre le catalyseur et le collecteur de courant.

Les voies d'amélioration des électrodes existantes résident dans la diminution de la taille des particules de catalyseur, l'obtention de la plus grande surface active possible (avec des nanostructures par exemple) et l'augmentation de l'utilisation du catalyseur.

D'autres pistes pour réduire la quantité de métaux nobles ont été proposées dans la littérature, comme la synthèse de catalyseurs bi-métalliques (PtFe, PtCo, PtNi) [Lam11] ou tri-métalliques ($Ru_{0,85}Ir_{0,05}Ti_{0,1}O_2$) [Kok14] avec des métaux non nobles ; ou leur substitution complète, par des complexes de cobalt par exemple [Roz13].

Enfin les aléas du marché des matières premières ne doivent pas être négligés dans la problématique : par exemple le prix du Pt est passé de 45 €/g_{Pt} il y a 2 ans à 25 €/g_{Pt} aujourd'hui ; il a donc presque été divisé par deux en très peu de temps.

2.1.2.2 Les électrodes

Plusieurs méthodes existent pour la préparation des AME : les couches catalytiques peuvent être préparées directement sur la membrane ou préparées à part puis transférées sur le support (membrane ou couche de diffusion). Dans le second cas, une encre de catalyseur est préalablement fabriquée. Si elle est déposée directement sur la membrane, on parle de CCM Catalyst Coated Membrane ; si elle l'est sur le support de diffusion, on parlera de CCB Catalyst Coated Backing. Différentes techniques de dépôts ont été développées telles que la pulvérisation, l'enduction, le transfert et la sérigraphie entre autres [Bar13, Roz13]. L'ensemble AL+GDL sans membrane constitue une électrode poreuse à gaz (GDE Gas Diffusion Electrode). Le terme de MEA en soi ne donne pas d'indication sur la présence des GDL. De fait on précise le nombre de couches de l'AME : 3 couches pour la membrane et les couches catalytiques, 5 couches si les couches de diffusion sont ajoutées, et enfin 7 couches si la partie de la membrane, hors de la surface active, est renforcée (Figure 2.2).

2.1.2.3 Interface membrane-électrode : le film ionomère et le point triple

La réaction électrochimique advient à la surface des grains de catalyseur répartis de manière discrète dans la matrice nanoporeuse (à l'exception des électrodes non supportées). Pour qu'elle ait lieu, les trois types d'espèces participant à la réaction d'oxydoréduction – à savoir les protons, les réactifs et les électrons – doivent être présents simultanément au même endroit. Il s'agit du point de triple contact (three-phase boundary) entre les trois phases permettant le transport de ces espèces : ionomère, solide (catalyseur) et gaz (Figure 2.4). Les électrons circulent dans les matériaux solides conducteurs électroniques incluant le catalyseur qui doit être connecté électriquement à son support, lui-même en contact avec les fibres de la GDL. Les protons se déplacent dans le ionomère qui doit être suffisamment hydraté et en contact avec le catalyseur. Enfin les gaz ou l'eau progressent dans les pores qui doivent contenir les deux phases pour que le réactif ait accès au catalyseur (Figure 2.5). En pratique, comme une fraction de ceux-ci va passer dans la membrane, la zone réactionnelle sera plus étendue que les seuls points triples.

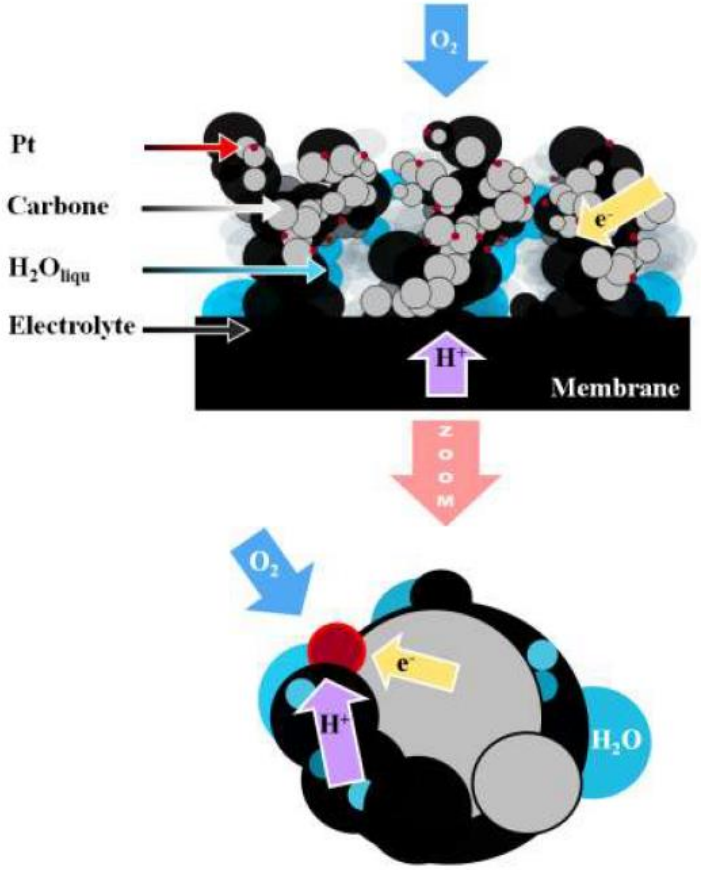


FIGURE 2.4 : SCHEMA DE LA COUCHE ACTIVE D'UNE ELECTRODE PT/C D'UNE PEMFC ET DETAIL D'UN POINT TRIPLE [ZEI11]

La création du triple contact est une des difficultés principales dans la conception des composants PEM : pour agrandir cette zone, un film ionomère est incorporé dans la couche active. Il faut déterminer la quantité optimale de ionomère qui optimise la répartition des trois zones du grain de catalyseur : la partie recouverte de ionomère, celle disponible pour l'arrivée des gaz ou de l'eau et

celle en contact avec d'autres grains ou le support catalytique [Bar13]. Le ionomère agit comme un liant et peut renforcer la structure de l'AL et sa tenue mécanique, mais il augmente en même temps sa résistance électronique [Car13].

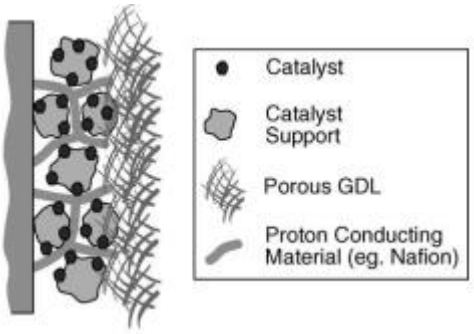


FIGURE 2.5 : REPRESENTATION D'UN DEMI AME AVEC UN CATALYSEUR SUPPORTE AVEC DE GAUCHE A DROITE LA MEMBRANE, LA COUCHE ACTIVE ET LA COUCHE DIFFUSIVE

2.1.2.4 L'électrolyte

Les membranes utilisées dans les composants PEM classiques (basses températures) sont de type polymères acides perfluorosulfonés (PFSA PerFluoroSulfonate Acid). Historiquement, le premier matériau de ce type est le Nafion inventé par DuPont dans les années 1960 : il présente les propriétés remarquables d'être un très bon conducteur protonique tout en étant stable chimiquement et mécaniquement. Depuis des produits similaires développés par d'autres industriels sont apparus : Gore (W. L. Gore and Associates), Flemion (Asahi Glass), Aquivion (Solvay-Solexis), Aciplex (Asahi Chemicals), Fumion (Fumatech), "C" membrane (Chlorine Engineers) et Dow (Dow Chemical Company). Le Nafion reste la membrane la plus utilisée dans les applications PEM - le Nafion 117 étant la référence en électrolyse - il est le plus étudié dans la littérature et donc celui dont on connaît le mieux les propriétés physico-chimiques [Ito11]. Le compromis entre perméabilité aux gaz, conduction protonique et tenue mécanique dicte l'épaisseur de la membrane. Ainsi, les membranes utilisées en pile sont très fines pour minimiser les pertes ohmiques. En électrolyseur, elles sont plus épaisses pour limiter la perméation des gaz (pour des raisons de sécurité et de pureté des gaz produits) et pour la résistance en fonctionnement à haute pression, voire avec un différentiel de pression entre les deux compartiments. Cependant, le Nafion et ses équivalents présentent deux inconvénients majeurs : un coût très élevé (environ 500 €/m² pour du Nafion 117) et un traitement en fin de vie qui est compliqué et potentiellement polluant à cause de la présence de fluor dans la chaîne polymère.

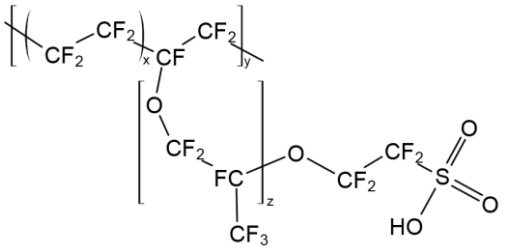


FIGURE 2.6 : FORMULE CHIMIQUE D'UNE MEMBRANE POLYMERE PERFLUOROSULFONEE

Les membranes possèdent une structure chimique complexe : elles sont constituées d'un squelette fluoro-carboné hydrophobe (PTFE polytétrafluoroéthylène, par exemple du Téflon) et de groupements sulfoniques hydrophiles SO_3H (Figure 2.6). Le rassemblement des molécules d'eau autour de ces derniers permet la circulation des protons sous la forme d'ions oxonium H_3O^+ d'une chaîne à l'autre à travers la membrane. Leur conductivité ionique est voisine de celle d'une solution aqueuse à 1 M d'acide sulfurique (H_2SO_4) ; elle dépend de la température et de leur taux d'hydratation. Le Nafion 117 a une conductivité protonique d'environ 0,2 S/cm à 80 °C en condition d'électrolyse.

Ces matériaux sont caractérisés par leur poids moléculaire ou masse équivalente (PM, EW Equivalent Weight) ou son inverse la capacité d'échange ionique (CEI, IEC Ion Exchange Capacity) : c'est une mesure de la concentration en groupements ioniques dans le polymère.

$$PM = \frac{1}{CEI} = \frac{masse\ de\ polymère\ sec\ \ [g]}{nombre\ de\ groupements\ sulfoniques\ [mol]} \tag{2.5}$$

Si la CEI est trop faible, la conduction protonique est insuffisante ; si elle est trop élevée, la membrane perd son intégrité mécanique. Les différents types de Nafion sont désignés par un numéro à trois ou quatre chiffres dont les deux premiers correspondent au poids moléculaire divisé par 100 et le dernier ou les deux derniers à l'épaisseur de la membrane en millipouces (1 mill = 0,0254 mm). Pour le Nafion 117, on obtient PM = 1,1 g/mol et une épaisseur de 178 µm.

La durée de vie des membranes peut être étendue en prenant les précautions suivantes : éviter la contamination par les ions métalliques, minimiser la perméabilité à l'oxygène pour éviter la formation de radicaux peroxydes et hydroperoxydes qui attaquent chimiquement la membrane, éviter les à-coups de pression, maintenir une bonne humidification (20 - 40 % vol sont nécessaires pour assurer la conduction ionique) [Mit12].

Les axes de recherche actuels dans ce domaine sont donc les suivants :

- Augmenter la température de fonctionnement : les membranes actuelles sont limitées à une température de fonctionnement inférieure à 100 °C pour éviter la déshydratation ; au-delà de 120 °C, elles se détériorent de manière irréversible. Or une température opératoire plus élevée offre des avantages des points de vue thermodynamique (paragraphe 2.1.3.3), cinétique (diminution des pertes d'activation), et ingénierique (réduction de la taille des systèmes de refroidissement). Des membranes opérant à 120 – 180 °C avec un faible contenu en eau sont recherchées.
- Augmenter la tenue en pression : en électrolyseur, le fonctionnement en pression réduit le nombre d'étages de compression nécessaires pour le stockage de l'H_2 (voire d'O_2) qui s'effectue à 200 - 700 bars.
- Baisser les coûts : en diminuant l'épaisseur des membranes et donc la quantité de matériau par exemple.
- Substituer les chaînes fluorées qui, de plus, relâchent des ions fluor au fur et à mesure du fonctionnement, et prévoir le recyclage des membranes.

Le développement de membranes composites ou renforcées (avec du SiO_2, TiO_2 notamment) permet d'envisager un fonctionnement à plus haute température et plus haute pression [Bag09]. Gore commercialise depuis longtemps une membrane composite pour les applications piles à combustible (Gore-Select) qui, grâce à des microrenforcements, est d'une part plus fine et donc plus conductrice que ses homologues et d'autre part, plus stable structurellement [Joh00].

Les membranes aromatiques sont étudiées comme une option de remplacement moins coûteuse et sans fluor, notamment les polyétheréthercétones sulfonés (S-PEEK), les polyéthersulfones sulfonés PES et leur association, mais elles nécessitent encore des recherches [Car13, Mit12]. Enfin, les membranes PBI (polybensimidazole), dopées à l'acide phosphorique (PA) pour le maintien de la conductivité ionique sans eau, sont prometteuses pour des fonctionnements entre 160 °C et 200 °C [Bar13, Car13, Lam11].

2.1.2.5 Les couches de diffusion

Elles jouent un rôle clef dans les composants PEM en assurant plusieurs fonctions :

- transporter le courant : elles acheminent les électrons des plaques bipolaires jusqu'à la couche active et doivent homogénéiser la distribution des lignes de courant. Elles doivent donc être de bons conducteurs électroniques.
- distribuer les réactifs et évacuer les produits : elles doivent répartir les réactifs pour qu'ils aient accès à l'intégralité de la surface active et pas seulement celle correspondant aux canaux. Elles assurent la diffusion biphasique des espèces en flux opposés et doivent donc être suffisamment poreuses.
- conduire la chaleur : elles doivent amener la chaleur de la réaction vers les plaques bipolaires qui peuvent l'évacuer.
- supporter la MEA : elles doivent avoir une bonne tenue mécanique pour empêcher la MEA de s'affaisser dans les canaux, en particulier pour les fonctionnements avec un différentiel de pression.

Une épaisseur ou une porosité inappropriée de la GDL entraine des pertes ohmiques excessives et pénalise la conversion électrochimique. Grigoriev et al. ont montré qu'une porosité inadéquate de la GDL anodique d'une monocellule PEMWE pouvait augmenter les pertes de 100 mV à 2 A/cm² [Gri09a].

Les matériaux à base de fibres de carbone (papier, tissu, feutre) possèdent l'ensemble de ces propriétés, parfois antagonistes. Dans les PEMFC, les GDL sont imprégnées de PTFE hydrophobe pour mieux draîner l'eau produite de l'électrode vers les canaux. Ces dernières années, une couche supplémentaire a été ajoutée entre la GDL et l'AL : la couche microporeuse (MPL). Elle facilite le changement d'échelle entre les électrodes nanostructurées et les couches de diffusion microstructurées en lissant le gradient de porosité : elle favorise les contacts électriques et thermiques et améliore l'évacuation de l'eau produite. A ce jour, toutes les PAC ne comportent pas de MPL ; en ELYZ le développement d'une couche similaire semble nécessaire pour lisser le contact entre les collecteurs de courant et la couche active qui cause des pertes ohmiques importantes [Car13].

Dans les électrolyseurs, la compressibilité du papier de carbone cathodique permet d'absorber les variations de volume de la cellule dues au gonflement de la membrane (14 % pour du Nafion classique totalement humidifié [Dup14]) et aux variations de température et pression, car le poreux en titane

assez épais est pour sa part incompressible [Mit12]. En effet, les conditions de fonctionnement de l'électrode positive excluant l'utilisation de matériaux carbonés, la GDL anodique des électrolyseurs est généralement un poreux en titane fritté de 1 à 2 mm d'épaisseur. Le frittage consiste à chauffer une poudre pour souder les grains entre eux ; le diamètre des particules initiales permet d'ajuster la porosité du matériau. Une couche de passivation se forme rapidement à la surface du matériau par oxydation. Le TiO_2 est un matériau semi-conducteur qui peut gêner le passage du courant : pour éviter sa formation des traitements superficiels sont nécessaires, couramment un platinage ou un placage or [Car13, Mil07].

2.1.2.6 Les plaques bipolaires

Les plaques aux extrémités du stack où se font les connectiques électriques et fluidiques extérieures sont appelées plaques terminales. A l'intérieur du stack, les AME sont séparées par des plaques bipolaires qui assurent le transfert des électrons de la borne positive d'une cellule à la borne négative de la cellule adjacente. Ces plaques ont aussi pour rôle d'acheminer les réactifs et d'évacuer les produits de la réaction via des canaux de distribution. Elles peuvent également servir à réguler la température du stack si elles ont été conçues avec un circuit pour un fluide caloporteur non conducteur (généralement de l'eau ultrapure). Enfin, elles assurent la tenue mécanique et la rigidité de l'ensemble. Initialement, le graphite était le matériau le plus courant pour les piles ; de nos jours les plaques bipolaires métalliques sont fréquentes, et les matériaux composites sont identifiés comme une nouvelle solution attrayante. L'emploi du graphite est toutefois proscrit dans les électrolyseurs car il s'oxyde rapidement à cause du haut potentiel à l'anode (1,5 – 2 V) combiné à la présence d'oxygène et d'eau avec un faible pH (< 2) [Car13]. Le titane offre de bonnes performances en termes de résistance électrique, de conduction thermique, de solidité et d'étanchéité aux gaz. Cependant, on rencontre la même problématique que pour la GDL : la couche d'oxyde qui se forme augmente notablement les résistances électrique et thermique de la cellule. Le dépôt d'une très fine couche d'or (gold flash) ou le platinage sont des solutions répandues pour empêcher la corrosion du titane. Ces techniques sont aussi appliquées à l'électrode négative à cause de la fragilisation par l'hydrogène susceptible d'entraîner la fissuration du métal. Le titane est un matériau onéreux dont l'usinage est difficile. L'ajout d'une étape de procédé supplémentaire utilisant un métal précieux entraîne un coût final des plaques bipolaires ELYZ très élevés. Les plaques bipolaires et les collecteurs de courant représentent à eux seuls près de la moitié du coût de production d'un stack électrolyseur, comme le montre la Figure 2.7.

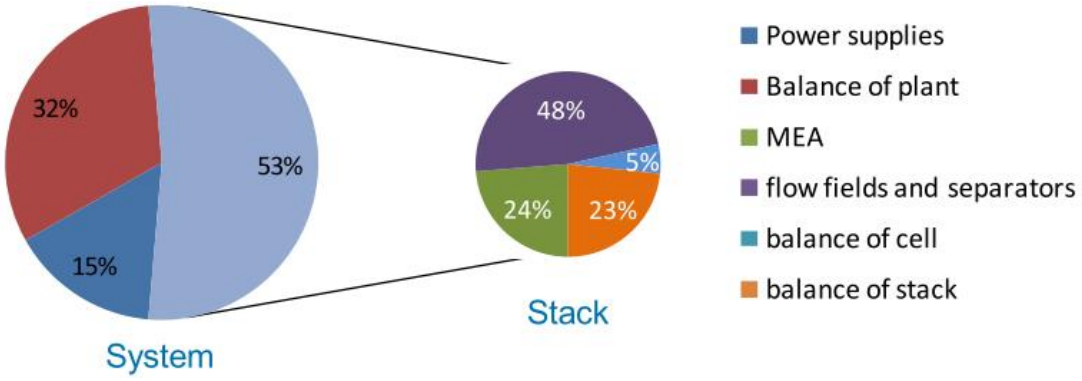


FIGURE 2.7 : VENTILATION DES COUTS D'INVESTISSEMENT D'UN SYSTEME D'ELECTROLYSE PEM AVEC UNE PRODUCTION > 1 KG H_2/H SELON [MIT12] ET/OU [AND12]

Pour remédier à cela, un nouveau design de stack électrolyseur a été proposé dans le cadre du projet européen NEXPEL [Ojo13]. Les auteurs défendent une approche plus holistique de la conception du composant, contrastant avec la démarche habituelle d'optimisation de chaque partie indépendamment des autres. La solution retenue supprime les canaux de distribution des plaques bipolaires et donc les coûts d'usinage : celles-ci se résument à de simples plaques métalliques (Figure 2.8). La distribution des gaz est effectuée grâce à la superposition de 6 grilles de Titane avec un gradient de porosité dégressif de la plaque bipolaire vers la MEA. Les joints toriques sont également exclus et remplacés par du silicone coulé dans les gorges des cadres en plastique (Figure 2.9). Les essais expérimentaux en stack de 5 et 10 cellules et jusqu'à 30 bar donnent des résultats comparables aux performances des électrolyseurs classiques, même si la structure poreuse des collecteurs de courant demande des améliorations.

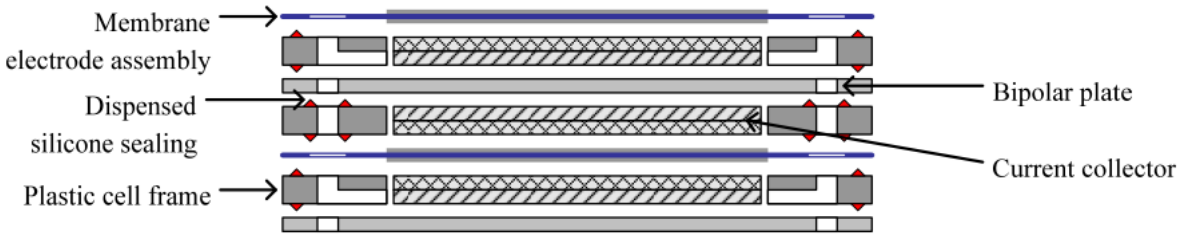


FIGURE 2.8 : NOUVEAU CONCEPT DE STACK ELECTROLYSEUR PEM [OJO13]



FIGURE 2.9 : MINI STACK, PLAQUES BIPOLAIRES AVEC LES COLLECTEURS DE COURANT ET DETAILS DES JOINTS SILICONE [OJO13]

2.1.2.7 Mise en œuvre

L'assemblage des cellules en série est une étape délicate qui va avoir une grande influence sur les performances du composant. Ainsi, les résultats obtenus sur des monocellules en laboratoire sont rarement directement transposables à l'échelle du stack. Le couple de serrage est extrêmement important et affecte plusieurs phénomènes :

- pour assurer de bons contacts électriques entre les couches, les collecteurs de courant doivent être pressés contre la MEA ; dans le cas contraire, la résistance ohmique sera démesurée.
- un empilement qui n'est pas assez compact entraînera des problèmes de diffusion.
- l'étanchéité est garantie par des joints qui doivent être compressés de manière adéquate pour être efficaces.

Le serrage en lui-même doit être effectué précautionneusement pour répartir les forces de manière homogène. Enfin, un serrage trop important peut avoir deux conséquences irrémédiables sur le composant :

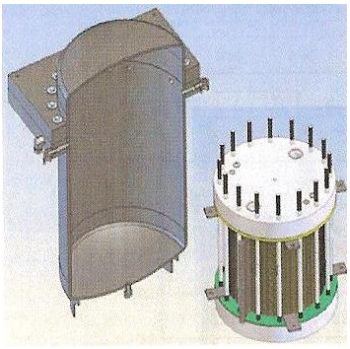
- endommager la MEA en l'écrasant, voire la détruire si elle est percée et que les canaux se retrouvent en contact direct avec la membrane
- mettre des plaques bipolaires en contact, c'est-à-dire créer des courts-circuits.

Les PEMFC sont généralement alimentées avec une stœchiométrie de 1,5 en H_2 et 2 - 2,5 en air et une humidité relative des gaz entre 70 et 100 %. La circulation des gaz se fait généralement à contre-courant et perpendiculairement. Leur point de fonctionnement nominal pour une application stationnaire est proche de 0,6 A/cm² et elles atteignent des performances de 0,8 W/cm² à 0,6 V.

Les PEMWE fonctionnent à des densités de courant plus élevées : de 1 à 2,5 A/cm², avec l'objectif d'atteindre 5 A/cm² à l'avenir. Des rendements enthalpiques de 80% ont été obtenus avec des électrolyseurs produisant jusqu'à 1 Nm^3/h [Mil11]. Les stacks peuvent être de forme circulaire ou rectangulaire comme les PEMFC, et des empilements de 50 à 60 cellules sont aujourd'hui communs pour les produits industriels [Roz14]. Plusieurs modes de fonctionnement existent : traditionnellement avec une alimentation en eau aux deux électrodes ou avec une alimentation en eau à l'anode uniquement, plus exceptionnellement avec une alimentation en eau seulement à la cathode. De plus, l'eau réactive est généralement apportée en excès pour évacuer les pertes, mais un circuit de refroidissement indépendant est également possible. Un des défis pour les stacks électrolyseurs est de maintenir de faibles pertes ohmiques causées par les contacts entre les plaques bipolaires, les GDL et les AL. La présence de tirants avec des rondelles permet d'absorber les variations de volume du cœur du composant. L'électrolyse haute pression (> 30 bar) permet un stockage direct de l'hydrogène produit ou son injection dans un réseau, en réduisant les coûts et les pertes associées à un étage supplémentaire de compression et en simplifiant le système. Cependant, cela implique plus de contraintes sur la solidité et l'étanchéité du stack (un design plus complexe), et une augmentation de la perméation des gaz à travers la membrane qui accélère son vieillissement et accroît le risque de formation de mélanges explosifs. Pour augmenter la pression de fonctionnement au-delà de 100 bars et diminuer les contraintes mécaniques sur le stack, et pour des raisons de sécurité, les électrolyseurs sont placés dans des caissons ou des domes de pressurisation (Figure 2.10).



(a)



(b)

FIGURE 2.10 : (A) PHOTOGRAPHIE D'UN ELECTROLYSEUR PEM FONCTIONNANT JUSQU'A 130 BAR DANS SON CAISSON DE PRESSURISATION [GRI11]
(B) PLAN D'UN STACK PEM ET DE SON DOME DE COMPRESSION REMPLI D'N_2 [MIT12]

2.1.3 Aspects thermodynamiques du composant théorique

2.1.3.1 A l'équilibre thermodynamique : la force électromotrice

Pour un système à l'équilibre thermodynamique, le premier principe s'écrit :

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - PdV + \delta W_u \tag{2.6}$$

avec U : l'énergie interne — P : la pression
Q : la chaleur — V : le volume
W : le travail — W_u : le travail utile

Par définition $\begin{cases} H = U + PV \\ G = H - TS \end{cases}$ ce qui dans le cas d'un composant électrochimique mène à

$$\Delta G_{T,P} = W_u = W_{el} = qE_{th} \tag{2.7}$$

avec H : l'enthalpie
G : l'enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs
S : l'entropie
$\Delta G_{T,P}$: la variation d'enthalpie libre à pression et température constantes
W_{el} : le travail électrique
q : la charge électrique
E_{th} : la tension théorique ou la tension à vide ou encore la force électromotrice (f.e.m.)

Lors de la réaction d'oxydo-réduction, la charge transférée par mole de réactif est

$$q = nN_A e = nF \tag{2.8}$$

avec n : le nombre d'électrons par molécule
N_A : le nombre de molécules par mole (nombre d'Avogadro)
e : la charge élémentaire de l'électron
F : la constante de Faraday (96485 $C.mol^{-1}$)

Pour un composant PEM, dans le cas théorique d'une réaction réversible, on obtient :

$$E_{th} = \frac{|\Delta G_{T,P}|}{2F} = E_{rev} \tag{2.9}$$

Dans la suite de ce manuscrit, la terminologie E_{rev} sera employée. Dans les conditions standards de température et de pression (T° = 25 °C et P° = 1 atm), l'H_2 et l'O_2 sont gazeux et l'eau liquide : $E_{rev}^{\circ} \approx 1{,}23\ V$.

2.1.3.2 Hors équilibre thermodynamique : le passage d'un courant

Le second principe de la thermodynamique établit l'irréversibilité des phénomènes de transformations réelles et implique la création d'entropie globale lors de la réaction électrochimique. Ainsi, l'équation (2.1) peut être reformulée en termes énergétiques de la manière suivante:

$$\Delta_r H = \Delta_r G + T\Delta_r S \qquad (2.10)$$

L'enthalpie libre représente donc la quantité maximale d'énergie chimique qui pourra être convertie en électricité lors de la réaction dans une pile à combustible, le reste étant transformé en chaleur. Pour un électrolyseur, cela signifie qu'il faut apporter une énergie électrique ΔG et une énergie thermique TΔS pour dissocier la molécule d'eau. L'électrolyse est un procédé théoriquement endothermique (ΔH > 0), mettant en jeu une réaction chimique non spontanée (ΔG > 0) qui augmente l'entropie du système (ΔS > 0). Le raisonnement est identique pour la pile à combustible et les grandeurs thermodynamiques correspondantes sont donc toutes négatives.

En pratique, le passage de courant dans la cellule électrochimique entraîne différentes pertes irréversibles : une partie de l'électricité est dissipée sous forme de chaleur sans intervenir dans la réaction (par exemple des pertes Joule dans les plaques bipolaires ou encore les pertes liées au transport de matière). En pile à combustible, la réaction sera d'autant plus exothermique ; en électrolyseur, elles vont apporter directement la chaleur nécessaire à la réaction. Au point de tension particulier où les pertes égalent TΔS, il n'est plus besoin de fournir un apport de chaleur extérieur, l'électrolyseur est en fonctionnement autothermique : il s'agit de la tension thermoneutre ou la tension enthalpique (E_{tn}). Au-delà de cette tension comme pour une pile à combustible, il faudra évacuer les calories produites afin de maintenir le composant à température constante (Figure 2.11).

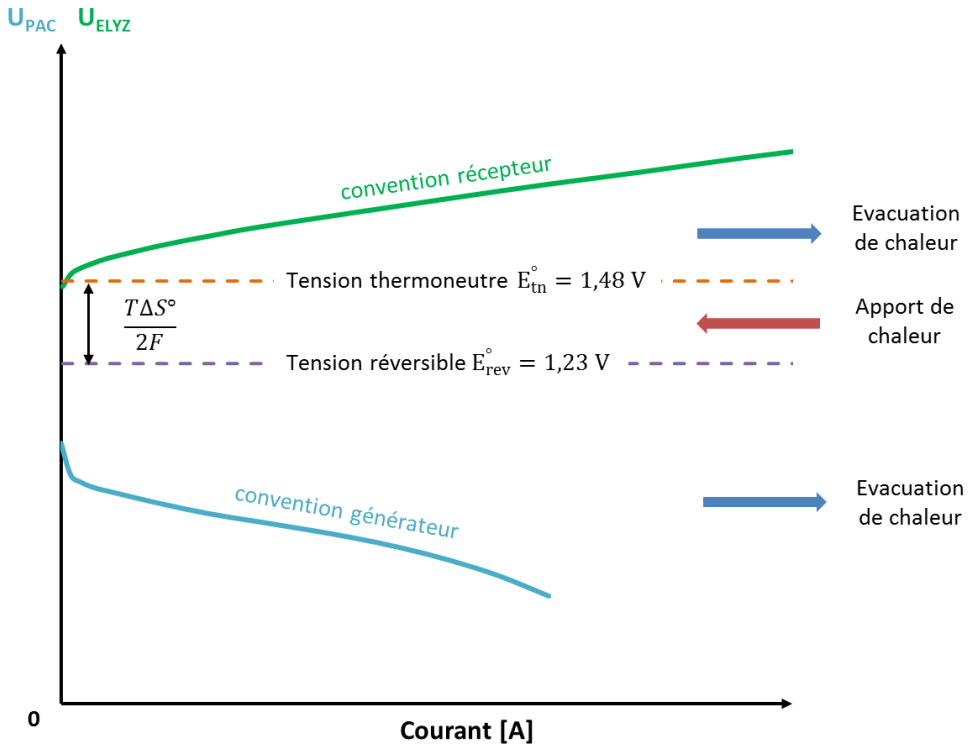


FIGURE 2.11 : ALLURES TYPIQUES DES COURBES COURANT-TENSION D'UNE PEMFC ET D'UN PEMWE ET TENSIONS THEORIQUES

$$E_{tn}^{\circ} = \frac{|\Delta_r H°|}{2F} \approx 1{,}48\ V \tag{2.11}$$

2.1.3.3 Dépendance de la tension réversible aux conditions opératoires

La tension réversible dépend en pratique des pressions des gaz mis en jeu dans la réaction et de la température de fonctionnement de la cellule. La Figure 2.12 illustre l'impact de ces deux facteurs sur la valeur de la tension à vide dans les conditions expérimentales étudiées dans ces travaux, pour un fonctionnement en H_2/O_2 et sans prendre en compte l'influence de la vapeur d'eau.

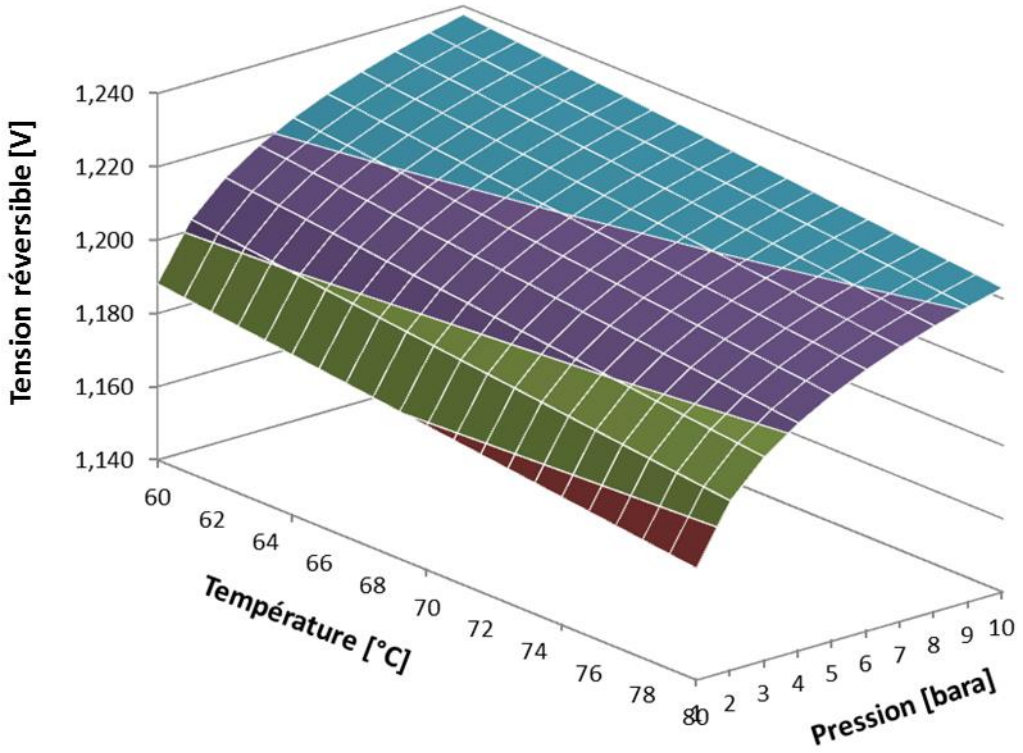


FIGURE 2.12 : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE LA PRESSION SUR LA TENSION THEORIQUE A VIDE

(Les couleurs et lignes du graphique ne correspondent pas à des valeurs particulières, mais permettent juste une meilleure visualisation.)

Influence de la température

La tension théorique varie avec la température. En combinant les équations (2.9) et (2.10) on obtient :

$$E_{rev}^{\circ}(T) = \frac{\left|\Delta_r G^{\circ}(T)\right|}{nF} = \frac{\left|\Delta_r H^{\circ}(T) - T\Delta_r S^{\circ}(T)\right|}{nF} \tag{2.12}$$

avec dans le cas d'une pile

$$\Delta_r H° = \Delta_f H°(H_2O, l) - \Delta_f H°(H_2, g) - {}^{1}/_{2}\,\Delta_f H°(O_2, g) \tag{2.13}$$

De manière similaire, $\Delta_r S°$ est la différence entre l'entropie des produits et des réactifs.

Les expressions des variations d'enthalpie et d'entropie standards avec la température s'écrivent :

$$H°(T) = H°(298{,}15K) + \int_{298{,}15}^{T} C_p dT \tag{2.14}$$

$$S°(T) = S°(298{,}15K) + \int_{298{,}15}^{T} \frac{C_p}{T} dT \tag{2.15}$$

L'expression des variations des capacités thermiques molaires avec la température est :

$$c_p(T) = a + bT + cT^2 \tag{2.16}$$

Les données correspondantes pour les trois corps purs intervenant dans les réactions électrochimiques étudiées sont regroupées dans les Tableau 2.2 et Tableau 2.3.

TABLEAU 2.2 : ENTHALPIES ET ENTROPIES STANDARDS DE FORMATION A 298,15 K

	$h_f°$ (J.mol^{-1})	$s_f°$ (J.mol^{-1}.K^{-1})
Hydrogène, H_2	0	130,66
Oxygène, O_2	0	205,17
Eau (liquide), H_2O (l)	-286,02 10^3	69,96

TABLEAU 2.3 : COEFFICIENTS POUR LE CALCUL DE LA DEPENDANCE A LA TEMPERATURE DES C_P (J.MOL^{-1}.K^{-1})

	a	**b**	**c**
Hydrogène, H_2	28,914	-0,00084	2,01 10^{-6}
Oxygène, O_2	25,845	0,012987	-3,9 10^{-6}
Eau (liquide), H_2O (l)	72,43	0,00015	-2,17 10^{-8}

Les variations des C_p, ΔH et ΔS avec T en dessous de 100 °C sont faibles et il est possible d'utiliser directement des relations empiriques pour calculer $E_{rev}°$ comme par exemple :

$$E^{\circ}_{rev}(T) = 1{,}5184 - 1{,}5421\ 10^{-3}\ T + 9{,}523\ 10^{-5}\ T \ln(T) + 9{,}84\ 10^{-8}\ T^2 \quad \text{[Mil07]} \tag{2.17}$$

ou plus simplement

$$E^{\circ}_{rev}(T) = 1{,}229 - 0{,}9\ 10^{-3}(T - 298) \quad \text{[Car13]} \tag{2.18}$$

Pour une température de 80 °C et à la pression de référence de 1 bar, l'approche fondamentale par le calcul de l'enthalpie libre donne 1,182 V, l'équation (2.17) donne 1,183 V et l'équation (2.18) donne 1,179 V.

Comme on l'observe sur la Figure 2.12, l'augmentation de la température diminue la valeur de la tension théorique : elle favorise donc le fonctionnement électrolyseur et pénalise le fonctionnement en pile à combustible. Cependant comme les pertes irréversibles diminuent avec la température, une température opératoire élevée conduira tout de même à de meilleures performances pour la PAC.

Influence de la pression

Pour toute réaction chimique, la variation d'enthalpie libre dépend de l'activité des espèces qui réagissent :

$$\Delta G = \Delta G° + RTln\left(\prod_i a_i^{\nu_i}\right) \tag{2.19}$$

Avec a_i et ν_i respectivement l'activité chimique et le coefficient stœchiométrique de l'espèce i.

Après substitution dans l'équation (2.9), on obtient la loi de Nernst :

$$E_{rev}(T,P) = E_{rev}^0(T) + \frac{RT}{2F} ln\left(\frac{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O}}\right) \tag{2.20}$$

La loi de Nernst, au sens strict, ne peut être appliquée qu'à l'équilibre thermodynamique. L'argument du logarithme ne peut donc pas contenir les concentrations à l'interface souvent désignées par c* car l'interface, étant parcouru par un courant, est hors équilibre [Lef13].

Dans les deux composants, on considère que l'eau, pure, est créée ou consommée à l'état liquide donc $a_{H_2O} = 1$. De plus la pression opératoire étant faible, on suppose que les gaz ont un comportement de gaz parfaits : leur activité correspond donc à leur pression partielle.

On obtient :

$$E_{rev}(T,P) = E_{rev}^0(T) + \frac{RT}{2F} ln\left(p_{H_2} (p_{O_2})^{1/2}\right) \tag{2.21}$$

Contrairement à la température, plus la pression opératoire augmente, plus la tension à vide sera élevée. L'effet est donc positif en pile et négatif en électrolyseur. Cette dépendance à la pression a deux conséquences directes sur les performances des composants :

- Si une pile fonctionne en H_2/air, l'oxygène est dilué et donc le potentiel réversible sera plus faible.

$$\Delta E_{rev} = \frac{RT}{2F} ln\left(\frac{p_{O_2}}{p_{Air}}\right)^{1/2} = \frac{RT}{2F} ln\left(\frac{1}{0{,}21}\right)^{1/2} \quad (2.22)$$

  A 80 °C, cet écart vaut 12 mV.

- Pour les électrolyseurs, si les compartiments sont équilibrés à la pression P et que l'on néglige la présence de vapeur d'eau, on obtient :

$$E_{rev}(T,P) = E^0_{rev}(T) + \frac{3RT}{4F} ln(P) \quad (2.23)$$

  L'augmentation de la pression totale de P_1 à P_2 entraînera une augmentation de la tension réversible de :

$$\Delta E_{rev} = \frac{3RT}{4F} ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \quad (2.24)$$

  A 80 °C, cet écart vaut 53 mV/décade de pression.

  Pour modérer cet effet, l'électrolyseur peut fonctionner avec la cathode en pression et l'anode à une pression inférieure, mais cela augmente la perméation d'H_2 à travers la membrane.

Influence de la vapeur d'eau

Dans les deux composants, l'eau intervient sous forme liquide et sous forme vapeur. Lorsqu'elle est en phase gazeuse, sa présence modifie la pression partielle des autres gaz et donc la valeur de la tension réversible (loi de Nernst). En ELYZ, les gaz produits sont supposés saturés en vapeur d'eau et, en PAC, les gaz réactifs sont humidifiés (dans nos essais : à 100 % pour l'H_2 et entre 70 et 90 % pour l'air). La prise en compte de la vapeur d'eau dans le calcul diminue la tension théorique des deux composants.

2.1.4 Rendements

Rendement thermodynamique : le rendement d'un système de conversion d'énergie est défini par le rapport entre l'énergie utile en sortie et l'énergie fournie en entrée. Pour les PEMFC, on peut définir un rendement théorique thermodynamique maximal en comparant l'énergie électrique produite à l'enthalpie de l'hydrogène consommé (HHV). En supposant que toute l'enthalpie libre est convertie en énergie électrique, le rendement thermodynamique théorique dans les conditions standards est :

$$\eta_{thermo} = \frac{\Delta G°}{\Delta H°} = \frac{237}{286} = 83\% \quad (2.25)$$

Rendement voltaïque : dès lors qu'un courant circule dans le composant PEM, des pertes irréversibles vont modifier sa tension qui va s'éloigner de la tension réversible. On va donc comparer la tension réelle de la cellule à la tension théoriquement atteignable.

Pour une PEMFC, on obtient :

$$\eta_{voltaïque} = \frac{U_{PAC}}{E_{rev}} \tag{2.26}$$

Pour un PEMWE, on obtient :

$$\eta_{voltaïque} = \frac{E_{rev}}{U_{ELYZ}} \tag{2.27}$$

Rendement enthalpique : pour un électrolyseur, le rendement peut aussi être défini à partir de la tension thermoneutre E_{tn}, c'est-à-dire par rapport au PCI (LHV) de l'H_2. La chaleur étant fournie par les pertes irréversibles, le terme $T\Delta S$ n'est pas pris en compte dans le calcul du rendement.

$$\eta_{enthalpique} = \frac{E_{tn}}{U_{ELYZ}} \tag{2.28}$$

Et donc :

$$\eta_{voltaïque} = \eta_{enthalpique} - \frac{T\Delta_r S}{nFU_{ELYZ}} \tag{2.29}$$

Cependant, le rendement enthalpique donnera des valeurs supérieures au rendement énergétique et peut créer des confusions si la méthode de calcul du rendement n'est pas précisée. Une méthode moins ambiguë que le rendement pour comparer les performances des électrolyseurs PEM est de calculer la quantité d'énergie nécessaire pour produire un kg d'hydrogène en kWh/kg_{H2} [Mit12].

Rendement faradique : il exprime l'efficacité coulombique de la réaction électrochimique. La loi de Faraday lie le flux de réactif à la densité de courant et à la charge transférée :

$$\dot{n}_{H_2} = \frac{j_f}{2F} \tag{2.30}$$

Avec :

- $\dot{n}_{H_2}$ la densité de flux molaire d'H_2 ($mol.s^{-1}.cm^{-2}$)
- j_f la densité de courant faradique (A/cm^2)

Le rendement faradique s'écrit donc :

$$\eta_{faradique} = 2F\frac{\dot{N}_{H_2}}{I} \tag{2.31}$$

Avec :

- $\dot{N}_{H_2}$ le flux molaire d'hydrogène consommé en PAC et produit en ELYZ (mol.s^{-1})
- I le courant (A)

Le rendement faradique est en général proche de 1 (pas de réaction parasite), mais des fuites d'hydrogène, par exemple à travers la membrane, peuvent le diminuer. C'est particulièrement le cas pour les électrolyseurs où la diffusion des gaz à travers la membrane augmente avec la pression opératoire et réduit le rendement faradique [Sch13].

Rendement global composant : c'est le produit du rendement voltaïque et du rendement faradique.

$$\eta_{composant} = \eta_{voltaïque} * \eta_{faradique} \tag{2.32}$$

Rendement système : il prend en compte le rendement du composant et de tous ses auxiliaires : circuit de refroidissement, systèmes d'humidification des gaz, pompes, compresseur, convertisseurs statiques etc.

$$\eta_{système} = \eta_{composant} * \eta_{aux} \tag{2.33}$$

Pour les piles à combustible, si l'on fonctionne en sur-stœchiométrie sans recirculation ou en mode bouché avec des purges, le rendement du système sera diminué.

Pour un électrolyseur, le rendement du compresseur est très important : est-il plus efficace de faire fonctionner l'électrolyseur à haute pression malgré toutes les complications technologiques que cela implique, ou d'ajouter un étage de compression énergivore à la sortie du composant ?

Rendement aller-retour : (round-trip efficiency) ce rendement s'applique uniquement aux systèmes réversibles. Il s'agit du produit du rendement du composant en mode pile à combustible et en mode électrolyseur.

$$\eta_{RFC} = \eta_{PAC} * \eta_{ELYZ} \tag{2.34}$$

Ici les rendements sont exclusivement électriques, or la chaleur dégagée par les composants peut être valorisée. Dès lors que le système est cogénératif, son rendement global est bien plus élevé (cf. figure 1.1 chapitre 1), d'autant que la température de fonctionnement des composants PEM est bien adaptée aux applications domestiques. En pratique le rendement aller-retour électrique sera de 30 à 50 % et le rendement total de 70 à 90 %.

2.1.5 Description des phénomènes physico-chimiques

Dans un composant comme dans l'autre, les pertes sont presqu'intégralement dues aux processus se déroulant à l'électrode positive (couple O_2/H_2O). Pour cette raison, la description des phénomènes et leur mise en équations seront focalisées sur cette électrode ; ce choix sera plus amplement justifié au cours du développement.

2.1.5.1 Phénomènes d'activation

Dès lors qu'un courant circule dans le circuit extérieur de la cellule électrochimique, son potentiel diminue à cause de la chute de tension provoquée par les irréversibilités de la réaction d'oxydoréduction.

2.1.5.1.1 Cinétiques des réactions

Courant d'échange

Le courant d'échange d'une réaction électrochimique est l'analogue de la constante de vitesse des réactions chimiques, à la différence qu'il dépend de la concentration en réactifs. Il mesure la réactivité de l'électrode par rapport à la réaction électrochimique : plus il est grand, plus facilement la réaction a lieu.

Les variations du courant d'échange apparent (rapporté à l'aire géométrique de l'électrode) de l'électrode positive d'un composant PEM peuvent être décrites par l'expression [Bar13, Ney05] :

$$j_0 = j_0^{ref} a_c L_c \left(\frac{a_{O_2}}{a_{O_2}^{ref}}\right)^{\gamma_{O_2}} \left(\frac{a_{H^+}}{a_{H^+}^{ref}}\right)^{\gamma_{H^+}} \left(\frac{a_{H_2O}}{a_{H_2O}^{ref}}\right)^{\gamma_{H_2O}} \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\left(1-\frac{T}{T^{ref}}\right)\right] \qquad (2.35)$$

Avec

j_0 : densité de courant d'échange en A/cm²

j_0^{ref} : densité de courant d'échange de référence en $A/cm^2_{réels}$

a_c : surface spécifique du catalyseur cm^2/mg_{cat}

L_c : chargement en catalyseur mg_{cat}/cm^2

γ_i : ordre de la réaction par rapport à l'espèce i

a_i : activité de l'espèce i ($a_{H^+}^{ref} = a_{H_2O}^{ref} = 1$)

E_a : énergie d'activation J/mol

T : température en K

T^{ref} : 298,15 K

R : constante des gaz parfaits $J.mol^{-1}.K^{-1}$

- j_0^{ref} est la densité de courant d'échange intrinsèque de l'électrode, normalisée par rapport à des conditions de références, généralement les conditions standards (25 °C, 1 atm).

- Le produit $a_c * L_c$ est un nombre adimensionnel aussi appelé facteur de rugosité de l'électrode :

$$r = a_c * L_c = \frac{aire\ réelle}{aire\ géométrique} \tag{2.36}$$

Il peut être calculé en mesurant la surface active de l'électrode à l'aide d'un voltammogramme cyclique.

Le courant d'échange apparent est donc un des paramètres cinétiques les plus importants car il ne contient pas seulement des informations sur l'activité catalytique du catalyseur, mais aussi sur la morphologie de la couche catalytique, comme la surface active.

- La concentration des protons est considérée constante, donc $(a_{H^+}/a_{H^+}^{ref}) = 1$.
- On considère que l'eau, pure, est créée ou consommée à l'état liquide donc $a_{H_2O} = 1$.

- L'énergie d'activation peut-être décrite comme l'énergie nécessaire pour qu'une collision conduise à la redistribution des liaisons chimiques.

Loi de Butler-Volmer

La loi de Butler-Volmer décrit la relation entre le courant faradique et la surtension d'une électrode (anode ou cathode). En régime de contrôle mixte (activation et diffusion), pour une réaction redox simple :

$$Ox + ne^- \leftrightarrow Red \tag{2.37}$$

elle s'exprime par :

$$j_f = j_0 \left(\left(\frac{[Red]}{[Red]^{eq}} \right)^{\gamma_{Red}} exp\left(\frac{\alpha_{Red} nF}{RT} \eta \right) - \left(\frac{[Ox]}{[Ox]^{eq}} \right)^{\gamma_{Ox}} exp\left(-\frac{\alpha_{Ox} nF}{RT} \eta \right) \right) \tag{2.38}$$

Où

- α_{Red} et α_{Ox} sont les coefficients de transfert de charge de l'oxydation et de la réduction respectivement
- γ_{Red} et γ_{Ox} sont les ordres de la réaction par rapport à l'espèce réductrice et à l'espèce oxydante
- [Red] et [Ox] sont les concentrations des espèces à la surface du catalyseur
- $[Red]^{eq}$ et $[Ox]^{eq}$ sont les concentrations des espèces à l'équilibre
- η est la surtension de l'électrode
- j_f est la densité de courant faradique.

Le coefficient de transfert de charge (CTC), α, peut être assimilé à un coefficient de conversion entre l'énergie chimique et électrique. Il y a cependant dans la littérature beaucoup de confusion entre le CTC et le facteur de symétrie β_s. Ce dernier ne peut être utilisé que pour une réaction monoélectronique (n = 1) à une étape. Sa valeur est théoriquement comprise entre 0 et 1 mais elle est généralement proche de 0,5 et ne dépend pas de la tension de l'électrode. Sa définition même implique que, si β_s est le facteur de symétrie pour l'oxydation, alors le facteur sera (1- β_s) pour la réduction [Bar13]. Or les quatre réactions mises en jeu dans les composants PEM comprennent plusieurs étapes et/ou des échanges de plus d'un électron. Dans le cas de mécanismes réactionnels à plusieurs étapes, on utilise le coefficient de transfert de charge, défini par [Man06]:

$$\alpha = \frac{\beta_s(n - n_b - n_a) + n_b}{\nu} \tag{2.39}$$

Où ν est le nombre de fois où l'étape cinétiquement déterminante (rate-determining step RDS) doit avoir lieu pour que la réaction se déroule une fois en entier, n_a est le nombre d'électrons transférés après la RDS, n_b est le nombre d'électrons transférés avant la RDS et n est le nombre total d'électrons transférés dans la réaction. De cette relation, on déduit que ($\alpha_{Ox} + \alpha_{Red}$) n'est pas nécessairement égal à 1 et α peut même être supérieur à 1. Au final, le CTC intègre le facteur de symétrie et contient des informations sur le mécanisme réactionnel [Boc73].

Lorsque l'électrode est polarisée, ici dans le sens cathodique, une des deux réactions devient prépondérante (dans ce cas la réduction) et un terme exponentiel peut être négligé dans l'équation (2.38) :

$$j_f = j_0 \left(\left(\frac{[Red]}{[Red]^{eq}} \right)^{\gamma_{Red}} exp\left(\frac{\alpha_{Red} nF}{RT} \eta \right) \right) \tag{2.40}$$

Cette relation n'est valable que pour des courants circulant dans le composant très supérieurs au courant d'activation ($I >> I_0$). Cette hypothèse permet d'inverser la relation (2.40) et d'exprimer la surtension en fonction de la densité de courant :

$$\eta = \frac{RT}{\alpha_{Red} nF} ln \left(\left(\frac{j_f}{j_0} \right) \left(\frac{[Red]}{[Red]^{eq}} \right)^{\gamma_{Red}} \right) \tag{2.41}$$

La surtension peut ainsi être décomposée en la somme de deux termes : la surtension d'activation (liée au transfert de charge), η_{act}, et la surtension de concentration (liée au transport de matière), η_{conc} :

$$\eta = \eta_{act} + \eta_{conc} = \frac{RT}{\alpha_{Red} nF} ln \left(\frac{j_f}{j_0} \right) + \frac{RT}{(\alpha_{Red}/\gamma_{Red}) nF} ln \left(\frac{[Red]}{[Red]^{eq}} \right) \tag{2.42}$$

En réalité les deux phénomènes (transport de matière et transport de charge) interagissent, et la décomposition en la somme de deux phénomènes indépendants n'a donc pas vraiment de sens physique ; mais elle permet de manipuler mathématiquement ces deux surtensions séparément. Le terme concernant la surtension de concentration sera considéré au paragraphe 2.1.5.3.

La surtension d'activation est donc définie par :

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha_{Red} nF} ln\left(\frac{j_f}{j_0}\right) = \left[2{,}303 \frac{RT}{\alpha_{Red} nF}\right] log\left(\frac{j_f}{j_0}\right) = b_a log\left(\frac{j_f}{j_0}\right) \quad (2.43)$$

Cette équation est la loi de Tafel, avec b_a la pente de Tafel.

En appliquant cette expression à l'électrode d'un composant PEM sous les hypothèses formulées précédemment, on obtient :

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} ln\left(\frac{j_f}{j_0}\right) \quad (2.44)$$

L'inconvénient de cette formule est de ne pas être définie pour des courants proches de 0 et à courant nul, mais cet inconvénient est contourné dès lors que les courants parasites sont pris en compte (2.1.5.5).

En PAC comme en ELYZ, le courant d'échange de l'électrode négative (hydrogène) est supérieur de plusieurs ordres de grandeur à celui de l'électrode positive (oxygène). Selon Neyerlin et al., l'ORR a une cinétique jusqu'à 7 ordres de grandeur inférieure à celle de l'HOR [Ney06]. En pratique, cela conduit souvent, dans les modèles, à négliger les pertes d'activation dues à l'électrode négative ou à les englober dans un terme unique avec celles majoritaires de l'électrode positive [Bar13]. C'est cette seconde solution qui a été retenue dans les thèses précédentes au LAPLACE, aboutissant à la construction d'un modèle dit à « électrodes non dissociées » (END). Cela signifie que le modèle se base uniquement sur la modélisation de l'électrode positive, mais n'exclut pas la présence de pertes à l'électrode négative. Le modèle END ayant la même expression que le modèle de chaque électrode séparément, si des pertes côté hydrogène étaient mesurées, elles s'intègreraient dans les paramètres globaux identifiés en les modifiant légèrement. En effet, si les pertes de l'électrode négative n'étaient plus négligeables, la surtension d'activation garderait la même expression mais avec un CTC et un I_0 modifiés [Bar13, Fon05] :

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha^* nF} ln\left(\frac{I}{I_0^*}\right) \quad (2.45)$$

Où

$$\alpha^* = \frac{\alpha_a \alpha_c}{\alpha_a + \alpha_c} \quad (2.46)$$

$$I_0^* = I_{0,a}^{\alpha^*/\alpha_a} * I_{0,c}^{\alpha^*/\alpha_c} \quad (2.47)$$

avec α_a : coefficient de transfert anodique

α_c : coefficient de transfert cathodique

α^* : coefficient de transfert équivalent

Cependant le nombre d'électrons échangés dans la réaction restera bien n = 2, car on se réfère aux réactions de production ou de dissociation d'une mole d'H_2O (équation (2.1)) qui correspond au fonctionnement global de la PEMFC et du PEMWE. En d'autres termes, on ne modélise ni la cathode de la PAC, ni l'anode de l'ELYZ en tant que telles.

2.1.5.1.2 Mécanismes réactionnels

Les réactions suivantes se déroulent toujours en étapes successives de transfert mono-électronique auxquelles s'ajoutent des étapes d'adsorption/désorption d'espèces intermédiaires à la surface du catalyseur.

Réduction de l'oxygène - ORR

Selon la majorité des auteurs, l'ORR est le processus limitant dans les PEMFC. Elle a donc fait l'objet de nombreuses études [Ant01, Ney06, Sub12, Wan09, Zha14]. Cependant les étapes réactionnelles successives ne sont pas à ce jour identifiées avec certitude. L'oxygène peut être réduit de deux manières :

- un mécanisme direct à 4 électrons qui produit l'eau selon :

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \quad (2.48)$$

- un mécanisme indirect composé de deux étapes de transfert de deux électrons où du peroxyde d'hydrogène se forme, puis est réduit en eau :

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \quad (2.49)$$

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O \quad (2.50)$$

- une combinaison de ces deux mécanismes se déroulant en parallèle.

Plusieurs études avec des électrodes tournantes à disque et à anneau (RRDE Rotating Ring-Disk Electrode) et des microélectrodes en solution acide ont montré que la production d'H_2O_2 n'augmentait qu'en dessous de 0,4 V [Ant00, Sub12, Zha14]. Le mécanisme direct à quatre électrons a donc été identifié comme le mécanisme prépondérant ayant lieu à la cathode des PEMFC en conditions normales de fonctionnement. Le nombre apparent d'électrons échangés dans la réaction serait donc de 4.

Différentes combinaisons de réactions élémentaires ont été proposées pour ce mécanisme direct (équation (2.48)), nous en citerons trois pour illustrer la diversité des chemins possibles :

- Antoine et al. [Ant01] :

$$O_2 + H^+ + e^- \rightarrow (O_2H)_{ads} \tag{2.51}$$

$$(O_2H)_{ads} + H_2O \leftrightarrow 3(OH)_{ads} \tag{2.52}$$

$$(OH)_{ads} + H^+ + e^- \leftrightarrow H_2O \tag{2.53}$$

- Mathias et al. [Mat08] :

$$\frac{1}{2}O_2 + H^+ + e^- \leftrightarrow (OH)_{ads} \tag{2.54}$$

$$(OH)_{ads} + H^+ + e^- \leftrightarrow H_2O \tag{2.55}$$

- Wang et al. [Wan09] :

$$\frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow O_{ads} \tag{2.56}$$

$$\frac{1}{2}O_2 + H^+ + e^- \leftrightarrow (OH)_{ads} \tag{2.57}$$

$$O_{ads} + H^+ + e^- \leftrightarrow (OH)_{ads} \tag{2.58}$$

$$(OH)_{ads} + H^+ + e^- \leftrightarrow H_2O \tag{2.59}$$

Dégagement de l'oxygène - OER

Comme sa réciproque, la réaction de dégagement de l'oxygène est le processus limitant dans les PEMWE. C. Rozain recense dans sa thèse trois mécanismes probables lorsque l'oxyde d'iridium ou de ruthénium sont utilisés comme catalyseur à l'anode d'un électrolyseur PEM [Roz13].

- Mécanisme 1 (Electrochemical oxide path) :

$$S + H_2O \rightarrow S - OH + H^+ + e^- \tag{2.60}$$

$$S - OH \rightarrow S - O + H^+ + e^- \tag{2.61}$$

$$2S - O \rightarrow 2S + O_2 \tag{2.62}$$

- Mécanisme 2 (Oxide path):

$$S + H_2O \rightarrow S - OH + H^+ + e^- \quad (2.63)$$

$$2S - OH \rightarrow S - O + S + H_2O \quad (2.64)$$

$$2S - O \rightarrow 2S + O_2 \quad (2.65)$$

- Mécanisme 3 (Krasil'shchikov) :

$$S + H_2O \rightarrow S - OH + H^+ + e^- \quad (2.66)$$

$$S - OH \rightarrow S - O^- + H^+ \quad (2.67)$$

$$S - O^- \rightarrow S - O + e^- \quad (2.68)$$

$$2S - O \rightarrow 2S + O_2 \quad (2.69)$$

Où S est un site actif.

Oxydation et dégagement de l'hydrogène – HOR et HER

Le couple redox H^+/H_2 étant réversible sur le platine en milieu acide, l'HER et l'HOR ne sont pas limitantes pour le fonctionnement des composants PEM. Trois réactions élémentaires sont susceptibles d'être mises en jeu pour les deux réactions :

- Réaction de Volmer : $H_{ads} \leftrightarrow H^+ + e^- + S$ (2.70)
- Réaction d'Heyrovski : $H_2 + S \leftrightarrow H^+ + e^- + H_{ads}$ (2.71)
- Réaction de Tafel : $H_2 + 2S \leftrightarrow 2H_{ads}$ (2.72)

Où S est un site actif.

Il en résulte deux mécanismes possibles pour les deux réactions qui dépendent de la composition de l'électrode : Tafel-Volmer (mécanisme 1 : (2.72) + (2.70)) et Heyrovski-Volmer (mécanisme 2 : (2.71) + (2.70)) pour l'oxydation de l'hydrogène ; Volmer-Tafel (mécanisme 3 : (2.70)+(2.72)) et Volmer-Heyrovski (mécanisme 4 : (2.70) + (2.71)) pour la réduction de l'hydrogène.

En PAC, comme en ELYZ, le mécanisme le plus probable est celui faisant intervenir les réactions de Tafel et Volmer (mécanismes 1 et 3) [Mai11, Roz14].

2.1.5.1.3 Doublement de la pente de Tafel pour les PEMFC

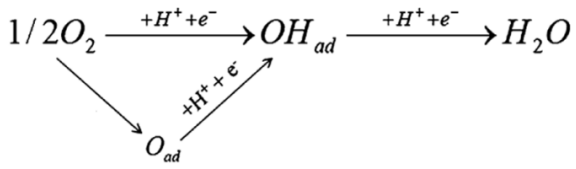
Bien que les expérimentations avec un électrolyte liquide (RDE, RRDE, microélectrodes) soient assez éloignées des conditions réelles de fonctionnement des PEMFC, elles indiquent globalement un changement de pente de Tafel pour l'ORR sur une électrode Pt/C autour de 0,8 V. Les publications suivantes compilent ces études : [Mai14, Mal09, Son07, Sub12]. A haut potentiel et donc

bas courants, la pente est unanimement identifiée à 70 mV/dec à 80 °C, soit un produit α*n = 1 (soit α = 0,5 dans notre modèle où n = 2). En dessous de 0,8 V, la pente double pour atteindre 140 mV/dec, soit un produit α*n = 0,5. En pratique, il est très difficile, voire impossible, de mesurer cette transition directement sur une PEMFC car lorsqu'on augmente le courant, les pertes de diffusion viennent rapidement se mêler aux pertes d'activation.

Plusieurs origines à ce phénomène ont été proposées dans la littérature :

- les pertes par diffusion dans la couche active de l'électrode et donc le passage d'un régime de contrôle purement cinétique à un régime de contrôle mixte [Lam11, Tan14]. Cette explication se base sur la modélisation du transport de matière dans une électrode poreuse (GDE), cependant le changement de pente a également été observé sur des électrodes de platine pur [Son07].

- le mécanisme réactionnel de l'ORR (double-trap kinetic model) tel que proposé par Wang et al. [Wan09].



(2.73)

  Leur modèle cinétique, qui prend en compte le taux de recouvrement des intermédiaires O_{ads} et OH_{ads} prédit un changement de pente, dû à un changement de RDS à 0,77 V (tension corrigée des pertes ohmiques).

- la présence d'oxydes de platine sur la surface du catalyseur à haut potentiel, agissant comme un poison en réduisant la surface active disponible [Sub12], ou en modifiant le mécanisme réactionnel de l'ORR, et donc l'étape cinétiquement limitante, qui, selon l'état du catalyseur (mélange de Pt, PtO, PtOH ou Pt pur), est caractérisé par des étapes d'adsorption différentes [Mai14, Son07].

- une diminution de l'efficacité du transfert d'électrons : un changement de mécanisme réactionnel avec la densité de courant d'un nombre apparent d'électrons échangés de 4 (correspondant à 2 dans notre modèle global) à haut potentiel, à 2 (formation d'H_2O_2) [Sub12].

2.1.5.2 Double couche électrochimique

L'interface électrode/électrolyte est la frontière entre les phases dans lesquelles évoluent les deux types de porteurs de charge présents dans les composants PEM : les électrons (charges négatives) et les protons (charges positives). Afin de conserver l'électroneutralité macroscopique, les charges de signes opposés vont spontanément s'accumuler de part et d'autre de l'interface (Figure 2.13). Cela conduit à la formation d'une double couche électrochimique qui se comporte en première approximation comme un condensateur.

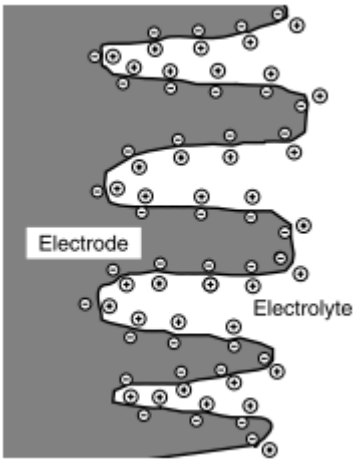


FIGURE 2.13 : DOUBLE COUCHE ELECTROCHIMIQUE A L'INTERFACE ELECTRODE/ELECTROLYTE [LAR03]

Dans le cas des composants PEM, cette capacité est généralement considérée indépendante de la tension de l'électrode. En régime dynamique, le courant total est donc la somme du courant faradique (I_f) et du courant capacitif de double couche (I_{dc}). Il s'écrit :

$$I = I_f + I_{dc} = I_f + C_{dc}\frac{\partial \eta}{\partial t} \tag{2.74}$$

avec C_{dc} le condensateur de double couche globalisé, puisque les contributions de chaque électrode ne sont pas séparées dans notre modèle.

Les phénomènes de double couche électrochimique vont constituer une inertie électrostatique au niveau de chaque électrode en empêchant le courant de varier instantanément. Ils jouent un rôle fondamental dans les interactions entre les composants PEM et les convertisseurs statiques en réalisant un filtrage interne des ondulations de courant HF [Fon07, Ral11]. En effet, l'ordre de grandeur de ces capacités est très grand : de quelques centaines de mF à quelques F selon les composants (une valeur autour de 20 mF/cm² est souvent trouvée pour les PEMFC).

Les différents modèles statiques de double couche électrochimique existants sont très bien décrits dans les travaux de J. Mainka [Mai11].

2.1.5.3 Phénomènes de transport des espèces

Comme déjà évoqué, ces phénomènes sont fortement couplés aux phénomènes d'activation (équation (2.38)). Avant d'atteindre les sites catalytiques, les espèces réactives acheminées par les canaux de distribution traversent plusieurs couches successives de structures, morphologies et de compositions différentes (Figure 2.3). Le transport de matière n'est pris en compte qu'à travers les réactifs, c'est-à-dire H_2, O_2 et H^+ pour les PAC et H_2O et H^+ pour les ELYZ. Dans le cas PAC, les pertes engendrées par le transport d'H_2 sont négligées en fonctionnement normal. La complexité est la plus grande à l'électrode positive (O_2/H_2O) où le réactif et le produit circulent en sens opposé et en conditions diphasiques, dues à l'état liquide de l'eau dans les conditions opératoires habituelles des composants PEM.

Deux types de déplacement des espèces chimiques seront considérés ici : la convection qui résulte du mouvement du milieu dans lequel les molécules se trouvent, et la diffusion provoquée par un gradient de concentration.

2.1.5.3.1 Transport de l'O_2

La cathode des PEMFC est le cas le plus critique en termes de pertes dues au transport de matière : lorsque la pile est alimentée en air, le mélange gazeux dans le compartiment cathodique contient de l'oxygène, de la vapeur d'eau et de l'azote. Ces deux derniers vont freiner la progression de l'O_2 en direction de la zone réactionnelle. L'eau produite par la réaction qui doit être évacuée vers les canaux va également contrer le flux d'oxygène (Figure 2.14). Aux fortes densités de courant, l'eau liquide en excès bloque les pores et entrave le déplacement du gaz dans la couche de diffusion et la couche active entraînant ultimement un noyage de la pile. Des gouttes d'eau peuvent aussi bloquer la circulation dans les canaux.

La Figure 2.14 présente deux profils de concentration d'O_2 stationnaires à la cathode d'une PEMFC : en violet, un profil réel supposé, et en orange, sa version modélisée. Les pertes apparaissent lorsque le réactif est consommé plus rapidement à l'électrode qu'il n'y est acheminé et qu'un gradient de concentration s'établit.

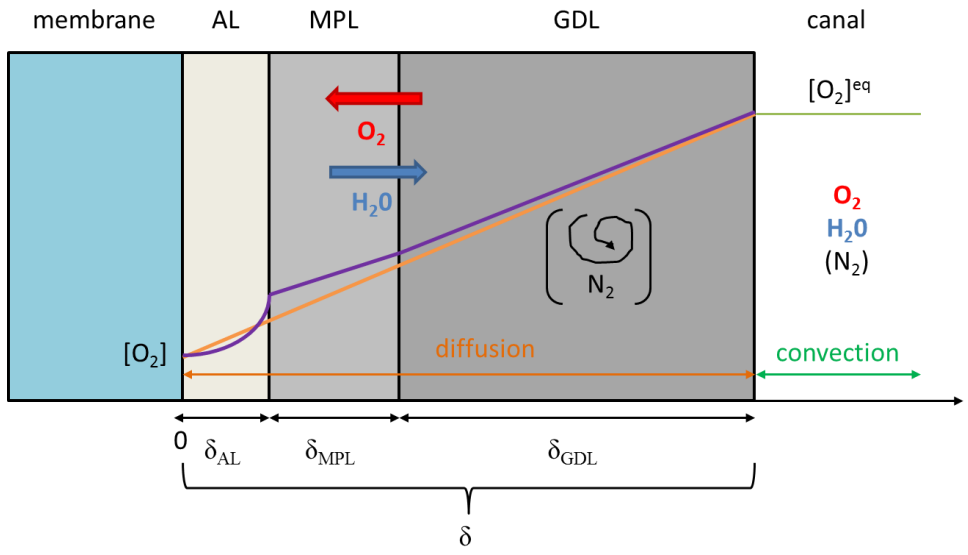


FIGURE 2.14 : MODELISATION DU TRANSPORT DE L'O_2 A LA CATHODE ET DANS LES COUCHES DIFFUSIVES D'UNE PEMFC

Les hypothèses de modélisation pour le transport de l'oxygène sont les suivantes : dans les canaux, la convection assure que la concentration en O_2 est constante (les variations le long du canal sont négligées) ; de l'interface GDL/canal à l'interface AL/membrane, seule la diffusion assure le transport de l'O_2. La consommation dans la couche catalytique est ramenée à une consommation surfacique alors qu'elle est volumique (courbe violette). Le modèle adopte une couche équivalente de diffusion d'épaisseur δ comprise entre 0 et la somme des épaisseurs des couches du composant (δ_{AL}+ δ_{MPL}+ δ_{GDL}) pour représenter le transport de l'oxygène au travers des deux à trois couches poreuses (Figure 2.14).

La diffusion dans les mélanges gazeux est décrite de manière rigoureuse par l'équation de Stefan-Maxwell, qui tient compte des interactions entre les particules. Cependant sa résolution est complexe et la première loi de Fick – qui considère que les particules se déplacent indépendamment les unes des autres - avec un coefficient de diffusion effectif, donne une approximation satisfaisante du transport de l'oxygène du canal jusqu'au site réactif [Bar13]. En régime quasi-stationnaire et en monodimensionnel, elle postule que le flux molaire est proportionnel au gradient de concentration. Ce même flux est fixé par la vitesse de consommation du réactif dans la réaction électrochimique qui dépend de la densité de courant. En combinant la première loi de Fick et la loi de Faraday, on obtient :

$$[O_2] = [O_2]^{eq} - \frac{I\delta}{nFAD_{eff,O_2}} \tag{2.75}$$

D_{eff,O_2} est le coefficient de diffusion effectif de l'O_2 (m^2/s). Afin de décrire la diffusion dans les couches poreuses des PEMFC, il est nécessaire d'utiliser un coefficient de diffusion effectif prenant en compte les propriétés géométriques du matériau comme la porosité, la tortuosité et la taille des pores. La présence d'eau liquide dans le milieu modifie les valeurs de ces paramètres. Une multitude de lois semi-empiriques existent pour lier le coefficient de diffusion D_i au coefficient de diffusion effectif $D_{eff,i}$. La plus utilisée dans la littérature pour les PEMFC est celle de Bruggeman, où $\tau = 1{,}5$:

$$D_{eff,i} = D_i \varepsilon^{\tau} \tag{2.76}$$

Avec ε la porosité et τ la tortuosité du milieu poreux.

Lorsque la vitesse de consommation du réactif est égale à celle de l'espèce pour atteindre les sites réactifs, sa concentration surfacique devient nulle. La valeur du courant à laquelle cela se produit est appelée courant limite. D'après l'équation (2.75), l'expression du courant limite est :

$$I_{lim} = nFA\frac{D_{eff,O_2}}{\delta}[O_2]^{eq} \tag{2.77}$$

Le rapport des concentrations qui apparaît dans la surtension de concentration définie au 2.1.5.1.1 équation (2.42) peut donc être reformulé :

$$\frac{[O_2]}{[O_2]^{eq}} = 1 - \frac{I}{I_{lim}} \tag{2.78}$$

On obtient donc pour les pertes de transport de masse de l'O_2 à l'électrode positive d'un composant PEM :

$$\eta_{conc} = \eta_{diff} = \left|\frac{RT}{\beta nF} ln\left(1 - \frac{I}{I_{lim}}\right)\right| \tag{2.79}$$

Où β est le coefficient de diffusion. Nous avons vu que dans le cas d'une réaction redox simple et en solution, il est égal au rapport du coefficient de transfert de charge α_{Red} et de l'ordre de la réaction γ_{Red}

(équation (2.42)). Cependant, dans les composants PEM, il synthétise la contribution de toutes les étapes du transport de l'O_2 au travers des couches de diffusion. Cette relation simple (équation (2.42)) ne peut donc s'appliquer, mais on en déduit que le coefficient de diffusion, tel qu'il est défini dans notre modèle, dépend à la fois du coefficient de transfert de charge, de l'ordre de la réaction et des propriétés géométriques des électrodes et des couches de diffusion telles que leur porosité. En effet, la non uniformité des conditions dans l'électrode poreuse (et notamment de la densité de courant) entraîne une chute de tension progressive et non linéaire à fort courant, car tous les grains de catalyseur ne vont pas atteindre le courant limite au même moment. Le paramètre β reflète ce phénomène qui, dans d'autres modèles de courbes de polarisation, est représenté par des équations empiriques du type :

$$\eta_{conc} = c * exp(d * I) \tag{2.80}$$

où c et d sont des coefficients à identifier expérimentalement [Alb05, Bar13].

La relation décrivant les pertes dues au transport de masse a été obtenue en raisonnant sur le cas de la cathode d'une PEMFC. Dans le cas d'un électrolyseur, elle s'applique de la même manière à l'eau qui est l'espèce réactive. Cependant les pertes par diffusion sont beaucoup moins limitantes dans ce composant, et un phénomène comparable au noyage de la PAC n'adviendra qu'à de fortes densités de courant (plusieurs A/cm²) si le dégagement d'O_2 forme un écran de bulles à la surface de l'électrode qui empêche l'eau d'accéder aux sites réactifs. Dans ce cas, un fonctionnement à pression plus élevée peut avoir un effet bénéfique sur la diffusion en améliorant l'évacuation des gaz produits à travers les GDL car le diamètre des bulles sera réduit.

2.1.5.3.2 Transport des protons dans le film ionomère

Les pertes associées à la conduction ionique à la cathode d'une PEMFC font partie des phénomènes impactant fortement ses performances. Après avoir traversé la membrane, les protons doivent se déplacer dans le film ionomère pour atteindre les sites réactifs. Leur mode de déplacement, migration ou diffusion, n'est pas déterminé dans notre modélisation : le terme général de transport sera donc conservé. Ces pertes sont isolées des autres processus ayant lieu dans la couche active de la cathode en utilisant une méthode de caractérisation ex situ : la spectroscopie d'impédance électrochimique en H_2/N_2 [Liu09, Liu10a, Mak05, Set15]. La modélisation des spectres grâce à une ligne de transmission RC donne accès graphiquement à la résistance protonique de la cathode R_{H+}, comme mis en évidence sur la Figure 2.15. Le principe de cette technique, ainsi que la modélisation par ligne de transmission (TLM Transmission Line Model), seront expliqués par la suite dans la section consacrée aux outils de caractérisation (2.2.2).

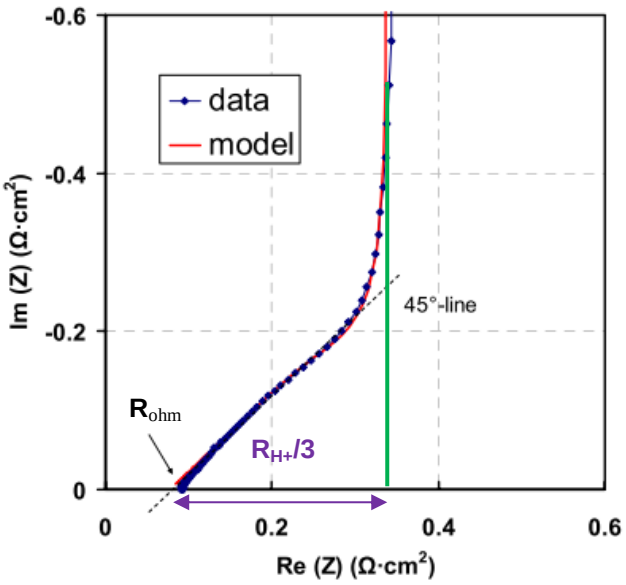


FIGURE 2.15 : COMPARAISON ENTRE LES DONNEES EXPERIMENTALES OBTENUES A 0,2 V EN H_2/N_2 ET UN TLM ET ESTIMATION GRAPHIQUE DE LA RESISTANCE PROTONIQUE [BAK08]

Liu et al. ont démontré que la résistance protonique de la cathode était une propriété intrinsèque et critique de l'électrode dépendante de l'humidité relative de l'air [Liu09]. Par la suite, ils ont également mis en évidence qu'elle était indépendante de l'épaisseur de la membrane et du chargement en Pt, mais dépendante de la quantité de ionomère et de son EW [Liu10a].

A notre connaissance, il n'y a pas de référence dans la littérature à une limitation du transport des protons dans les couches catalytiques des PEMWE. Etant donné que la conductivité ionique du ionomère augmente avec son taux d'hydratation et que les deux compartiments sont généralement remplis d'eau, si ce phénomène est présent, il devrait être de moindre importance par rapport aux PEMFC.

2.1.5.4 Phénomènes ohmiques

Les pertes ohmiques concernent tous les phénomènes de transport de charge (protons et électrons) dans les milieux conducteurs et à leurs contacts (GDL/plaque bipolaire par exemple) au sein du composant. Elles sont exprimées par la loi d'Ohm :

$$\eta_{ohm} = R_{ohm} * I \tag{2.81}$$

où R_{ohm} est la somme de toutes les résistances ohmiques de la cellule : résistance ionique, résistance électronique, résistances de contact et résistances de connexion du montage.

Conduction électronique

Il s'agit de la conduction dans les électrodes, les couches diffusives, les plaques bipolaires et à leurs interfaces. Par exemple, les MPL facilitent le passage des électrons entre la GDL et l'AL, entre

lesquelles la taille des pores varie d'au moins deux ordres de grandeur. Au niveau des plaques bipolaires, l'optimisation du contact électrique est le résultat d'un compromis entre une surface de contact maximale et la répartition des canaux d'accès aux gaz. Le contact entre les plaques bipolaires et les collecteurs de courant est en effet un point crucial du design des électrolyseurs. Enfin le couple de serrage est un facteur déterminant pour la résistance électronique d'une monocellule ou d'un stack PEM.

Conduction protonique

Si l'ensemble des résistances électroniques restent fixes quelles que soient les conditions opératoires, la résistance de la membrane, en revanche, dépend de son taux d'hydratation. Plus celui-ci sera élevé, meilleure sera la conduction ionique. La dépendance à la température de la conductivité protonique des membranes Nafion est généralement décrite par une loi d'Arrhenius [Gar12, Mai11]. A titre d'exemple Springer et al. ont proposé la corrélation suivante pour le Nafion 117 [Spr91] :

$$\sigma = (0{,}005139\lambda_m - 0{,}00326)exp\left[1268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (2.82)$$

Avec :

- σ la conductivité de la membrane (S/cm)
- λ_m la teneur en eau de la membrane comprise entre 1 et 22. Une valeur de 2 correspond à une membrane presque sèche, une valeur de 14 à une membrane bien hydratée (fonctionnement PAC) et une valeur de 22 à une membrane immergée dans l'eau liquide (fonctionnement ELYZ).

La résistance de l'électrolyte se calcule directement :

$$R_{mem} = \frac{\delta_{mem}}{\sigma(T, \lambda_m)A} \quad (2.83)$$

Avec :

- δ_{mem} l'épaisseur de la membrane (cm)
- A la surface de la cellule (cm²)

La résistance ionique causant l'essentiel des pertes ohmiques, les pertes par conduction électronique seront négligées dans notre modèle. Les pertes ohmiques seront représentées par une résistance linéaire assimilée à la seule résistance électrique de la membrane. Cela doit être nuancer dans le cas de l'ELYZ où les pertes ohmiques dues aux poreux en titane et aux contacts entre les différents matériaux ne sont plus négligeables (voir chapitre 5 paragraphe 5.1.2.1).

2.1.5.5 Phénomènes parasites

Le but de ce paragraphe est d'introduire les différents phénomènes parasites susceptibles d'intervenir en marge de la réaction électrochimique principale dans les composants PEM.

2.1.5.5.1 Cross-over

La membrane polymère n'est en pratique ni totalement imperméable aux gaz ni aux électrons. En résultent trois types de cross-over (COV) : celui d'O_2, celui d'H_2 et celui d'électrons aussi appelés courts-circuits internes. Pour les PEMFC alimentées en H_2/air, l'N_2 va également passer la membrane et tendre à inerter l'anode. C'est une des raisons pour lesquelles des purges régulières sont nécessaires lors d'un fonctionnement en mode bouché. Parmi ces trois phénomènes, la perméation d'hydrogène est le plus important. La littérature s'accorde sur le fait que la perméation d'O_2 est au moins inférieure de moitié à celle de l'H_2 [Büc09, Sch13], voire de plusieurs ordres de grandeur [Bar13]. Le cross-over gazeux et les fuites d'électrons ont la même conséquence sur la tension du composant : une molécule d'H_2 contenant deux électrons qui réagit directement avec l'O_2 à l'électrode positive provoque une perte de deux électrons équivalente à deux électrons qui traversent la membrane au lieu de circuler dans le circuit électrique extérieur. Le courant équivalent à ces flux d'électrons perdus est donc généralement appelé courant interne (I_n). Le courant électrique total est la somme du courant extérieur et du courant interne :

$$I_f = I + I_n \tag{2.84}$$

Cette modélisation permet de rendre continue en 0 la fonction modélisant les pertes d'activation et d'initier la modélisation de l'OCV :

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha n F} ln\left(\frac{I + I_n}{I_0}\right) \tag{2.85}$$

Le cross-over gazeux dépend de la perméabilité de la membrane, de son épaisseur et des différentiels de pression partielle des gaz de part et d'autre de la membrane (Figure 2.17). La Figure 2.16 illustre l'ensemble des processus impliqués dans les déplacements de gaz dans un électrolyseur PEM. Schalenbach et al. déduisent de leur étude que les phénomènes prépondérants dans le COV d'H_2 et O_2 sont la diffusion et la perméation due au différentiel de pression entre les deux compartiments (C et D sur la Figure 2.16) [Sch13].

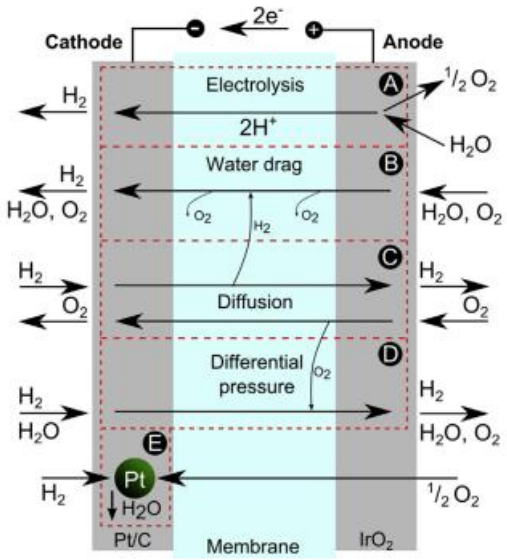


FIGURE 2.16 : SCHEMA REPRESENTANT LES DIFFERENTS MECANISMES INTERVENANT DANS LE TRANSPORT DES GAZ DANS UN ELECTROLYSEUR PEM [SCH13]

A – Flux de protons dû à la réaction d'électrolyse

B – Flux électro-osmotique : les protons entraînent des molécules d'eau et des gaz dissous en traversant la membrane de l'anode vers la cathode. Au cours du transport, les gaz peuvent être dilués dans l'eau environnante.

C – Diffusion de l'oxygène et de l'hydrogène due au gradient de concentration de part et d'autre de la membrane (loi de Fick)

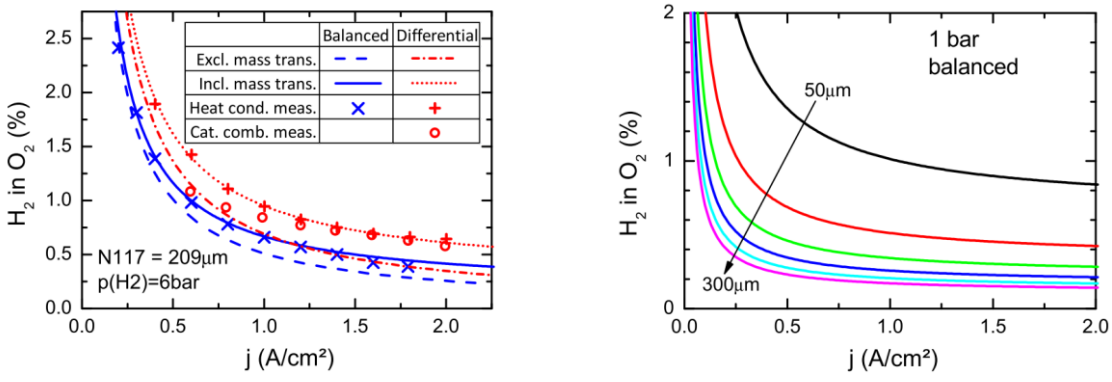
D – Perméation due à un différentiel de pression (cathode en pression, anode à l'atmosphère)

E – Combustion catalytique de l'hydrogène et de l'oxygène sur le Pt de la cathode

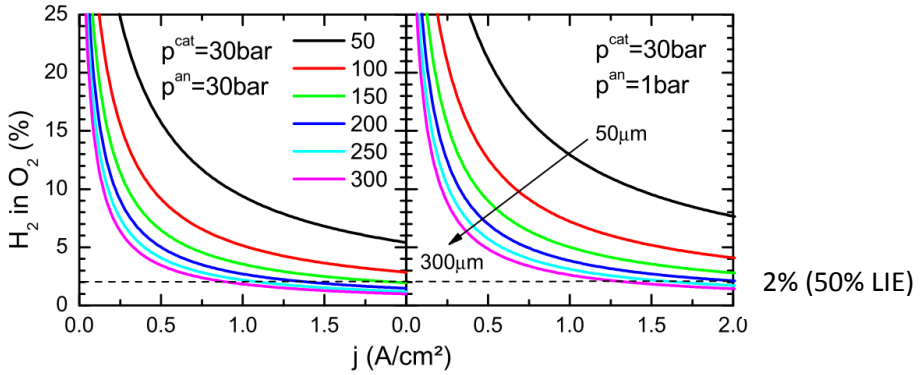
Pour les électrolyseurs PEM, le cross-over d'H_2 entraîne des problèmes de sécurité puisqu'il faut respecter la limite inférieure d'explosivité (LIE) de 4 % vol. d'H_2 dans l'O_2. Le danger est particulièrement important aux basses densités de courant où la production d'O_2 et H_2 est faible (Figure 2.17) et la diffusion des gaz importantes car le gradient de concentration est maximal. Le risque de formation de mélanges explosifs sous pression est réel et la plage de fonctionnement d'un ELYZ entre 5 et 15 % de son point de fonctionnement nominal est en général évitée.

Une différence notable entre le COV d'H_2 dans les deux composants est que dans les PEMFC l'hydrogène peut être oxydé à l'électrode positive par combustion catalytique sur l'électrode en Pt, la même réaction qui peut se produire à l'électrode négative de l'électrolyseur lorsque l'O_2 traverse (E sur la Figure 2.16). Cette réaction diminue la quantité d'H_2 dans le compartiment O_2. Cependant Schalenbach et al. ont montré expérimentalement qu'aucune oxydation de l'H_2 n'avait lieu dans une cellule PEMWE avec une anode en IrO_2 à 1,5 V [Sch13]. Cela peut donc conduire à une accumulation d'H_2 dans l'O_2 à l'électrode positive, qui est aussi susceptible de se produire pour des PEMFC fonctionnant en mode recirculant. La technique de mesure la plus employée pour estimer le COV d'H_2 dans les PEMFC est la voltammétrie linéaire ou cyclique (2.2.5). Comme celui-ci n'impacte la tension du composant que si l'H_2 réagit après avoir traversé la membrane, pour les électrolyseurs PEM, il est nécessaire d'installer un capteur dédié à la sortie de l'électrode positive pour le mesurer et le suivre (Figure 2.17 (a)).

Le COV d'O_2 pose essentiellement un problème de pureté de l'H_2 produit pour les électrolyseurs, mais il a aussi des conséquences importantes sur la durabilité des composants.



(a) **(b)**



(c)

FIGURE 2.17 : (A) MESURES (POINTS) ET SIMULATIONS (LIGNES) DE LA CONCENTRATION D'H_2 DANS L'O_2 EN SORTIE D'UNE MONOCELLULE PEMWE AVEC DEUX TYPES DE CAPTEURS (THERMIQUE ET CATALYTIQUE) A 80 °C ET 6 BARA DANS LES DEUX COMPARTIMENTS (BALANCED) ET 6 BARA A LA CATHODE ET 1 BARA A L'ANODE (DIFFERENTIAL) (B) SIMULATION DE LA CONCENTRATION D'H_2 DANS L'O_2 POUR DES COMPARTIMENTS EQUILIBRES A 1 BARA EN FONCTION DE L'EPAISSEUR DE LA MEMBRANE (C) SIMULATION DE LA CONCENTRATION D'H_2 DANS L'O_2 POUR DES COMPARTIMENTS EQUILIBRES A 30 BARA PUIS 30 BARA A LA CATHODE ET 1 BARA A L'ANODE EN FONCTION DE L'EPAISSEUR DE LA MEMBRANE

En effet la perméation des gaz a des effets délétères sur la durée de vie des composants PEM en entraînant la dégradation chimique de la membrane. Premièrement, les réactions de combustion catalytique créent des points chauds locaux qui vont la détériorer. De plus les réactions de l'O_2 à l'électrode négative vont entraîner la formation d'H_2O_2 et de radicaux libres OH• et OOH• qui sont très agressifs pour la membrane [Büc09, Mil07]. Comme déjà mentionné, à bas potentiel le mécanisme de l'ORR où l'H_2O_2 est produit est favorisé (2.1.5.1.2). Plus la membrane sera dégradée, plus ces phénomènes auront une ampleur importante, ils ont donc une rétroaction positive sur le vieillissement de la membrane.

Le COV étant maximal aux faibles densités de courant, il impacte principalement la tension à vide. Ainsi un OCV de PAC très bas (considérablement inférieur à 0,9V) peut indiquer une fuite d'H_2, un court-circuit électrique ou une perforation de la membrane.

Deux stratégies sont envisageables pour maintenir la concentration d'H_2 dans l'O_2 dans les limites de sécurité pour les électrolyseurs : réduire la perméation de l'H_2 ou réduire la quantité d'H_2 dans le mélange O_2/H_2O en sortie du compartiment anodique. Pour la première option, il est possible d'utiliser des membranes plus épaisses, mais cela augmente les pertes ohmiques. Pour la seconde, on promeut la recombinaison catalytique directement à l'intérieur du composant avec des collecteurs de courant platiné ou dans un réacteur placé en sortie de l'électrolyseur [Gri09b, Gri11].

Enfin le transport des gaz dans l'électrolyte est accompagné par des mouvements d'eau contraires (Figure 2.16) : l'électro-osmose et la rétro-diffusion ou la perméation. Le premier mécanisme résulte du flux de protons produit par la réaction électrochimique qui entraîne dans son sillage des molécules d'eau de l'anode vers la cathode (Figure 2.16 B). Le second a pour but de réduire le gradient de concentration entre les deux électrodes (diffusion Fickienne) et donc crée un transfert dans le sens opposé. En électrolyseur, ce phénomène n'a pas lieu si les deux électrodes sont

remplies d'eau, par contre il sera présent si la cathode fonctionne sans eau. D'autre part, s'il y a un différentiel de pression entre les deux compartiments l'eau va, comme les gaz, perméer de la cathode vers l'anode (Figure 2.16 D). Si le premier phénomène n'est pas contrebalancé par le second, il y a un risque d'assèchement anodique et de noyage cathodique en PAC, et de création d'un déséquilibre de niveaux d'eau entre les réservoirs en ELYZ.

2.1.5.5.2 Corrosion du carbone

Le carbone est communément utilisé dans les PEMFC comme support catalytique à grande surface spécifique, dans les GDL, et parfois comme matériau pour les plaques bipolaires (graphite). Cependant il est thermodynamiquement instable dans les conditions d'utilisation nominales d'une PAC : le potentiel de la cathode varie entre 0,5 et 0,9 V, soit bien au-delà du potentiel d'équilibre de la réaction d'oxydation du carbone selon l'équation :

$$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad E^0 = 0{,}207 \text{ V vs ESH} \qquad (2.86)$$

Heureusement, en dessous de 100°C, la vitesse de cette réaction reste lente en fonctionnement nominal, et a peu d'influence sur la durée de vie de la PAC [Zha08]. En revanche, lorsque le potentiel avoisine 1 V, c'est-à-dire à vide, la réaction est accélérée et peut causer des dégradations importantes, notamment au niveau des couches catalytiques. Pour cette raison les temps de passage à l'OCV doivent être minimisés. Au final, la corrosion du carbone a surtout lieu lors des phases d'arrêt et de démarrage de la PAC ou lors d'appauvrissement en gaz actifs de certaines régions de la MEA. Ces deux cas ont été détaillés dans la thèse de B. Morin [Mor13].

2.1.5.5.3 Potentiel mixte

Le potentiel de l'électrode positive est théoriquement fixé par l'ORR à 1,23 V dans les conditions standards (équation (2.4)). Pourtant le potentiel d'une PEMFC au repos se situe autour de 0,9 -1 V. Il s'avère que, dans la plage de fonctionnement habituelle d'une PEMFC (0,6 V-0,9 V), la surface du Pt est partiellement recouverte de PtOH à cause de l'oxydation réversible du Pt par l'eau présente à la cathode [Liu10b]. Ainsi cette réaction et l'ensemble de celles décrites précédemment (combustion catalytique due au COV d'H_2, corrosion du carbone) sont susceptibles de dépolariser la cathode. En effet, si les réactions secondaires ont une vitesse de réaction du même ordre de grandeur que l'ORR, la tension de l'électrode appelée potentiel mixte sera une combinaison des potentiels théoriques associés à chaque réaction. Ce point sera étudié au chapitre 4.

Un potentiel mixte à l'électrode positive des ELYZ n'est pas exclu : lors des voltammétries cycliques, l'IrO_2 passerait au degré d'oxydation VI à 0,95 V. Mais nous n'avons pas trouvé de publication le mentionnant. Cependant l'OCV d'un électrolyseur étant difficilement mesurable, sa modélisation précise n'est pas indispensable contrairement aux PAC. De plus les électrolyseurs sont des récepteurs électriques, ils n'ont donc conceptuellement pas de réserve énergétique.

2.2 Outils de caractérisation employés

Il existe différentes techniques électrochimiques utilisées pour la caractérisation et le diagnostic des composants PEM. Les plus communes sont les suivantes : la courbe de polarisation, l'interruption de courant ou échelon de courant, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la voltammétrie cyclique ou linéaire. Exceptée cette dernière, les autres sont pratiquées depuis longtemps par le LAPLACE pour l'étude des piles à combustible. Ces techniques sont toutes in situ (c'est-à-dire en conditions de fonctionnement), sauf la voltamétrie qui est effectuée en H_2/N_2, donc ex situ. Notons que les courbes de polarisation ainsi que les spectroscopies d'impédance sur lesquelles sont basés les essais de ces travaux sont réalisées par contrôle du courant reçu ou débité par le composant (galvanostatique). Cependant elles peuvent tout aussi bien être effectuées par un contrôle en tension (potentiostatique), habitude plus répandue dans la communauté électrochimiste. Ce choix découle de plusieurs raisons : premièrement lorsque le composant intégrera un système, c'est le courant que l'on viendra lui imposer, deuxièmement, quand on s'intéresse à des stacks, il est plus aisé de fixer le courant qui traversera toutes les cellules plutôt qu'une tension à chacune d'entre elles. La Figure 2.18 présente le montage électrique mis en place pour mesurer la tension du composant en réponse au profil de courant qui lui est demandé ou fourni.

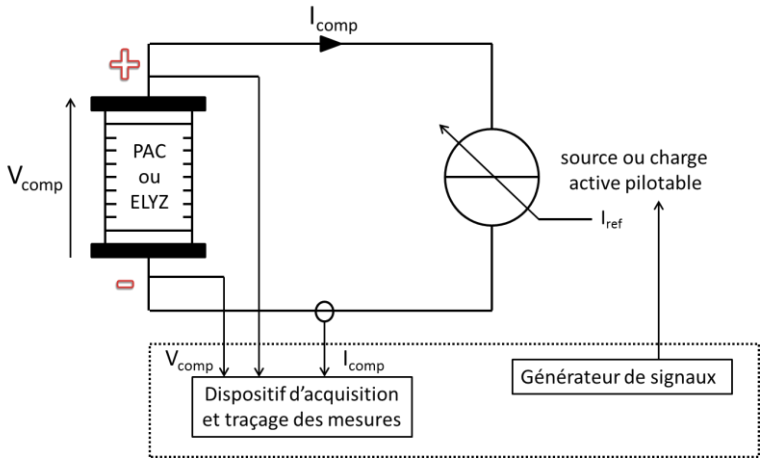


FIGURE 2.18 : MONTAGE EXPERIMENTAL TYPE POUR LES CARACTERISATIONS ELECTRIQUES

Sur nos bancs d'essais monocellules, le dispositif d'acquisition de mesures et le générateur de signaux sont regroupés au sein d'un même dispositif : le Diagnostack. Celui-ci fait donc office de Générateur Basse Fréquence (GBF) aussi bien que d'Analyseur de Fonction de Transfert (ou d'impédance) (AFT ou FRA Frequency-Response Analyser). Il faut veiller à ce que les bandes passantes en fréquence des capteurs et de la source/charge active soient adaptées à l'excitation en courant voulue (notamment pour les SIE). Une autre précaution nécessaire pour les SIE concerne l'inductance de câblage qui doit être minimisée pour ne pas affecter la mesure d'impédance [Phl09]. Pour la mesure de tension, une solution consiste à utiliser les câbles les plus courts possibles et à les torsader.

2.2.1 Courbe de polarisation

2.2.1.1 Principe

La courbe tension-courant, couramment désignée par V(I) (voltage-current curve VCC), est l'outil de base de la caractérisation électrochimique. Elle est qualifiée de « statique » car il s'agit de se placer autant que possible en régime permanent, dans des conditions où les dynamiques des différents phénomènes physico-chimiques n'interviennent pas. Cela sous-entend des temps de mesure relativement longs. On préfèrera cependant le terme de « quasi-statique » pour deux motifs : il est d'abord compliqué d'établir des conditions opératoires stables et maîtrisées tout au long de la courbe. Par exemple, plus le courant va augmenter, plus les pertes du composant évacuées sous forme de chaleur vont être importantes. Il faut donc une régulation de température très réactive et efficace pour compenser ces variations et maintenir la température constante lors des changements de point de fonctionnement. En effet les paliers durent généralement à peine quelques minutes. De plus, une hystérésis apparaît très fréquemment sur le tracé de la courbe, trahissant la présence d'un phénomène physique avec une dynamique fort lente. La courbe en courant croissant ne se superpose pas à celle en courant décroissant : le régime statique n'est donc pas atteint. En revanche, cela ne signifie pas que le régime n'est pas stabilisé, puisque si l'on répète la caractérisation « aller-retour », le tracé sera identique. On se trouve donc en régime pseudo-stationnaire où le tracé obtenu dépend de la vitesse de balayage. Soulignons que l'on obtient les meilleures performances avec des courants décroissants sur une pile à combustible, tandis que c'est le contraire sur un électrolyseur.

2.2.1.2 Mise en œuvre

Dans notre cas, en galvanostatique, on mesure simultanément la tension délivrée par le composant en réponse à la consigne en courant qui lui est imposée. Deux techniques sont possibles pour le tracé automatique de la courbe de polarisation : soit par des escaliers de courant (courbe discrète), soit par un balayage en courant très basse fréquence (courbe continue). Au cours de cette thèse, seule la première solution aura été employée ; nous ne nous attarderons donc pas sur le balayage en courant de forte amplitude qui est une spécificité du LAPLACE depuis l'avènement des travaux qui y sont menés sur les piles à combustible [Vdm02]. Son principe et sa raison d'être sont clairement détaillés par C. Turpin dans son HDR [Tur08] et il a récemment été appliqué à une PAC à respiration dans la thèse de M. Zeidan [Zei11] et à un ELYZ dans celle d'O. Rallières [Ral11]. Néanmoins, on aura validé l'équivalence des deux méthodes sur une cellule électrolyseur pour une fréquence de balayage de 10 mHz (chapitre 3 paragraphe 3.3.2.4 figure 3.34), résultat qui n'avait été que partiellement acquis dans la thèse d'O. Rallières [Ral11].

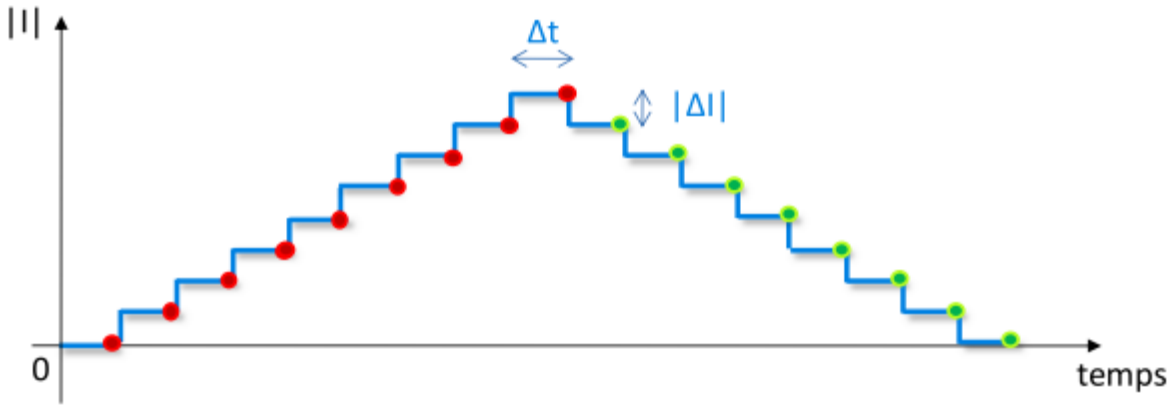


FIGURE 2.19 : COURANT D'EXCITATION POUR LE TRACE D'UNE COURBE DE POLARISATION [RAL11]

La Figure 2.19 montre l'allure typique du signal en courant imposé au composant pour le tracé en escaliers de courant. Les points indiquent le moment de relevé de la mesure de tension : en rouge pour l' « aller » et en vert pour le « retour ». Il apparaît que nous avons trois degrés de liberté pour créer ce signal :

- la profondeur de la marche (Δt) : elle dépend de la stabilité du composant et de l'étendue des caractérisations éventuelles superposées sur les paliers (SIE). Elle permet d'optimiser la durée du tracé.
- la hauteur de la marche (ΔI) : elle est variable selon la zone de la courbe dans laquelle on se trouve et la précision avec laquelle on souhaite décrire les phénomènes.
- la pente de la marche : elle est déterminée par la dynamique du composant et de ses auxiliaires. La transition entre deux paliers peut se faire par échelon (Figure 2.19) ou en rampe.

Afin d'extraire le plus d'informations possibles de ces courbes en vue de la modélisation, on aura tendance à relever plus de points aux faibles densités de courant où la non linéarité est forte pour bien apprécier les phénomènes d'activation, mais on se heurte dans le cas de l'électrolyseur à la problématique de la perméation des gaz qui est importante dans cette zone. On ne pourra donc pas accomplir de caractérisations aussi poussées que sur le reste de la courbe. De même, à fortes densités de courant, en pile à combustible, les instabilités dues à la production d'eau et le risque de noyage peuvent empêcher de longuement caractériser cette zone également non linéaire où se manifestent les phénomènes diffusifs.

Dans le cas d'une pile à combustible, pour que tous les points de la courbe soient relevés dans les mêmes conditions opératoires il faut que les coefficients de sur-stœchiométrie des gaz soient constants et donc que les débits de réactifs soient adaptés à chaque point de courant. On introduit ici la notion de stœchiométrie minimale (qui contrairement à ce que laisse croire son appellation correspond plutôt à des débits minimaux) pour désigner le courant ou la densité de courant à partir de laquelle les débits ne sont plus adaptés. Idéalement, on se fixe 0,2 A/cm², mais en pratique les systèmes d'humidification ne nous permettront pas toujours d'atteindre à cette valeur. Dans le cas de l'électrolyseur, l'approvisionnement en eau se fait naturellement et on est toujours en large excès, donc la question ne se pose pas.

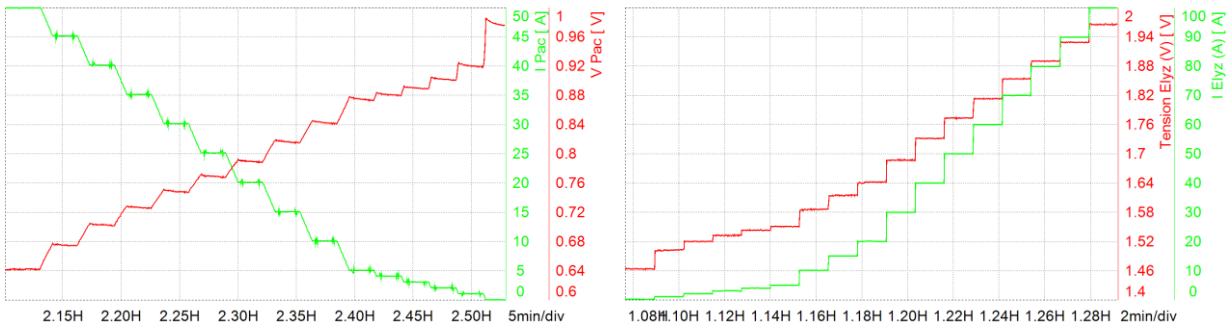


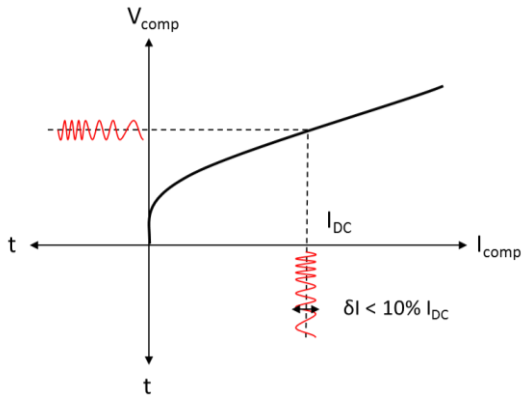
FIGURE 2.20 : ENREGISTREMENTS DE TRACES AUTOMATISES DE V(I) POUR UNE PAC ET UN ELYZ

La Figure 2.20 présente des tracés de courbes de polarisation pour les deux composants sur lesquels on observe que la tension de l'électrolyseur est beaucoup plus stable sur les paliers que celle de la pile. Cela explique le choix de changements de point en rampe pour la pile et en échelon pour l'électrolyseur.

2.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

2.2.2.1 Mise en œuvre

La spectroscopie d'impédance est une caractérisation dynamique petit signal très utilisée dans le domaine de l'électrochimie comme dans celui du génie électrique. Dans le premier cas, il s'agit d'identifier et quantifier les phénomènes physico-chimiques mis en jeu au sein du composant, dans le second, par exemple, de décrire le comportement d'un équipement en vue de son intégration à un réseau électrique. Le principe de cette technique est de réaliser une étude autour d'un point de fonctionnement, en supposant que la faible amplitude de l'excitation ajoutée garantit une réponse linéaire du système. Il s'agit de superposer au courant continu, une perturbation sinusoïdale de faible amplitude pour toute une gamme de fréquences. On mesure ensuite la réponse sinusoïdale en tension du composant, ce qui permet d'obtenir, par la transformée de Fourier des signaux temporels, son impédance complexe pour chaque fréquence du spectre balayé (Figure 2.21).



$$Z(\omega) = \frac{\bar{V}_{comp}}{\bar{I}_{comp}}$$

FIGURE 2.21 : PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE EN COURANT

Le diagramme d'impédance obtenu est généralement tracé dans le plan de Nyquist (partie imaginaire en fonction de la partie réelle), mais le diagramme de Bode (module et argument en fonction de la fréquence) peut également s'avérer utile et permettre de lever des incertitudes laissées par le premier. En effet, sur ce dernier, les constantes de temps des phénomènes impliqués sont directement visibles.

De manière analogue à la courbe de polarisation, trois degrés de libertés sont disponibles pour la SIE :

- le point de fonctionnement autour duquel le composant va être caractérisé : il dépend du phénomène que l'on cherche à identifier (capacité de double-couche, dynamique des phénomènes de diffusion). Idéalement il faudrait réaliser des spectroscopies sur chaque palier de la courbe de polarisation pour une description fine de tous les phénomènes.

- l'amplitude de la perturbation : son choix est primordial puisque c'est elle qui permet de faire l'hypothèse de la linéarité. La littérature conseille une amplitude AC entre 5 % et 10 % d'I_{DC} ; en dessous, le spectre est trop bruité et la mise en œuvre délicate [Rez13].

- la gamme de fréquences explorée : elle s'étend classiquement des très hautes fréquences (quelques dizaines de kHz) aux basses fréquences (quelques centaines de mHz), voire très basses fréquences (quelques mHz). Il est préférable de se déplacer des hautes fréquences vers les basses fréquences car des instabilités apparaissent aux basses fréquences et la validité de l'interprétation des spectres dans cette zone fait encore débat. Cette plage peut être réduite à une ou deux fréquences spécifiques d'un phénomène, on parle alors de spectroscopie d'impédance ciblée.

En pratique, à chaque fréquence, on règle un temps d'installation (5 à 10 périodes) pendant lequel les phénomènes transitoires s'éteignent, et la mesure d'impédance est la moyenne des mesures sur plusieurs cycles (5 à 10 également).

Depuis la thèse de Vincent Phlippoteau [Phl09], les spectres d'impédance sont systématiquement tracés selon la technique de la spectroscopie entrelacée qui a pour objectif de vérifier leur stabilité. En effet plus on descend bas en fréquence, plus le temps de mesure est long, et plus le risque que le comportement du composant évolue au cours de la mesure est grand. Afin d'éviter de baser l'analyse des données et la modélisation sur des spectres faussés, on modifie la méthode de tracé du spectre pour observer une éventuelle dérive. Pour cela, les différentes fréquences vont être séparées pour former plusieurs sous-spectres plus aérés et donc plus rapides à tracer qui vont être réalisés successivement en repartant toujours des hautes fréquences. A ce principe de base, une nouveauté a été apportée dans cette thèse : l'ordre des sous-spectres a été mélangé. Le Tableau 2.4 explicite cette méthode pour un spectre de 12 fréquences que l'on partitionne en 4 sous-spectres contenant 3 fréquences chacun.

TABLEAU 2.4 : COMPARAISON DES DIFFERENTES TECHNIQUES DE SIE USITEES AU LAPLACE

Type de spectroscopie	Fréquences par ordre chronologique d'apparition lors du tracé											
SIE classique	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5	f_6	f_7	f_8	f_9	f_{10}	f_{11}	f_{12}
SIE entrelacée	f_1	f_5	f_9	f_2	f_6	f_{10}	f_3	f_7	f_{11}	f_4	f_8	f_{12}
SIE entrelacée²	f_2	f_6	f_{10}	f_3	f_7	f_{11}	f_1	f_5	f_9	f_4	f_8	f_{12}

La Figure 2.22 présente deux diagrammes d'impédance réalisés lors de l'étude d'une monocellule pile à combustible à 1 A/cm², mais dans des conditions opératoires distinctes. L'ensemble des fréquences a été divisé en 7 sous-spectres représentés chacun par une couleur. On constate que le spectre de gauche est stable même si il est un peu bruité, alors que celui de droite présente plusieurs points BF en dehors du tracé : ils seront donc exclus lors de la modélisation.

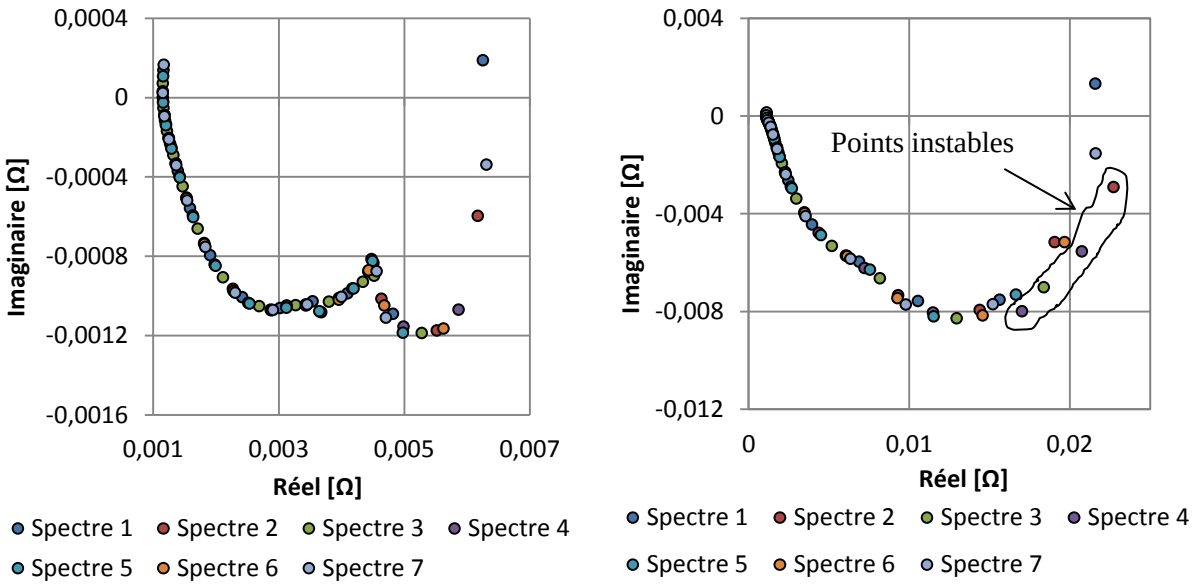


FIGURE 2.22 : DIAGRAMMES D'IMPEDANCE D'UNE PAC A 50 A, CAS STABLE ET INSTABLE

L'entrelacement des spectres a uniquement était utilisé pour la PAC, l'électrolyseur ayant une réponse beaucoup plus stable, il n'était pas nécessaire d'y recourir.

Les avantages de la SIE sont de donner une mesure précise de la résistance ohmique, en comparaison de la méthode par échelon de courant, et de permettre une étude séparée des phénomènes électrochimiques. Ses faiblesses sont le coût de l'instrumentation, qui est lourde, et des temps de mesures longs. Dans notre cas ils pouvaient atteindre 6 min par tracé de spectre d'impédance.

Remarque : dans ces travaux, les essais se sont limités à des SIE in situ, mais il est possible de varier l'alimentation de la PAC pour obtenir des informations supplémentaires sur son fonctionnement, c'est-à-dire procéder à des SIE ex situ. Par exemple, des SIE en H_2/N_2 sont effectuées pour déterminer la résistance protonique de la cathode (paragraphe 2.1.5.3.2), et en H_2/H_2 pour évaluer les pertes dues à l'anode (paragraphe (suivant) 2.2.2.2).

2.2.2.2 Interprétation des spectres

« Rather than employing this technique to find the physical model, one may end up using an assumed model to explain the complex impedance spectrum. »

Gileadi Eliezer [Gil11].

L'analyse des spectres d'impédance est ardue car elle implique potentiellement une dizaine de processus voire plus.

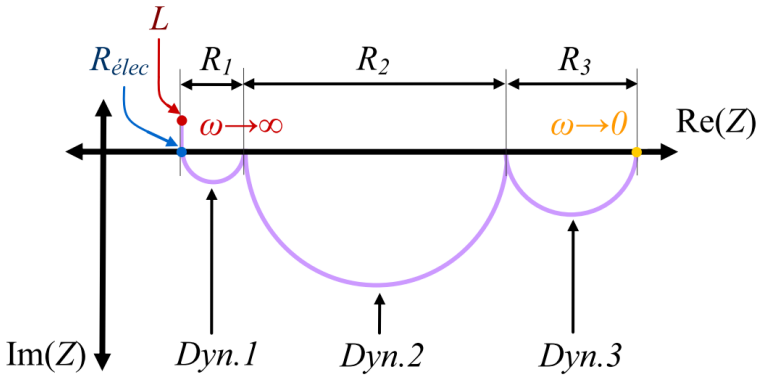


FIGURE 2.23 : SCHEMA DU SPECTRE D'IMPEDANCE D'UN COMPOSANT PEM OU 3 DYNAMIQUES DE TYPE R // C SERAIENT PRESENTES ET TOTALEMENT DECOUPLEES [ZEI11]

La Figure 2.23 représente la réponse fréquentielle simplifiée d'un composant PEM dans le plan de Nyquist. L'allure d'un spectre expérimental est en réalité différente, car les constantes de temps des phénomènes physico-chimiques étant proches les unes des autres, les demi-cercles s'entremêlent. Ainsi la présence d'un unique arc de cercle sur le diagramme d'impédance ne signifie pas qu'un seul phénomène entre en jeu. Souvent, il s'agit d'a minima deux processus, voire plus, dont les signatures fréquentielles se confondent sur la plage de fréquence étudiée. Afin d'identifier formellement les phénomènes et de leur attribuer leur influence propre, il est nécessaire de les déconvoluer.

Néanmoins, certaines caractéristiques se retrouvent dans tous les spectres des composants PEM. Tout d'abord, étant donné que l'HER et l'HOR sont des réactions chimiques rapides, l'impédance mesurée est majoritairement celle de l'électrode positive du composant.

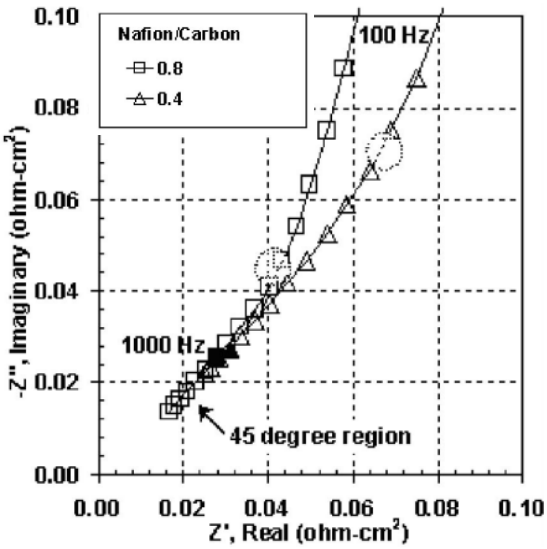
- A très hautes fréquences (≈ 10 kHz) se manifeste l'inductance globale de câblage du montage (L sur la Figure 2.23).

- A hautes fréquences (quelques kHz), l'intersection du spectre avec l'axe des abscisses, c'est-à-dire l'axe des réels, donne une valeur assez juste de la résistance ohmique (R_{elec} sur la Figure 2.23). Elle est la somme de l'ensemble des résistances ohmiques présentes à l'intérieur du composant et de celles du montage proche : résistances des matériaux, résistances de contacts entre les couches, résistances des connexions électriques, résistances de câblage, et résistance protonique de la membrane. Seule cette dernière varie sensiblement avec les conditions

opératoires car plus la membrane est hydratée, plus sa résistance ionique diminue. La résistance haute fréquence est donc un bon indicateur du contenu en eau de la membrane et elle est utilisée pour détecter les assèchements ou les noyages des PAC.

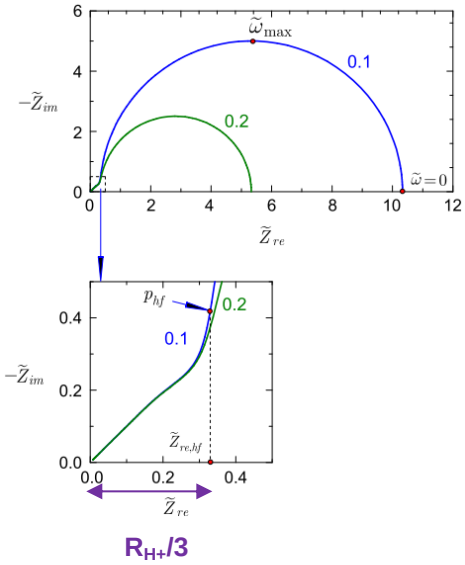
- Une pente à 45°, si le repère est orthonormé, est ensuite généralement observée. Elle est communément associée à la porosité et l'inhomogénéité des électrodes. Ce phénomène induit une distorsion qui, ajoutée à l'impédance du câblage, peut légèrement fausser la mesure directe de la résistance ohmique.

- L'interprétation du premier arc de cercle à hautes fréquences est délicate (Dyn.1 sur la Figure 2.23). Dans le cas des PAC, l'hypothèse selon laquelle il correspondrait à l'impédance de l'électrode négative a été écartée par Springer et al. qui ont rapporté une différence négligeable entre l'impédance mesurée entre la cathode et l'anode, et la cathode et une électrode de référence (RHE) placée du côté de l'anode [Spr96]. Ils l'ont alloué au transport des protons dans le film ionomère de la couche catalytique de la cathode. Eikerling et Kornyshev ont par la suite publié une étude numérique et analytique de l'impédance de la CCL d'une PEMFC basée sur un modèle 1D macrohomogène [Eik99]. Ils emploient une ligne de transmission « RC » (TLM Transmission Line Model) et concluent que la branche à 45° est indicatrice de la qualité du transport des protons dans l'électrode. Plus récemment, Neyerlin et al. ont validé que la résistance protonique et les pertes d'activation anodiques étaient négligeables en menant une expérience de pompe à hydrogène sur leur PEMFC [Ney05]. Dans cette configuration, l'anode et la cathode sont alimentées en H_2 et les réactions mises en jeu sont respectivement l'HOR et l'HER. Les mesures à différents HR donnent des courbes intensité-potentiel linéaires dont les pentes sont quasi identiques à la résistance ohmique de la cellule, démontrant que les pertes dues aux deux électrodes sont négligeables, et par extrapolation, celles uniquement dues à l'anode en fonctionnement normal. Pour leur étude, ils estiment à 1,2 mV maximum la surtension causée par l'anode à 0,1 A/cm². Dans une étude ultérieure, ils reproduisent cette manipulation et estiment les pertes anodiques négligeables à 100 % RH, et à environ 30 mV à 1,5 A/cm² à 60 % RH [Ney07]. Dans le même temps, Mahkaria et al. attribuent le premier petit demi-cercle HF des spectres d'impédance au transport des protons dans la cathode et le représente grâce à un TLM [Mak05]. Des mesures en H_2/N_2 et en H_2/O_2 sur deux monocellules de surfaces actives différentes leur permettent de valider leur modélisation et de calculer la résistance de l'électrolyte de l'AL cathodique.
  Désormais, ce premier cercle est ainsi communément assigné au transport protonique dans la cathode dans les modèles d'impédance de PEMFC plutôt qu'à la signature de l'électrode négative [Kul13, Mai11, Set15]. A partir de leur modèle physique simple de la couche active cathodique d'une PEMFC, Kulikovky et Eikerling extraient graphiquement la conductivité protonique de l'électrode à partir de spectres expérimentaux très bas courants (entre 0,01 A/cm² et 0,1 A/cm²) en H_2/O_2 [Kul13]. La projection de la dérivée seconde de l'impédance dans le plan de Nyquist sur l'axe des réels correspondrait à 1/3 de R_{H^+} (Figure 2.24 (b)). De plus, lorsque la conductivité des protons diminue, la branche à 45° s'allonge vers les basses fréquences. Cela a été observé expérimentalement par Mahkaria et al. avec 2 MEAs identiques avec des ratios Nafion/Carbone différents (Figure 2.24 (a)) et par simulation par Eikerling et Kornyshev [Eik99] et J. Mainka dans sa thèse [Mai11].



Les données sont corrigées de la résistance ohmique et de l'inductance calculées par le modèle.

(a)



(b)

FIGURE 2.24 : (A) DIAGRAMMES D'IMPEDANCE EXPERIMENTAUX EN H_2/O_2 POUR 2 MEAS IDENTIQUES MAIS DES RATIOS MASSIQUES N/C DE 0,8 ET 0,4 [MAK05] (B) SPECTRES D'IMPEDANCE BAS COURANTS SIMULES PAR KULIKOVSKY ET EIKERLING [KUL13], LE POINT OU $\frac{\partial^2 Im(Z)}{\partial^2 Re(Z)} = 0$ EST INDIQUE PAR UNE FLECHE

Cependant, on notera la présence de quelques articles récents qui modélisent le premier cercle HF comme manifestation de la surtension d'activation anodique [Ira11, Tan14].

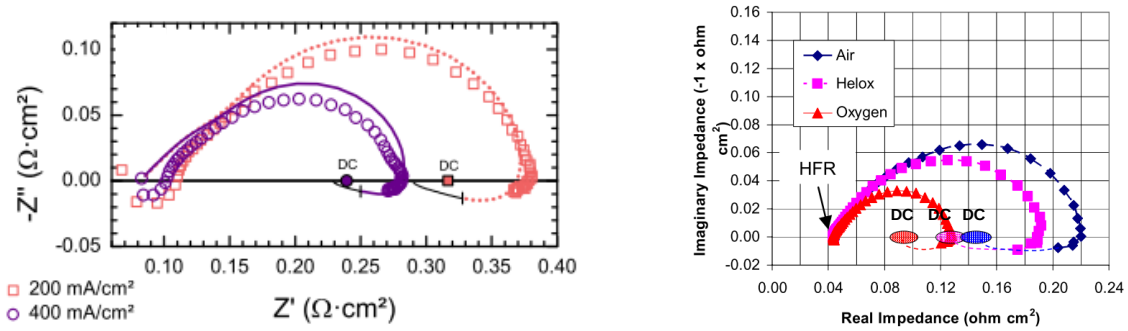
Pour l'ELYZ, très peu d'études sur le comportement petit signal ont été menées en comparaison de la PAC, et en conséquence les données et analyses sont rares. C. Rozain, dans sa thèse, a séparé la contribution de chaque électrode au spectre global grâce à la mise en place d'une électrode de référence interne [Roz13]. Ce point sera plus amplement détaillé au chapitre 5 paragraphe 5.1.3. Dans son étude, elle néglige ensuite la contribution de la cathode, mais les mesures effectuées n'empêchent pas de conserver cette hypothèse pour expliquer cette première dynamique.

- L'arc de cercle principal (Dyn.2 sur la Figure 2.23) est attribué à la cinétique électrochimique de l'électrode positive. Ce comportement résulte de l'association de la résistance de transfert de charge de l'électrode avec la capacité de double couche, qui caractérisent les phénomènes d'activation. Comme démontré au paragraphe 2.3.7, son rayon diminue lorsque la densité de courant augmente.

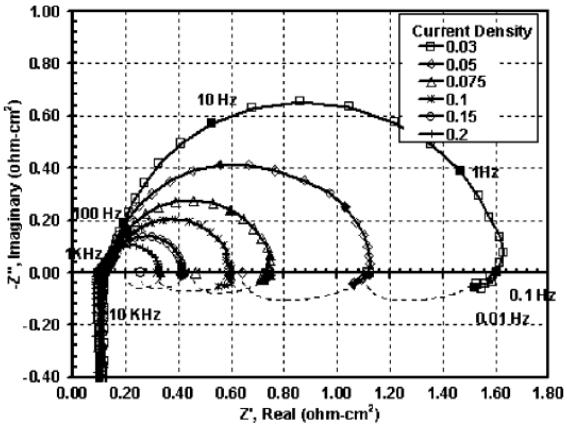
- Dans la zone des basses fréquences, un second lobe apparaît à fortes densités de courant (Dyn.3 sur la Figure 2.23). Aux basses et moyennes densités de courant, il se chevauche complètement avec l'arc de cercle précédent. Il correspond aux phénomènes de diffusion des espèces à travers les différentes couches de la MEA, voire dans les canaux de distribution des

gaz (cette dernière hypothèse sera discutée au chapitre 4). Son rayon augmente avec la densité de courant, comme explicité au paragraphe 2.3.7. A noter que ce demi-cercle n'est pas détaché de celui de l'activation pour les PAC H_2/O_2 et il n'est visible qu'au-delà de 1 A/cm² pour un ELYZ.

L'interprétation des spectres d'impédance à basses fréquences est controversée dans la littérature. D'une part, les fortes instabilités se manifestant dans cette zone interrogent sur la validité et la reproductibilité des points de mesures. D'autre part, certains spectres y présentent un comportement inductif qui peut amener à une troisième intersection avec l'axe des réels située entre la première à hautes fréquences (R_{ohm}) et la seconde à basse fréquence, aboutissant à un spectre en forme d'escargot. Ce type d'allure de a été observé expérimentalement aussi bien à bas courants qu'à forts courants et avec différents types d'alimentations cathodiques (Figure 2.25). Trois explications ont été proposées pour expliquer ce phénomène : des variations du contenu en eau de la membrane (dans le cas de membranes épaisses et pour de faibles RH) [Sch07], l'adsorption et la relaxation d'intermédiaires réactionnels de l'ORR (notamment le peroxyde d'hydrogène) [Bul02], la formation d'oxyde de platine [Mat08, Set15], et ces deux derniers simultanément [Roy07].



(a) **(b)**



(c)

FIGURE 2.25 : (A) SPECTRES D'IMPEDANCE EXPERIMENTAUX EN H_2/AIR A 80 °C ET 75 % RH [SET15] (B) SPECTRES D'IMPEDANCE EXPERIMENTAUX A 0,8 A/CM² ET DIFFERENTES ALIMENTATIONS A LA CATHODE (HELOX : 21 % O_2, 79 % HE) [BAK08] (C) SPECTRES D'IMPEDANCE EXPERIMENTAUX EN H_2/O_2 A 80 °C [MAK05]

De tels tracés n'ont pas été observés au cours de nos travaux : exceptionnellement le point le plus basse fréquence du spectre avait une partie imaginaire positive (chapitre 3 paragraphe 3.2.3.2 figure 3.19). Dans ces quelques cas, il aura été exclu de la modélisation. Nous nous intéresserons donc uniquement à la boucle capacitive basse fréquence et non à la boucle inductive, bien que leurs effets sur le tracé de spectre d'impédance global soient très vraisemblablement entremêlés.

Deux propriétés importantes de la fonction complexe d'impédance seront particulièrement exploitées lors de la paramétrisation du modèle petit signal de la PAC :

$$\lim_{\omega \to \infty} Re(Z(\omega)) = R_{ohm} \tag{2.87}$$

$$\lim_{\omega \to 0} Re(Z(\omega)) = \frac{\partial U}{\partial I} = \sum R \tag{2.88}$$

Tout d'abord à hautes fréquences, l'intersection du tracé avec l'axe des réels correspond à la valeur de la résistance ohmique. Ensuite à basses fréquences, la somme des résistances du modèle petit signal doit être égale à la pente locale de la courbe de polarisation. Dans les faits, la deuxième intersection avec l'axe des réels est rarement atteinte et il faut se contenter d'une extrapolation du dernier point du spectre.

Afin de faciliter l'interprétation et la comparaison des diagrammes d'impédance, il faut veiller idéalement à tracer les diagrammes de Bode en parallèle de ceux de Nyquist – qui ne sont pas univoques [Rez13] - et à indiquer les fréquences remarquables sur les spectres : celle de la coupure HF de l'axe des réels, la fréquence au sommet du premier arc, et celle du point de plus basse fréquence, i.e. le dernier point du spectre.

Cependant les affichages de spectres d'impédance dans le plan de Nyquist étant très nombreux dans ces travaux, ils ne porteront pas ces informations pour des raisons de lisibilité, excepté un exemple au chapitre 5 paragraphe 5.4.1.1 figure 5.39.

2.2.2.3 Modélisation des mesures par SIE

Il existe deux catégories de modèles d'impédance pour les composants PEM : les modèles physiques et les modèles par circuit électrique équivalent (EEC Electrical Equivalent Circuit). Dans la première approche, les équations régissant le système sont obtenues à partir des lois physiques décrivant les phénomènes physico-chimiques y intervenant (réaction électrochimique, transport de charges, des espèces, etc.). L'impédance est calculée de manière analytique et comparée aux mesures pour extraire des propriétés physiques du système testé. Dans le second cas, un circuit électrique équivalent reproduisant le comportement fréquentiel du composant est proposé. Il se base sur l'assemblage de composants électriques communs (résistances, capacités, bobines) et parfois non électriques (CPE, Warburg). Une identification paramétrique permet de lier les grandeurs physiques aux caractéristiques du composant, comme par exemple la résistance ionique de la membrane associée à une résistance électrique.

Les deux stratégies présentent leurs inconvénients propres. Les modèles analytiques, plus précis, sont très complexes et entrainent des temps de calcul importants. Ils nécessitent généralement une discrétisation et de nombreuses simplifications pour être résolus ; ce qui a pour conséquence d'amener à des tracés assez éloignés des mesures. De plus, ces études ne fournissent, pour la plupart, qu'une analyse qualitative des résultats, et ne subissent pas de validation expérimentale. En effet les paramètres de ces modèles sont majoritairement issus de la littérature.

L'avantage de la modélisation par EEC est d'être simple, rapide, et d'aboutir à de meilleures représentations des données avec assez peu d'éléments dans le circuit. Cependant plusieurs difficultés subsistent dans leur emploi. Premièrement, un spectre peut être aussi fidèlement modélisé par plusieurs EEC différents : il n'y a pas unicité du circuit électrique équivalent pour un spectre donné. Deuxièmement, la tentation peut être grande d'ajouter suffisamment d'éléments au circuit pour aboutir à des résultats satisfaisants. Le danger étant que, dans ce cas, le sens physique du modèle soit complètement perdu, et qu'il devienne impossible de se ramener aux propriétés physiques du composant. Enfin l'analogie entre les phénomènes intrinsèques et leur équivalent électrique restant à ce jour imparfaite et incomplète, l'étape de conversion des paramètres des éléments du circuit en paramètres ayant un sens physiquement est souvent omise. Ces limitations ont donc amené au développement des modèles d'impédance multiphysique décrits précédemment.

La modélisation des spectres d'impédance des PEMWE en est encore à ses débuts et sera détaillée au chapitre 5 paragraphe 5.1.3. Les paragraphes suivants seront consacrés à la modélisation petit signal des PEMFC.

L'approche basée sur des modèles physiques est plus récente que celle basée sur les circuits électriques équivalents : les travaux pionniers dans ce domaine sont ceux publiés par Springer et al. en 1996 [Spr96] puis Eikerling et Kornyshev en 1999 [Eik99]. Depuis, de nombreux modèles ont été proposés [Mai14, Mak05], détaillant plus le mécanisme réactionnel de l'ORR [Bul02, Roy07, Set15], en pseudo-2D [Bau04, Che13a, Kul12, Mak05, Mar12] et notamment pour du diagnostic on line [Che13a, Tan14]. Malgré ces efforts, souvent seule la CCL est modélisée [Kul13, Kul14], où seule une fraction des spectres est exploitée [Mai14]. D'autre part, il s'agit fréquemment d'études purement numériques dont les résultats ne sont pas ou peu confrontés à des données expérimentales.

Circuits électriques équivalents

Le circuit électrique le plus couramment utilisé pour la modélisation des spectres d'impédance de PEMFC est le circuit de Randles (Figure 2.26). L'anode est négligée, et les 5 paramètres du modèle sont clairement reliés aux processus physiques et électrochimiques de la cathode. Il est composé :

- d'une résistance HF correspondant à la résistance protonique de la membrane R_{ohm}
- d'un condensateur plan pour la capacité de double couche C_{dc}
- d'une résistance au transfert de charge R_{act} liée à la cinétique électrochimique
- d'un élément de Warburg $Z_W = f(\tau_d, R_d)$ représentant le transport des espèces

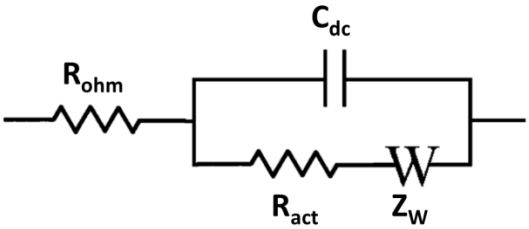


FIGURE 2.26 : CIRCUIT EQUIVALENT DE RANDLES

Ce circuit est capable de reproduire la majorité des spectres d'impédance expérimentaux, d'autant plus si la capacité de double couche est remplacée par un élément à phase constante (CPE Constant Phase Element) [Rez13]. En effet, les spectres d'impédance étant la combinaison de plusieurs demi-cercles déformés, l'utilisation d'un condensateur idéal ne permet pas toujours de reproduire les tracés de manière satisfaisante. Les CPE seraient la représentation des irrégularités de surface, dues à la rugosité de la surface active et à la porosité de l'électrode, qui entraînent une distribution hétérogène aux niveaux microscopique et macroscopique de la densité de courant le long de l'électrode. L'impédance d'un CPE est définie comme suit :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(i\omega)^{n_{CPE}}} \tag{2.89}$$

avec Q et n_{CPE} deux paramètres à identifier, $n_{CPE} \leq 1$ et généralement $n_{CPE} \in [0{,}5\,;1]$. Cependant l'interprétation physique de cet élément n'est pas toujours claire et son utilisation n'est pas recommandée si elle n'est pas nécessaire [Mai11]. De plus, l'exposant n_{CPE} crée un degré de liberté mathématique important qui peut poser des problèmes de convergence du modèle [Mai14].

La représentation des pertes par diffusion par l'impédance de Warburg se base sur des hypothèses simplificatrices fortes : diffusion Fickienne unidimensionnelle, convection négligée, réaction surfacique, concentration constante à l'interface GDL/canal. Il ne s'agit pas d'un composant électrique ; son impédance dépend de deux paramètres et s'écrit (voir annexe C de la thèse de G. Fontès pour le calcul [Fon05]) :

$$Z_W = R_d \frac{tanh\sqrt{i\omega\tau_d}}{\sqrt{i\omega\tau_d}} \tag{2.90}$$

avec R_d la résistance de diffusion, τ_d la constante de temps de la diffusion.

Ces nombreuses approximations et les récentes avancées de la modélisation remettent en cause la pertinence de son emploi pour la description du transport de l'O_2 à la cathode d'une PEMFC [Mai11]. Entre autres, le Warburg reproduit parfaitement la pente à 45° sur les diagrammes de Nyquist (dans un repère orthonormé), car elle est typique des systèmes d'ordre ½. Or, comme largement discuté dans la section précédente (2.2.2.2), la majorité des études récentes attribuent cette droite au transport des protons dans le film ionomère de l'électrode ; alors que le modèle de Randles considère une électrode plane. L'utilisation du Warburg ne semble donc pas contribuer à une représentation plus fidèle de la physique du composant, même si sa formulation mathématique permet une bonne représentation des jeux de données expérimentaux.

On recense au final quatre solutions pour modéliser la pente HF à 45° dans les circuits électriques équivalents : les CPE et le Warburg présentés précédemment, les lignes de transmission « RC » (TLM) et les modèles à ordre non entier.

Afin de considérer la structure poreuse tridimensionnelle de la cathode, de nombreux auteurs ont recours à un circuit comprenant une succession de dipôles RC en parallèle [Bul02, Eik99, Spr96]. La répartition des constantes de temps est une manière classique en électrochimie - également utilisée pour les supercondensateurs et les accumulateurs Li-ion - de traiter une interface électrode/électrolyte poreuse. Une version conventionnelle de ce modèle appliquée à la cathode d'une PEMFC est présentée sur la Figure 2.27. Chaque unité élémentaire du circuit se compose d'une résistance pour le transport des protons dans la couche d'électrolyte de l'AL ($R_{H+,cat,i}$), connectée à une capacité de double couche électrochimique (C_i) en parallèle avec une résistance au transfert de charge non linéaire ($R_{ct,i}$) (Figure 2.27 (a)). Des résistances pour la conduction des électrons à travers les particules de carbone apparaissent parfois en parallèle des résistances protoniques, mais elles sont généralement négligées. $R_{membrane}$ est la résistance ionique de la membrane et $R_{DM/FF}$ la résistance électronique de contact entre la GDL et les canaux de distribution des gaz.

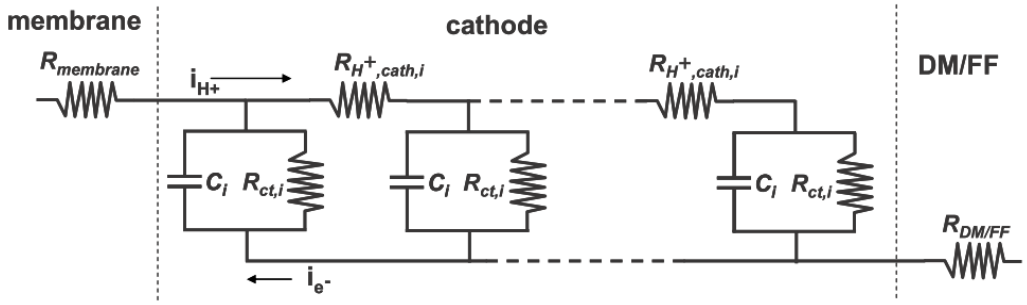


FIGURE 2.27 : LIGNE DE TRANSMISSION RC SUGGEREE PAR LIU ET AL. [LIU09]

L'impédance d'un tel circuit s'obtient lorsque le nombre de branches tend vers l'infini, et à hautes fréquences, elle est directement proportionnelle à $\omega^{-1/2}$ [Eik99].

Basé sur les travaux de Iftikhar et al. [Ift06], le LAPLACE a retenu une dernière option qui est l'emploi de puissances non entières. Celles-ci permettent une formulation très compacte de la cascade infinie de RC, et sont simples à mettre en œuvre. Cette approche a été introduite dès la thèse de G. Fontès [Fon05] et reprise dans toutes les thèses suivantes, notamment dans celle d'O. Rallières où elle a été appliquée à la modélisation d'un ELYZ PEM [Ral11]. L'expression de l'impédance d'un dipôle R//C affecté d'une puissance non entière (pne) qui a été retenue, s'écrit :

$$Z = \frac{R}{(1 + iRC\omega)^{pne}} \tag{2.91}$$

Si, dans le modèle, la complexité de l'interface électrode/électrolyte est prise en charge dans la description du transport des protons dans l'électrode, il n'est plus forcément nécessaire d'avoir recours à un CPE ou un élément de Warburg. Par exemple, Setzler et al. qui modélisent le transport des protons à la cathode grâce à un TLM, identifie un n_{CPE} = 0,98 pour leur CPE, soit un comportement de capacité quasi idéal [Set15].

Une multitude de circuits électriques équivalents plus ou moins sophistiqués ont été proposés pour reproduire les spectres d'impédance des piles à combustible PEM [Fon10, Mal09]. Il est donc difficile de comparer et de croiser les résultats des études pour connaître les évolutions des paramètres. Il faudrait pour cela aboutir à un EEC standard, dont les éléments aient un sens physique ou électrochimique établi.

De manière générale, la validation des modèles d'impédance est peu traitée dans la littérature. Comme déjà souligné, les comparaisons qualitatives entre modèles d'impédance et mesures expérimentales sont rares. Si l'on se contente d'une identification paramétrique sans validation du modèle par ailleurs, on augmente la probabilité d'attribuer des pertes au mauvais phénomène si un processus manque dans le modèle.

Bien que très répandue pour l'étude des composants PEM, la SIE pose donc finalement toujours des problèmes non résolus dans l'interprétation des spectres : notamment la dissociation de la contribution individuelle de chaque électrode et les phénomènes à l'origine des points basses fréquences. De plus, le caractère non intrusif de cette mesure est de plus en plus remis en question pour les piles à combustible, de par les oscillations de gaz créées par les oscillations de courant imposées. Ce point sera abordé plus en détails au chapitre 4. Pour parer cela, il paraît indispensable de croiser les informations obtenues grâces aux SIE avec celles des autres techniques de caractérisation, sous peine d'en faire une exploitation erronée.

2.2.2.4 Méthode d'extraction multispectres (MSP)

Cette méthode consiste à réaliser un ajustement des paramètres du modèle d'impédance, non pas sur un spectre unique, mais simultanément sur plusieurs spectres tracés en différents points de la courbe de polarisation. L'hypothèse sous-jacente est que certains paramètres sont invariants ou varient peu avec le point de fonctionnement (potentiel ou courant) dans des conditions opératoires données. Springer et al. ont utilisé cette approche pour des spectres de PEMFC tracés à six potentiels distincts, en supposant fixes la capacité de double couche (hypothèse faite également par Eikerking et Kornyshev [Eik99]), la résistance ionique cathodique, la surface spécifique du catalyseur et la perméabilité de l'O_2 [Spr96]. Ils montrent qu'une identification spectre par spectre n'aboutit pas aux mêmes valeurs de paramètres, alors que ceux obtenus par MSP sont cohérents avec ceux du modèle quasi-statique. En effet, il a été constaté dans la thèse de V. Phlippoteau que l'adéquation entre modèle et mesure sur un seul spectre était possible avec une infinité de jeux de paramètres, potentiellement très disparate [Phl09]. Cela s'explique, entre autres, par le fait qu'un unique spectre ne peut contenir les informations nécessaires pour décrire les dynamiques de tous les phénomènes, puisque ceux-ci ne s'expriment pas de manière marquée aux mêmes points de courant. Ainsi les spectres à basse densité de courant ne permettent évidemment pas de révéler les pertes liées à la diffusion de l'O_2. Aucun spectre à lui seul ne permet donc d'extraire un jeu unique de paramètre, fiable et représentatif de toutes les dynamiques présentes sur le domaine de caractérisation.

C'est à cette problématique que répond la méthode MSP. Elle a été proposée dans la thèse de V. Phlippoteau pour des PEMFC [Phl09], elle a ensuite été développée pour un électrolyseur PEM dans la thèse d'O. Rallières [Ral11], reprise pour une µPEMFC dans la thèse de M. Zeidan [Zei11] et pour des monocellules PEMFC dans celle de B. Morin [Mor13]. Elle a également été récemment appliquée dans la thèse de S. Chevalier sur une cellule de stack et pour trois spectres issus de trois zones de fonctionnement représentatives du comportement de la PAC : forts potentiels, potentiels

intermédiaires, faibles potentiels [Che13b]. Cependant, dans cette étude, le jeu de paramètres obtenus n'est utilisé que comme résultat intermédiaire pour mener une étude de sensibilité, puis des optimisations monospectre sont ensuite réalisées.

Plusieurs catégories de paramètres peuvent être mises en commun entre les spectres :

- les paramètres décrivant la géométrie et les propriétés de l'AME et de la cellule (épaisseur des différentes couches (membrane, AL, GDL), quantité de ionomère dans l'électrode, etc.).

- les paramètres évoluant avec le courant (ou le potentiel) mais a priori de manière négligeable (capacité de double couche, capacité de transport des protons dans le film ionomère).

- les paramètres dont on présume qu'ils varient mais que l'on choisit de fixer en cohérence avec l'équation du modèle quasi-statique : le coefficient de transfert de charge, le courant limite de diffusion, le coefficient de diffusion.

2.2.3 Balayages en courant de forte amplitude

Cette technique de caractérisation s'apparente aux mesures dynamiques fort signal. Elle est ordinaire au LAPLACE depuis la thèse de G. Fontès [Fon05] où elle a été employée pour paramétrer le modèle fort signal d'une PAC H_2/O_2. Depuis, elle a été appliquée dans la thèse de M. Zeidan [Zei11] sur une µPAC à respiration et dans celle d'O. Rallières [Ral11] sur un électrolyseur. Le courant d'excitation est un signal sinusoïdal compris entre 0 et I_{max}, identique à celui utilisé pour le tracé des courbes de polarisation par balayage très basse fréquence. Le changement vient du domaine fréquentiel dans lequel on se place : typiquement au cours de ces mesures la fréquence augmente de la dizaine de mHz à la dizaine de Hz. La réponse en tension du composant n'est donc plus linéaire et des hystérésis stables apparaissent. Chaque fréquence va solliciter les phénomènes physico-chimiques dont les constantes de temps lui correspondent et l'étude simultanée des tracés va permettre de dissocier leurs dynamiques.

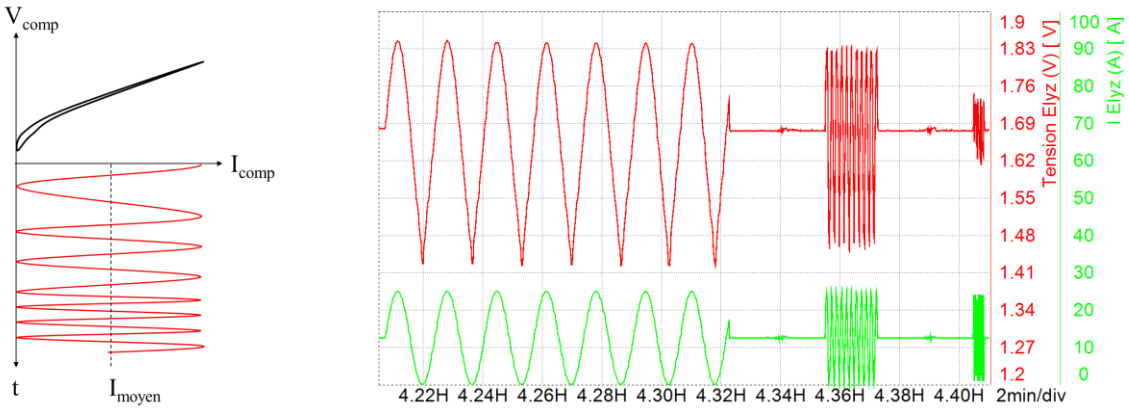


FIGURE 2.28 : PRINCIPE DU BALAYAGE EN COURANT ET ENREGISTREMENT DE TRACE POUR UN ELYZ

2.2.4 Superposition de caractérisations

D'une part, dès les travaux de G. Fontès [Fon05], il a été mis en évidence qu'il était nécessaire de déterminer la résistance électrique par une mesure dédiée pour pouvoir paramétrer le modèle quasi-statique. En effet, les phénomènes de diffusion se comportant de manière linéaire lorsque le point de fonctionnement est éloigné du courant limite de diffusion, les pertes ohmiques et les pertes diffusives sont indissociables.

$$\eta_{diff} = \left|\frac{RT}{\beta nF}\, ln\left(1-\frac{I}{I_{lim}}\right)\right| \approx \frac{RT}{\beta nF I_{lim}} I \quad si\ \frac{I}{I_{lim}} \ll 1 \tag{2.92}$$

Dans ces travaux de thèse, la résistance ohmique est mesurée expérimentalement grâce à une spectroscopie d'impédance ciblée sur les hautes fréquences : l'intersection du spectre avec l'axe des réels en donne une valeur assez juste. Cette spectroscopie est dite « rapide » puisque qu'on ne balaie que quelques hautes fréquences (entre 2 et 5). Notre caractérisation de base sera donc une courbe de polarisation en escalier de courant avec des spectroscopies d'impédance ciblées sur chaque palier.

D'autre part, la superposition des caractérisations vise à récolter un maximum d'informations sur le composant en un minimum d'essais. Ainsi, la seconde caractérisation adoptée lors des essais expérimentaux est la superposition d'une courbe de polarisation et de spectroscopies d'impédance complètes, ce qui implique avec les temps de stabilisation avant et après des durées de paliers de l'ordre de la dizaine de minutes.

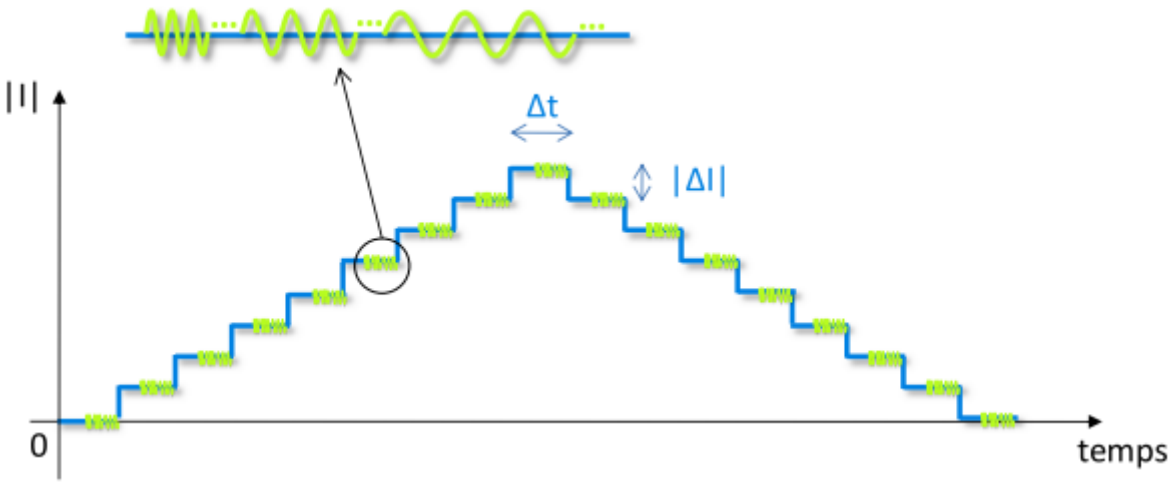


FIGURE 2.29 : COURANT D'EXCITATION ASSOCIANT ESCALIER DE COURANT ET SIE [RAL11]

2.2.5 Voltampérométrie ou voltammétrie

Il existe deux types de voltammétries : la voltammétrie cyclique VC (CV Cyclic voltammetry) et la voltammétrie à balayage linéaire VBL (LSV Linear Sweep Voltammetry). En pratique, un balayage en potentiel en fonction du temps est imposé entre deux bornes et la réponse en courant est mesurée. Les deux électrodes sont alimentées en gaz humidifiés : l'une en H_2 sert d'électrode de référence et de contre électrode, tandis que la seconde balayée en N_2 sert d'électrode de travail. La différence entre les deux techniques réside dans la forme d'onde - triangulaire pour la VC et linéaire

pour la VBL - et la vitesse balayage - quelques dizaines de mV/s pour la VC et quelques mV/s pour la VBL. Le courant total mesuré est la somme du courant faradique et du courant capacitif, causé par la charge et la décharge de la double couche interfaciale. Le courant capacitif dépend de la vitesse de balayage, de la nature du milieu et de la composition de l'électrode. La VC est couramment utilisée pour mesurer la surface active des électrodes (ECA ElectroChemical surface Area). C. Rozain l'a par exemple employée dans sa thèse pour évaluer la surface active d'oxyde d'iridium des anodes fabriquées pour une cellule ELYZ PEM, avec des balayages entre 0,05 et 1,3 V, à plusieurs vitesses comprises entre 5 et 100 mV/s [Roz13]. La voltammétrie cyclique permet aussi de mesurer le courant de cross-over en prenant la moyenne des courants des plateaux aller et retour (Figure 2.30).

Les caractéristiques d'un voltampérogramme sont les valeurs de potentiel initial, final et la vitesse de balayage v_b. Le potentiel minimum est généralement fixé à 0,05 mV. L'allure générale du voltammogramme d'une électrode Pt/C est illustrée sur la Figure 2.30, les zones colorées distinguent les processus électrochimiques intervenant au cours de la caractérisation :

- adsorption/désorption des H^+ sur le Pt (aires orange et rouge)
- charge/décharge de la capacité de double couche (aire jaune)
- oxydation/réduction du platine (aires vertes)

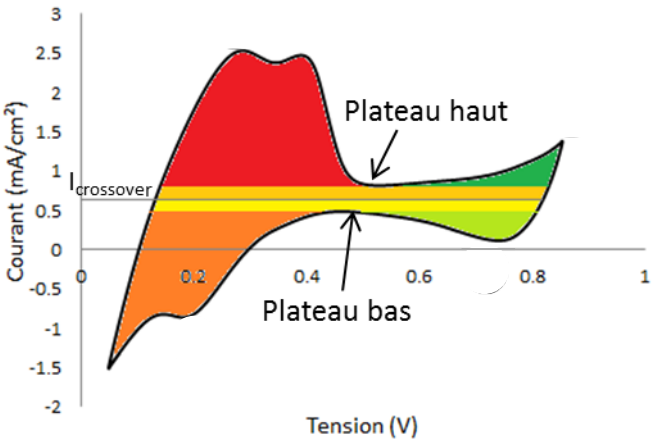


FIGURE 2.30 : ALLURE GENERALE D'UN VOLTAMMOGRAMME CYCLIQUE POUR UNE ELECTRODE PT/C [GEN15]

La VBL, est quant à elle, une méthode pratique pour mesurer la perméabilité aux gaz de la membrane. Celle-ci est un bon indicateur de la dégradation de la membrane avec le temps : en vieillissant la membrane va s'affiner et/ou des microtrous (pinhole) vont se former augmentant le passage des gaz d'un compartiment à l'autre. Elle permet également de quantifier les courts-circuits internes. La vitesse de balayage lente permet de s'affranchir du courant capacitif. Comme aucune espèce électroactive n'est introduite à la cathode, le courant mesuré est attribuable à l'oxydation de l'H_2 ayant traversé la membrane. Ce courant de cross-over augmente avec la tension pour atteindre un plateau entre 0,2 et 0,4 V, sur lequel l'intégralité de l'H_2 est théoriquement oxydé instantanément à cause du haut potentiel appliqué (Zone 2 Figure 2.31). Cependant, il reste possible qu'une faible partie des molécules d'H_2 atteignant la cathode soit entraînée par le flux d'N_2 balayant ce compartiment. Le flux d'H_2 ayant traversé la membrane par perméation est finalement calculé grâce à la loi de Faraday.

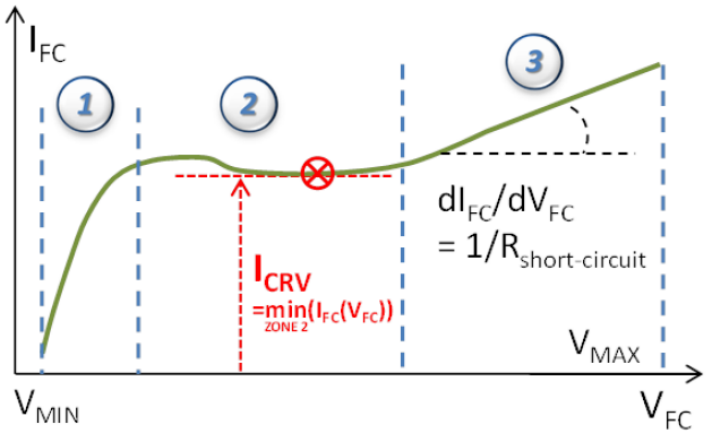


FIGURE 2.31 : ALLURE GENERALE D'UN VOLTAMMOGRAMME LINEAIRE POUR UNE MONOCELLULE PEMFC [MOR13]

Lorsque que l'on continue d'augmenter le potentiel, le courant croît de manière linéaire. Cette partie est associée à la résistance interne électronique de l'électrolyte (Zone 3 Figure 2.31). Cette résistance de court-circuit est extraite en inversant la pente de la courbe, mais sa valeur est généralement très grande, elle est donc rarement prise en compte dans les modèles.

Ces méthodes n'ont commencé à être utilisées que très récemment au LAPLACE, pour les piles à combustible uniquement, et pour mesurer le cross-over d'hydrogène à travers la membrane. En premier lieu, B. Morin a utilisé des VBL sur des monocellules H_2/air et H_2/O_2 au cours de sa thèse pour appréhender les phénomènes parasites ayant lieu dans une PEMFC, et donc en particulier la perméation de l'hydrogène à travers la membrane [Mor13]. T. Génévé emploie à présent couramment des VC pour effectuer du diagnostic, en particulier l'identification de cellules fuyardes sur des stacks PEMFC [Gén15].

2.3 Modélisation

« Aucun modèle n'est bon, au mieux il peut être utile.»

Xavier Joulia, 2006 [Jou06].

La construction d'un modèle est basée sur deux facteurs fondamentaux : l'expérience et la connaissance. Ces deux facteurs permettent d'établir une classification présentée sur la Figure 2.32. Le choix du type de modèle dépend à la fois des connaissances théoriques du modélisateur et de la quantité et de la richesse de l'information expérimentale à sa disposition. Sachant que le ratio entre ces deux grandeurs est amené à évoluer au cours du processus de modélisation, car l'analyse des données conduit déjà à un approfondissement de la connaissance [Tru09].

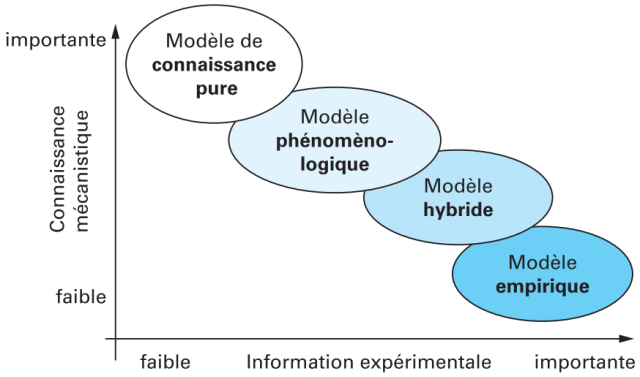


FIGURE 2.32 : TYPOLOGIE DE MODELES EN FONCTION DES EXPERIENCES ET DES CONNAISSANCES [TRU09]

Approche théorique ou mécaniste : (modèles de connaissance pure) ces modèles sont basés sur des systèmes d'équations aux dérivées partielles avec un maillage plus ou moins fin, mono, bi ou tri-dimensionnel du composant. Ils utilisent les lois de conservation de la matière, de l'énergie, de la quantité de mouvement, des charges et des espèces [Bar13]. De plus on y trouve généralement (entre autres) : l'équation de Stefan-Maxwell pour la diffusion multiespèces, l'équation de Butler-Volmer pour la relation tension-courant, l'équation de Darcy pour l'écoulement en milieu poreux. Ces modèles sont construits pour différentes échelles : nano, micro, macro ou multiéchelle [Oli13]. Leurs deux inconvénients majeurs sont de faire appel à des paramètres difficilement accessibles et de nécessiter des ressources calculatoires importantes (résolution numérique par méthode des éléments finis par exemple). Ce type de modèle est souvent dédié à la modélisation des électrodes : c'est le cas des modèles de l'agglomérat et des modèles macro-homogènes par exemple.

Approche semi-empirique : (modèles phénoménologiques et modèles hybrides) cette approche a un niveau de complexité inférieure aux approches théoriques, mais sa mise en œuvre en est facilitée. Elle est largement employée pour la modélisation des courbes de polarisation des composants PEM. Cependant, elle peut avoir l'inconvénient de ne pas pouvoir être transposée à d'autres composants et d'autres modes opératoires que ceux à partir desquels le modèle a été élaboré.

Approche empirique : l'objectif de ces modèles est de décrire le comportement observé du composant sans chercher à comprendre les processus qui l'ont généré. Leurs avantages sont une grande applicabilité et une certaine efficacité. Les inconvénients sont qu'ils nécessitent une quantité importante de données expérimentales et qu'ils n'apportent aucun élément sur la compréhension des phénomènes physiques : ils n'ont pas de sens concret. De plus leur domaine de validité et leur pérennité sont restreintes. Les modèles comportementaux et les modèles type boîte noire comme les réseaux de neurones et les polynômes appartiennent à cette catégorie.

Une phase préalable de spécification de l'utilisation finale du modèle est également indispensable afin de définir l'approche de conception de celui-ci. Pour les composants PEM, la modélisation peut avoir de nombreux objectifs : amélioration de la compréhension des phénomènes mis en jeu dans le composant, optimisation d'un point de fonctionnement, suivi de l'état de santé,

prédiction du comportement, surveillance et diagnostic, évaluation des performances électriques et thermiques, modification du design interne, etc. Selon la finalité identifiée, des critères supplémentaires concernant la résolution de la description, le nombre de dimensions, la dynamique temporelle, la rapidité de calcul, la précision, l'interfaçage, l'implémentation et la compatibilité seront arrêtés.

Le LAPLACE a suivi jusqu'à ce jour une approche semi-empirique pour la modélisation des composants PEM, portée par deux formalismes : les circuits électriques équivalents [Fon07, Mor13, Phl09, Ral11, Zei11] et la modélisation énergétique [Rab08]. Cette dernière met en évidence les interactions entre les différents domaines physiques mis en jeu simultanément dans le composant : thermodynamique, électrique, chimique, thermique, fluidique. Elle permet de décrire de manière graphique et unifiée tous les échanges et transformations énergétiques se déroulant en son sein. En découle deux intérêts : une meilleure appréhension et compréhension du fonctionnement du système et un transfert de connaissance favorisé entre utilisateurs. Plusieurs langages pour ce genre de modèles existent, le LAPLACE a choisi le Bond Graph. Les modèles par analogie électrique seront présentés au paragraphe 2.3.4.

Le modèle de composant PEM développé dans nos présents travaux appartient aux modèles phénoménologiques ou semi-empiriques. Il est plus proche d'un modèle de connaissance que d'un modèle empirique car il s'appuie le plus possible sur des lois physiques. Cependant si certains phénomènes sont mal connus ou si la résolution numérique du modèle le nécessite, une corrélation empirique peut se substituer à une loi physique.

Ces modèles sont en théorie développés suivant un certain nombre d'étapes [Tru09]:

1. identification de l'objectif principal de la modélisation
2. caractérisation du système matériel étudié : comportement thermodynamique, cinétique, électrique, etc.
3. identification des principaux phénomènes et des phénomènes limitants à partir d'expériences judicieusement choisies
4. sélection d'une base théorique à partir des différentes théories possibles : énoncé des hypothèses du modèle
5. formulation des équations
6. analyse des degrés de liberté
7. choix d'une méthode numérique de résolution
8. estimation des paramètres
9. validation du modèle sur données réelles
10. documentation du modèle
11. intégration du modèle dans un environnement de simulation
12. développements ultérieurs du modèle suivant l'avancement du projet : améliorations, évolutions.

Cette démarche requiert une grande polyvalence du modélisateur : les étapes 3, 4 et 9 font appel à l'expertise du physicien, aussi bien théorique qu'expérimentale ; les étapes 6 et 7 relèvent des mathématiques appliquées ; enfin les étapes 5 et 8 nécessitent une approche pluridisciplinaire.

Le but ultime de notre travail de modélisation est de pouvoir prédire le comportement des deux composants (PAC et ELYZ) le plus finement possible afin d'intégrer leurs modèles respectifs au sein d'un système complet et de chercher un optimum de fonctionnement commun à cette échelle. Tout l'enjeu de la modélisation a été de trouver le bon compromis entre niveau de détails de la description du fonctionnement du composant et simplicité du modèle final.

Les modèles phénoménologiques sont complexes et leur justesse dépend du nombre de variables opératoires testées et de la rigueur avec laquelle est exécuté le processus d'identification paramétrique.

2.3.1 Aspects théoriques sur l'identification de modèles paramétriques

L'idée de notre démarche de modélisation est d'analyser et de comprendre les phénomènes physico-chimiques intervenant dans le composant pour pouvoir ensuite prédire son comportement. L'identification consiste à construire un modèle en ajustant ses paramètres pour qu'il coïncide au mieux avec des mesures réalisées sur le système. C'est un processus qui comporte essentiellement six étapes [Jou06] :

- le recueil de données expérimentales sur le système réel
- la sélection d'une structure de modèle
- le choix d'un critère de qualité
- l'optimisation de ce critère pour obtenir une valeur numérique optimale des paramètres
- l'évaluation de l'incertitude sur les paramètres estimés
- l'analyse critique des résultats : étude de la qualité et du domaine de validité du modèle obtenu.

Dans la suite du développement, et sauf indication contraire, nous utiliserons l'exemple de la modélisation des courbes V(I) pour les graphiques et formules explicatifs.

Les données d'estimation sont celles sur lesquelles on construit le modèle ; les données de validation sont un jeu de données différent du précédent sur lequel le modèle trouvé sera validé ou invalidé.

Tester l'identifiabilité d'une structure de modèle donnée revient à se demander si le contenu informatif des mesures disponibles est suffisant pour en estimer les paramètres. Les calculs mathématiques à effectuer pour valider cette propriété de manière analytique sont lourds et pas toujours possibles. Une méthode alternative consiste à :

- choisir une valeur nominale des paramètres au hasard dans leur domaine de variation
- simuler le modèle avec ce jeu de paramètres pour obtenir un grand nombre de données fictives
- estimer plusieurs fois les paramètres recherchés à partir de ce nouveau jeu de données

Si le vecteur de paramètres obtenus correspond aux valeurs nominales initiales et est reproductible, alors le modèle est au moins localement structurellement identifiable.

Les critères quadratiques sont les plus utilisés ; dans ces travaux, l'estimateur des moindres carrés a été choisi. Pour les courbes de polarisation comme pour les spectres d'impédance, l'erreur absolue a été utilisée, car les valeurs sont numériquement du même ordre de grandeur. Elle s'écrit pour les deux cas respectivement :

$$\epsilon_{VI} = \sum_{j} (U_{mes}(j) - U_{mod}(j))^2 \tag{2.93}$$

$$\epsilon_{MS} = \sum_{M} \sum_{j} (Z_{mes}^{Re}(j) - Z_{mod}^{Re}(j))^2 + (Z_{mes}^{Im}(j) - Z_{mod}^{Im}(j))^2 \tag{2.94}$$

où j est la densité de courant et M le nombre de points de fréquence par spectre.

Dans le cas du multispectre – multiconditions opératoires (MSP-MCO), des coefficients de pondérations ont été ajoutés dans le calcul de l'erreur pour prendre en compte les fortes différences de diamètre des spectres d'impédance obtenus (chapitre 4 paragraphe 4.4.6).

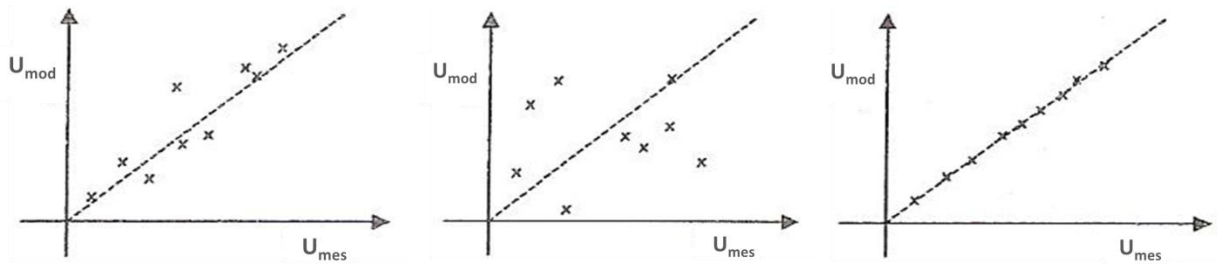
Les deux types de modèle construits dans ces travaux, modèle quasi-statique et modèle petit signal, sont des modèles parallèles, c'est-à-dire que le modèle calcule à partir des données d'entrée un nouveau vecteur de sortie dont on souhaite qu'il se rapproche le plus possible du vecteur de sortie mesuré. De plus, ils sont non linéaires par rapport aux paramètres.

L'optimiseur va, dans notre cas, minimiser le critère pour trouver la meilleure valeur des paramètres au de sens celui-ci. Il s'agit donc d'un problème de moindres carrés non linéaires (Non-linear Least SQuares NLSQ). Les algorithmes d'optimisation déterministes les plus adaptés à ce type de systèmes d'équations sont les méthodes du Gradient, de Newton, Gauss-Newton, Newton-Raphson, Quasi-Newton (Broyden) et Levenberg-Marquardt.

Il n'existe pas de technique pour prouver la validité d'un modèle, mais uniquement pour prouver son invalidité. Il faut soumettre le modèle à différentes sortes de tentative d'invalidations pour évaluer sa fiabilité. Quelques-unes sont présentées ici.

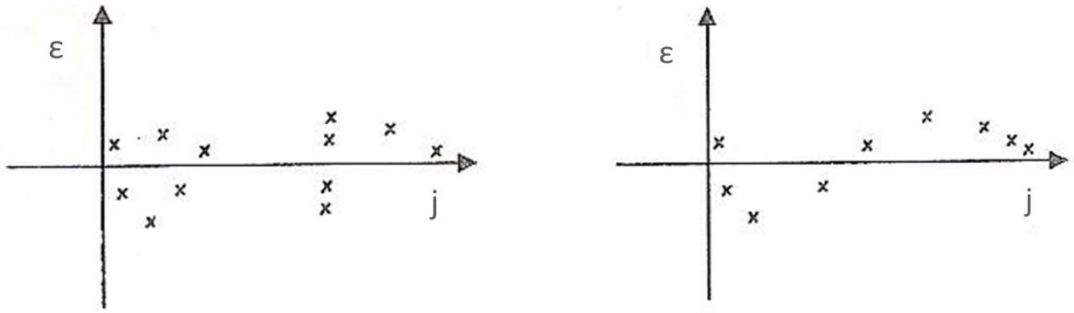
- Analyse graphique : elle permet de diagnostiquer un manque d'ajustement ou un sur-ajustement du modèle. Le graphique de parité qui représente la variable d'intérêt (la tension pour les courbes de polarisation) calculée en fonction de celle mesurée fournit une première indication (Figure 2.33). Les résidus (ε), qui sont l'erreur entre modèle et mesure, tracés en fonction des variables indépendantes (densité de courant, température, pression…) ou de la variable d'intérêt ajustée, apportent également des informations utiles (Figure 2.34). Leurs propriétés (variance, distribution) peuvent aussi être examinées.

$$\varepsilon(j) = U_{mes}(j) - U_{mod}(j) \tag{2.95}$$



(a) **(b)** **(c)**

FIGURE 2.33 : GRAPHIQUES DE PARITE (A) SITUATION NORMALE (B) MANQUE D'AJUSTEMENT (C) SUR-AJUSTEMENT [JOU06]



(a) **(b)**

FIGURE 2.34 : GRAPHIQUES DES RESIDUS EN FONCTION DE LA DENSITE DE COURANT (A) SITUATION NORMALE (B) MANQUE D'AJUSTEMENT [JOU06]

- Statistiques : deux grandeurs peuvent être calculées pour évaluer l'adéquation entre modèle et données. Le coefficient de détermination R^2 et le test d'adéquation du χ^2.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_j (U_{mes}(j) - U_{mod}(j))^2}{\sum_j (U_{mes}(j) - \bar{U}_{mes})^2} \qquad (2.96)$$

avec $\bar{U}_{mes}$ la moyenne des mesures. Plus R^2 est proche de 1, meilleur est l'ajustement.

Le test du χ^2, plus compliqué à mettre en œuvre n'est pas explicité ici, mais c'est un outil courant des statisticiens.

- Validation croisée : elle est destinée à tester la capacité prédictive du modèle. Si l'on a à disposition des données de validation (ou échantillon test), on compare les résultats de simulation du modèle à ces observations qui n'ont pas servi à sa construction. Cette méthode est une technique de validation croisée parmi d'autres, on peut également citer la statistique PRESS [Jou06]. Elle consiste à faire n estimations en enlevant à chaque fois une donnée expérimentale ; on obtient une estimée des paramètres avec lesquels on calcule une prédiction. La statistique PRESS présente un minimum pour le modèle qui fournit la meilleure capacité de prédiction.

- Etude de sensibilité paramétrique : elle donne le degré d'influence des paramètres sur les résultats du modèle et permet de détecter des corrélations éventuelles entre eux. Elle peut permettre d'éliminer des paramètres non significatifs, ou de borner des paramètres trop sensibles qui rendraient la convergence de l'algorithme difficile.

2.3.2 Nouvelle approche systémique pour l'appréhension du composant PEM

L'approche de modélisation proposée est sans a priori sur la structure interne du composant i.e. le matériau et l'épaisseur de la membrane, les catalyseurs, le type de GDL, etc. C'est un avantage important car la nature des catalyseurs et leur chargement, le design des canaux, les propriétés et la structure des électrodes, sont des données sensibles, en général protégées par les fabricants. La modélisation se déroule donc en deux étapes : la caractérisation du composant puis la paramétrisation du modèle qui lui sera spécifique. La difficulté de la caractérisation par des méthodes électriques est qu'il faut déduire la présence des phénomènes physico-chimiques de manière indirecte, par leur impact sur la tension aux bornes du composant. Les trois types de sollicitations électriques utilisées : quasi-statique (QS), dynamique fort signal (DFS) et dynamique petit signal (DPS) peuvent être vues comme les trois projecteurs éclairant le mobile de la Figure 2.35. Ainsi il apparaît évident qu'une seule source de lumière n'est pas suffisante pour obtenir une représentation fidèle de la structure complexe de l'objet, voire même elle peut aboutir à des conclusions erronées. Le croisement des mesures issues de différentes caractérisations améliore deux aspects concernant les données récoltées : la validation et la diversité.

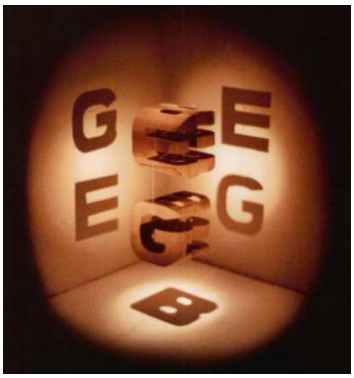


FIGURE 2.35 : MOBILE GEB DE DOUGLAS HOFSTADTER [HOF80]

Cette réflexion a été amorcée par M. Zeidan dans sa thèse à propos de la caractérisation de l'état hydrique d'une µPEMFC [Zei11]. De plus, ses travaux ont initié, pour le LAPLACE, les caractérisations à conditions opératoires variables et les identifications paramétriques multiconditions opératoires (MCO). Des recherches de paramètres simultanées pour plusieurs courbes de polarisation tracées à une même température, mais différentes humidités relatives de l'air, ont été effectuées ; les extractions multispectres correspondantes ont été tentées.

Ce sont les prémices de l'approche développée de manière systématique dans cette thèse. Elle est ici formalisée et complétée : la Figure 2.36 en illustre le concept. Le composant PEM (représenté par le cube violet) étant dans un état thermodynamique donné, défini par les grandeurs intensives P et T, il pourra être examiné, en statique ou en dynamique, selon deux axes : le domaine électrique et le domaine chimique.

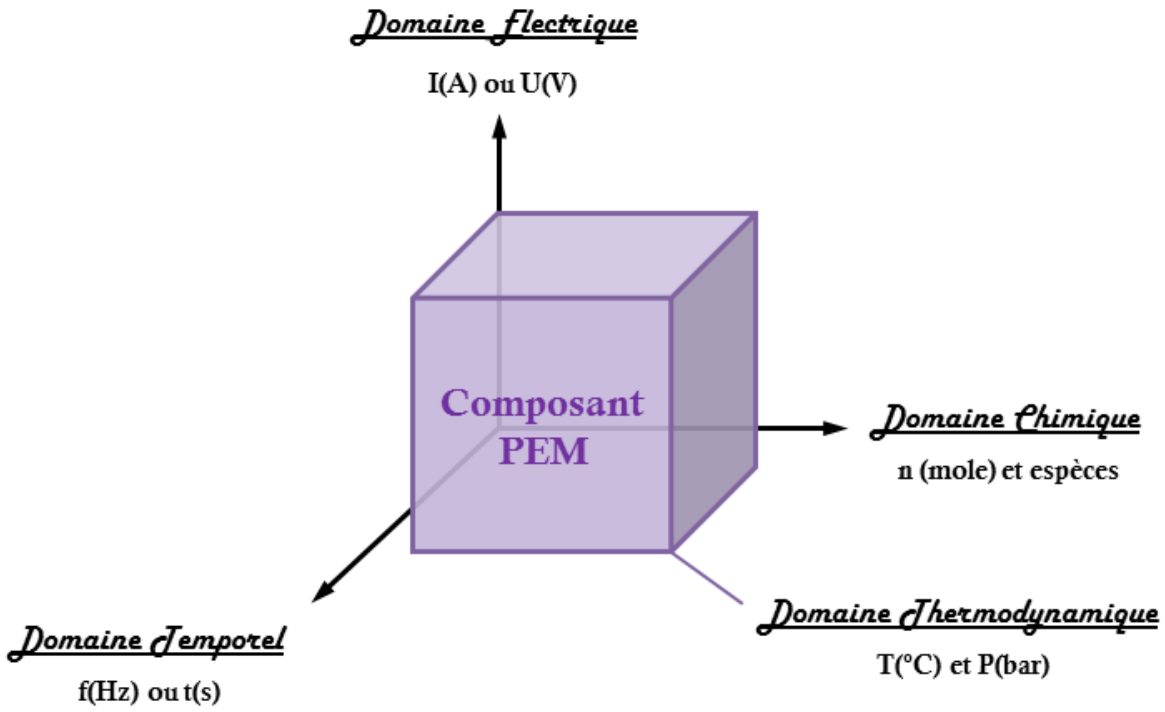


FIGURE 2.36 : ESPACE DE CARACTERISATION D'UN COMPOSANT PEM PLACE DANS UN ETAT THERMODYNAMIQUE DONNE

Cette vision globale peut potentiellement s'appliquer à d'autres composants électrochimiques. Elle met en lumière l'incomplétude des caractérisations classiques limitées au plan électrique/temporel. L'aspect thermodynamique est la quatrième dimension qu'il manque au schéma. En prenant l'exemple du PEX16 (facteurs à 2 niveaux), on peut visualiser ce degré supplémentaire de variabilité dans un plan P-T (Figure 2.37).

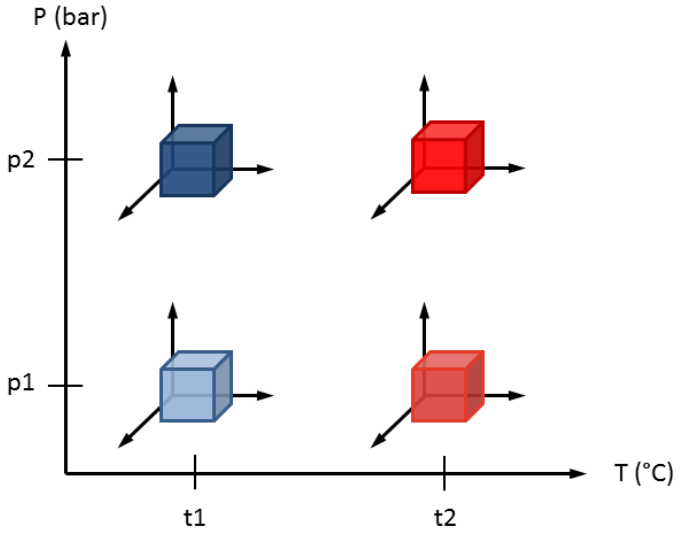


FIGURE 2.37 : POSSIBILITE DE CARACTERISATIONS D'UN COMPOSANT PEM DANS LE PLAN P-T

Le concept englobe à la fois les caractérisations in situ ordinaires (SIE, courbes de polarisation, etc.) et les caractérisations ex situ : voltammétries et SIE en H_2/H_2 ou H_2/N_2 par exemple.

En effet, l'axe du domaine chimique découle de la description d'un système chimique en réaction. A conditions opératoires fixées, deux aspects sont déterminants : la nature des espèces chimiques en présence et leur état physique, et la quantité de matière (n en mole). La sur-stoechiométrie de l'air (λ_{air}) et son humidité relative (HR_{air}) sont des facteurs qui appartiennent à ce domaine puisqu'ils influent sur la quantité totale de matière dans le système PAC et sur la concentration (ou pression partielle) de l'oxygène ; idem pour une alimentation en O_2 pur ou en air.

Si l'on étudie l'influence du débit de recirculation d'eau pour un ELYZ PEM, on travaille aussi sur cet axe. De même si l'électrolyseur fonctionne sans eau à la cathode.

Au final, ces différents modes de fonctionnement des composants peuvent être classés selon trois critères, multipliés par deux pour les deux électrodes :

- Nature et stœchiométrie de l'espèce réactive
- Présence de gaz inertes
- Présence d'eau (sous forme liquide ou vapeur)

Jusqu'à présent les efforts de caractérisation se sont concentrés sur le plan électrique/temporel. Trois gammes de fréquences sont généralement explorées : en QS on se situe autour de 0,1 mHz, en DFS entre 10 mHz et 10 Hz, et en DPS entre 15 kHz et 100 mHz. La Figure 2.38 montre le quadrillage partiel du plan électrique/temporel résultant. En modifiant les conditions opératoires (T et P) du composant PEM, on reproduit ce plan dans un cube aux propriétés différentes, et en modifiant son mode d'alimentation, on le déplace dans le cube parallèlement à l'axe temporel.

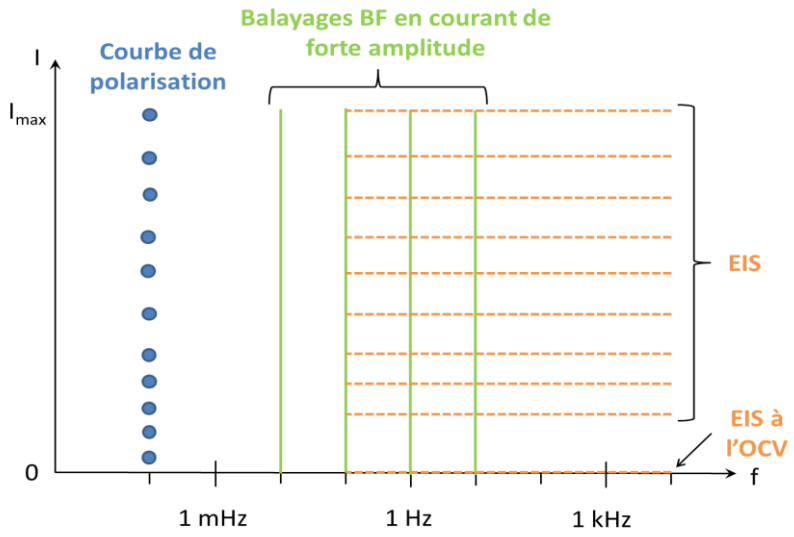


FIGURE 2.38 : CARACTERISATIONS ELECTRIQUES USUELLES DANS LE PLAN I-F

Au final, si l'on se représente les phénomènes physico-chimiques contenus dans le cube, cette stratégie de caractérisation va permettre de cartographier cet objet tridimensionnel à couleur variable. Ainsi, si la signature fréquentielle d'un processus est étalée, sa sensibilité à un ou plusieurs paramètres chimiques permettra peut-être d'en dessiner les contours plus nettement.

Cet agrandissement du champ expérimental apporte une nouvelle base pour la caractérisation et la modélisation macroscopique du composant PEM. Cela met d'autant plus en évidence que le jeu de « méta paramètres » identifiés dépendra de la quantité et/ou de la pertinence des essais réalisés. Si la planification expérimentale est adéquate et donc cerne le fonctionnement intrinsèque du composant, alors elle donnera accès à son jeu de paramètres fondamentaux.

2.3.3 Utilisation de la méthode des plans d'expériences (PEX)

L'étude expérimentale de systèmes complexes multiparamétriques nécessite l'emploi de stratégies pour optimiser l'organisation des essais et exploiter efficacement les résultats obtenus. La planification des expériences présentent plusieurs avantages : elle aboutit à un maximum d'informations grâce à un minimum d'expériences en évitant la méthode fastidieuse consistant à changer un facteur à la fois (OFAT One-Factor-at-A-Time strategy). Elle permet également de déterminer les influences de différents facteurs et d'identifier de potentielles synergies. Enfin l'organisation raisonnée des essais assure une plus grande exactitude des résultats. Les essais sur les composants PEM étant chronophages et onéreux, notamment à cause de la consommation en gaz (le cas le plus critique étant donc celui des stacks PAC), nous avons recouru à la méthode des plans d'expériences pour les programmer.

Parmi les méthodes des PEX, la technique de criblage (screening design) consiste à explorer un domaine expérimental inconnu pour isoler les facteurs les plus influents, examiner leurs effets sur la variable de réponse et détecter leurs couplages possibles. Dans notre étude, la réponse du système,

qui est la grandeur d'intérêt, est la tension du composant. Cette grandeur dépend de plusieurs variables indépendantes appelées facteurs. Seuls les facteurs principaux, c'est-à-dire maîtrisés, seront pris en compte ici. Cependant, d'autres facteurs non contrôlés intervenant au cours des expérimentations sont susceptibles d'avoir un impact sur les processus mis en jeu : des facteurs mesurables comme la température ambiante de la pièce ou des facteurs bruits comme le vieillissement calendaire de la cellule ou l'opérateur. La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est désignée par le terme de modalité. Les bornes de l'ensemble des valeurs que peut prendre le facteur sont nommées niveau haut et niveau bas, et l'ensemble des valeurs que peut prendre le facteur entre ces deux niveaux s'appelle son domaine de variation. Afin de comparer les influences des divers facteurs, il est nécessaire de transformer les variables. Les valeurs prises par les facteurs sont adimensionnées en utilisant des variables centrées réduites (coded values). Cette modification consiste à changer l'unité et l'origine des mesures pour que toutes les variables varient dans un intervalle compris entre -1 et +1. La prise en compte des contraintes, liées aux limites de fonctionnement du composant et/ou des capacités du banc de test, définit le domaine expérimental.

Différents plans d'expériences peuvent être construits en fonction des besoins de l'expérimentateur ; ne seront évoqués ici que les plans factoriels complets et les plans factoriels fractionnaires, les plus couramment utilisés pour la caractérisation des composants PEM. Un plan complet comprend toutes les combinaisons possibles des facteurs considérés dans l'expérience. Il est noté X^k pour un système comportant k facteurs à X niveaux. Dans le cas où tous les facteurs ont le même nombre de niveaux, le nombre d'essais à accomplir est donc X^k. L'inconvénient de cette méthode est que le nombre de configurations possibles augmente rapidement lorsque le nombre de facteurs devient important. Les plans fractionnaires, en revanche, utilisent seulement une partie des combinaisons contenues dans un plan complet, ils sont donc plus économiques et plus rapides à réaliser. Cette simplification est effectuée sous l'hypothèse que certaines interactions peuvent être négligées et donc confondues avec des facteurs dont l'impact est significatif. Cependant, la construction des plans fractionnaires nécessitent des précautions particulières afin de ne pas faire d'erreurs en attribuant des effets à des actions non influentes, et de garder une précision acceptable sur l'estimation des coefficients du modèle [Wah06a].

La méthodologie des plans d'expériences est utilisée à toutes les étapes et toutes les échelles de développement des piles à combustible [Wah09]. Des études précédentes ont été menées sur des monocellules [Che13c, San07, Wah09, Was10] et des stacks [Dan03, Wah06b] afin d'améliorer les performances du composant et la compréhension des mécanismes physico-chimiques intervenant au sein du montage. Quatre à cinq facteurs sont généralement considérés et des plans factoriels complets [San07, Wah06b] aussi bien que des plans fractionnaires [Dan03, Wah06b, Was10] sont menés. Cependant aucune tentative n'a été faite pour incorporer les observations effectuées à un modèle physique. En revanche, Giner-Sanz et al. ont essayé de modéliser l'influence de trois facteurs (température et humidité relative des gaz réactifs) sur les six paramètres d'un modèle semi-empirique quasi-statique d'une cellule de stack PAC H_2/air [Gin15]. Leur démarche est très similaire à la nôtre, mais l'équation de leur modèle de courbe courant-tension basée sur le modèle d'Amphlett et Mann, auquel un modèle de transport de l'O_2 est ajouté, utilise des paramètres n'ayant pas un sens physique direct. D'autre part, les essais et les simulations ne sont effectués que jusqu'à 0,3 A/cm², et donc le modèle ainsi paramétré n'est pas en mesure de reproduire les phénomènes de diffusion à forts courants. Enfin Cheng et al. ont généré une base de données expérimentales à partir d'un plan fractionnaire à 5 facteurs, puis construit un métamodèle avec un réseau de neurones à fonction radiale

de base (Radial Basis Function Neural Network RBFNN). Un algorithme génétique est ensuite employé pour identifier les valeurs des facteurs maximisant la densité de puissance de la monocellule PEM [Che13c].

Il est à noter que l'équipe de Politecnico di Torino a suivi une approche comparable à celle de cette thèse : ils ont employé la méthodologie des PEX pour l'étude de PAC [San07] et ELYZ [San09] PEM. Dans le cas de la pile, ils ont quantifié les effets de cinq variables opératoires : température, pressions et humidités relatives anodique et cathodique. Dans le cas de l'électrolyseur, ils ont étudié l'influence de la température du stack, de la pression du compartiment cathodique et du débit de recirculation d'eau à l'anode.

Dans nos présents travaux, quatre variables opératoires affectant de manière significative le fonctionnement d'une PEMFC ont été sélectionnées : la température du cœur de pile, la pression des réactifs (égale pour les deux compartiments et mesurée en aval), l'humidité relative de l'air entrant et sa surstoechiométrie (ou son débit). Pour l'électrolyseur, suite à une campagne d'essais préliminaires sur son influence et d'après les résultats de la littérature [San09], le débit de recirculation d'eau a été écarté des facteurs et maintenu constant. L'étude a été restreinte à deux facteurs : température et pression (égale pour les deux compartiments). Dans le premier cas (PEMFC), un plan factoriel complet de quatre facteurs à deux niveaux a été réalisé (soit 16 essais) avec un point central en sus, (0,0,0,0) en coordonnées réduites. L'intérêt de ce point est de fournir une référence pour suivre l'évolution de la cellule le long des campagnes d'essais, ainsi qu'une donnée pour évaluer le caractère prédictif du modèle dans le domaine expérimental. Le choix de deux niveaux suppose que les variations de la réponse induites par les changements de modalité des facteurs sont linéaires. Dans le second cas (PEMWE), un plan factoriel complet de deux facteurs à trois niveaux (9 essais) a été privilégié afin de pouvoir caractériser un effet non linéaire supposé de la pression sur les performances de l'électrolyseur. Dans toutes les campagnes, le déroulement a été planifié pour ne changer qu'un seul paramètre entre deux courbes successives afin de minimiser les manipulations par l'opérateur et les temps de stabilisation.

Au final, une utilisation basique de cette méthode a été faite, en exploitant uniquement l'aspect d'organisation rationnelle des expérimentations et en observant qualitativement la variation de la réponse du composant en fonction des variations des facteurs. Aucune analyse statistique des résultats d'essais n'a été menée, en particulier pas d'analyse de variance (Analysis of variance ANOVA), simplement une analyse graphique (graphes des effets et des interactions).

Le calcul des effets factoriels et des interactions s'effectue comme suit [Wah06a]:

- Effet d'un facteur

L'effet principal d'un facteur A au niveau i est noté E_{Ai}.

E_{Ai} = Moyenne des réponses lorsque A est au niveau i – Moyenne générale des réponses (2.97)

L'effet moyen d'un facteur est défini comme étant la moitié de l'effet global (Figure 2.39).

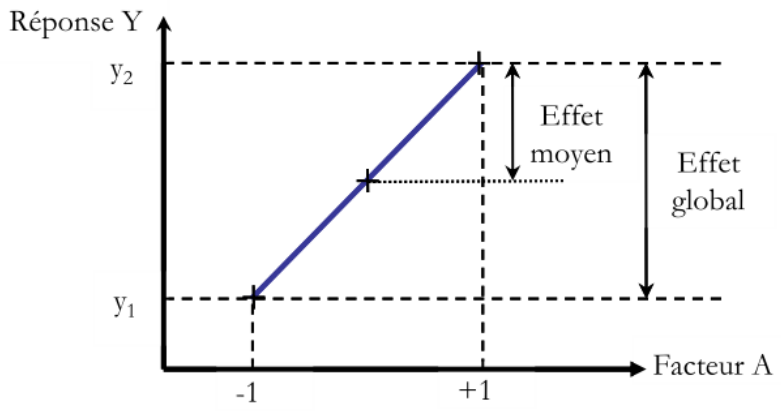


FIGURE 2.39 : GRAPHIQUE D'EFFET PRINCIPAL D'UN FACTEUR [WAH06A]

- Interaction entre facteurs

Lorsque l'effet d'un facteur A dépend de la valeur prise par un autre facteur B, il y a interaction entre les deux facteurs. Une interaction d'ordre n est une interaction entre n facteurs.

L'interaction I_{AiBj} est obtenue à partir de la moyenne des résultats des essais réalisés lorsque le facteur A se trouve au niveau i et le facteur B au niveau j. Soit M, la moyenne générale des réponses, alors

$$I_{AiBj} = (\text{Moyenne des réponses lorsque A = i et B = j}) - M - E_{Ai} - E_{Bj} \quad (2.98)$$

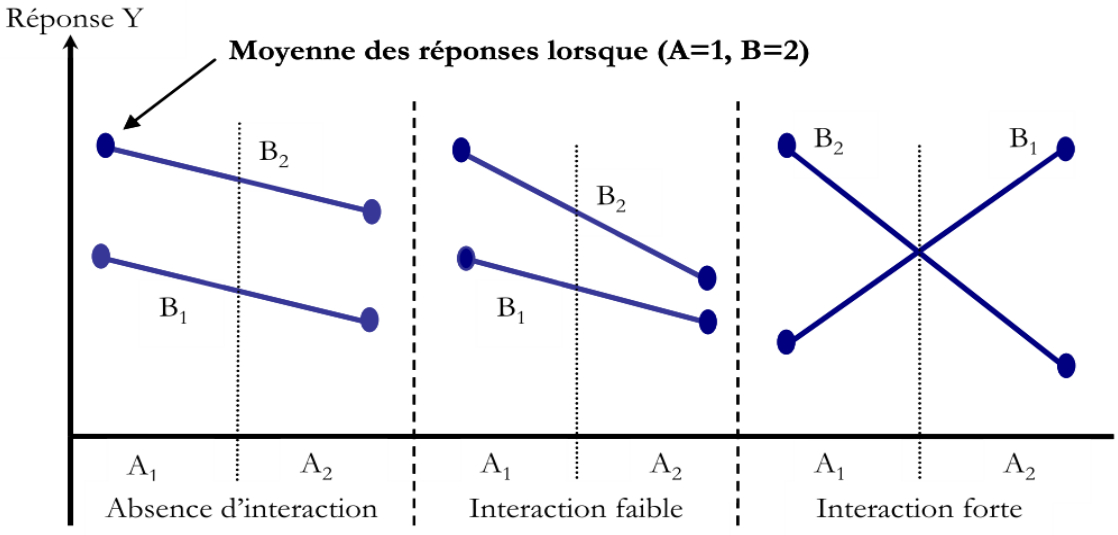


FIGURE 2.40 : TYPOLOGIE DES INTERACTIONS ENTRE DEUX FACTEURS [WAH06A]

La présence d'une interaction entre les deux facteurs apparaît sur le graphe lorsque les droites ne sont pas parallèles (Figure 2.40). Nos calculs se limiteront aux interactions d'ordre 2.

2.3.4 Modélisation par analogie électrique

La modélisation d'un composant électrochimique par un circuit électrique équivalent semble naturelle et appropriée au regard des techniques de caractérisation usuellement employée. De plus elle est adaptée à l'étude du comportement fréquentiel du composant et à l'implémentation du modèle dans des simulateurs de type circuit utilisés en Génie Electrique. Elle permet d'étudier aisément les interactions entre le composant PEM et les autres composants électriques l'environnant (filtres, convertisseurs statiques, etc.) Même si elle se prête moins à la modélisation multidisciplinaire, l'approche par circuits électriques peut être une vue comme un type d'approche énergétique dans laquelle tous les phénomènes sont ramenés dans le domaine électrique par analogie. C'est une manipulation courante dans les domaines de la mécanique, de l'hydraulique ou bien de la thermique. Les composants du circuit électrique reflètent d'un point de vue macroscopique les phénomènes physico-chimiques locaux, dont certains sont des phénomènes électriques réels, comme la capacité de double couche électrochimique ou les résistances de contact.

2.3.5 Hypothèses de modélisation

Les mécanismes mis en jeu dans les composants PEM étant complexes et fortement interdépendants, il est nécessaire de poser un certain nombre d'hypothèses préalables à la mise en équations du modèle. Elles sont les suivantes :

- gaz purs au comportement de gaz parfaits
- conditions de fonctionnement isothermes et isobares
- phases gaz homogènes comme dans un réacteur agité continu (RAC)
- gaz produits en ELYZ saturés en eau
- solubilités de l'oxygène et de l'hydrogène dans l'eau faibles
- structure de la membrane, des électrodes et des GDL isotropes et homogènes
- distribution de courant uniforme
- pas de vieillissement du composant
- modélisation unidimensionnelle selon l'axe perpendiculaire à la surface de la cellule
- modélisation macroscopique
- pas de dynamique affectée aux phénomènes ohmiques.

L'hypothèse d'un transport unidimensionnel n'est valide que pour des cellules de petites surfaces actives. Cette hypothèse sera d'ailleurs largement remise en question au chapitre 4. Dans des cas plus généraux de composants à grandes surfaces active et de stacks, les phénomènes de transport en deux dimensions devraient être pris en compte.

Les courants d'échange et courants limites de diffusion, le coefficient de diffusion effectif, sont définis comme des paramètres apparents, c'est-à-dire qu'ils sont représentatifs de phénomènes qui se déroulent en 3D.

La convention générateur est adoptée pour la PAC et celle récepteur pour l'ELYZ.

Nota Bene : dans le modèle d'impédance, la couche catalytique n'est pas supposée homogène de par la modélisation de la pente à 45°.

2.3.6 Modèle quasi statique

Comme expliqué au paragraphe 2.1.5.1.1, le modèle est un modèle à électrodes non dissociées. D'après la description des origines des pertes effectuée au 2.1.5, la tension d'une monocellule PEM peut être donnée par l'expression générale :

$$U_{composant} = E_{rev} - \eta_{activation} - \eta_{transport\ matière} - \eta_{transport\ charges} \quad (2.99)$$

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

Comme la convention générateur a été choisie pour la PAC et récepteur pour l'ELYZ, à partir de ce point $\eta_{activation}$, $\eta_{transport\ matière}$ et $\eta_{transport\ charges}$ seront considérées positives et chaque composant aura donc sa propre équation tension-courant :

$$U_{PAC} = E_{rev} - \eta_{activation} - \eta_{transport\ matière} - \eta_{transport\ charges} \quad (2.100)$$

$$U_{ELYZ} = E_{rev} + \eta_{activation} + \eta_{transport\ matière} + \eta_{transport\ charges} \quad (2.101)$$

La Figure 2.41 illustre comment, en soustrayant les quatre surtensions principales au potentiel réversible, on obtient l'allure de la courbe de polarisation d'une PEMFC.

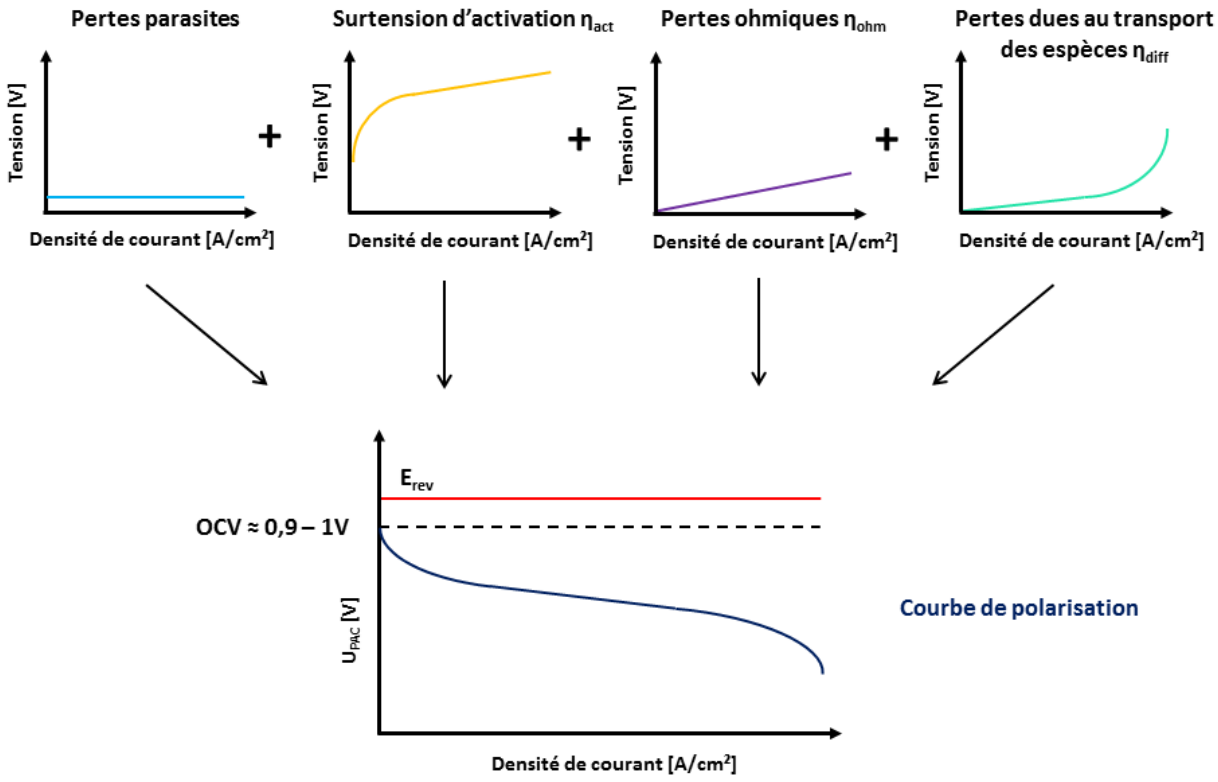


FIGURE 2.41 : LES DIFFERENTS TYPES DE PERTES ABOUTISSANT A LA COURBE V(I) D'UNE PEMFC

Les pertes par activation sont données par l'expression obtenue au paragraphe 2.1.5.1.1 :

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (2.102)$$

avec :

- α : le coefficient de transfert de charge
- I_0 : le courant d'échange apparent qui suit la loi (équation (2.35)) :

$$I_0(T,P) = I_0^{ref}\left(\frac{P}{P_{ref}}\right)^{\gamma} exp\left[-\frac{E_a}{RT}\left(1-\frac{T}{T_{ref}}\right)\right] \quad (2.103)$$

avec :

- I_0^{ref} : courant d'échange de référence (A/cm²)
- γ : ordre de la réaction par rapport à l'oxygène
- E_a : énergie d'activation (J/mol)

Les pertes liées au transport des espèces sont données par l'expression obtenue au paragraphe 2.1.5.3 :

$$\eta_{diff} = \left|\frac{RT}{\beta nF} ln\left(1-\frac{I}{I_{lim}}\right)\right| \quad (2.104)$$

Enfin, les pertes dues au transport de charges sont simplement données par 2.1.5.4 :

$$\eta_{ohm} = R_{ohm} * I \quad (2.105)$$

Suivant l'approche proposée au paragraphe 2.3.2, les deux composants ont été caractérisés dans des conditions opératoires variables. Rappelons que les quatre facteurs sélectionnés pour la PAC sont : la température (T), la pression (P), la surstoechiométrie de l'air (λ_{air}) et son humidité relative (HR_{air}). Pour l'électrolyseur, seules la température (T) et la pression (P) de fonctionnement ont été modifiées.

A partir de la base commune de modélisation présentée ci-dessus, et après un certain nombre d'hypothèses, explicitées par la suite, nous avons abouti aux deux modèles de courbe de polarisation suivants :

$$\boldsymbol{U_{PAC} = E_{rev}(T,P,HR_{air}) - \frac{RT}{\alpha nF} ln\left(\frac{I + I_n(T,P)}{I_0(T,P)}\right) - \left|\frac{RT}{\beta nF} ln\left(1-\frac{I}{I_{lim}(T,P,HR_{air},\lambda_{air})}\right)\right| - R_{ohm}(T,P,HR_{air},\lambda_{air},I) * I} \quad (2.106)$$

$$U_{ELYZ} = E_{rev}(T,P) + \frac{RT}{\alpha nF}\ln\left(\frac{I}{I_0(T,P)}\right) + \left(R_{ohm}(T,P,I) + R_{diff}(T,P)\right) * I \qquad (2.107)$$

Paramètres cinétiques

En ce qui concerne la dépendance aux conditions opératoires, Neyerlin et al. ont montré que la cinétique de l'ORR était indépendante de l'humidité relative de l'air au-delà de 50 - 60 % d'humidité relative de l'air [Ney05], et Liu et al. ont aussi constaté un faible impact de ce facteur sur la cinétique au-dessus de 35 % HR_{air} [Liu09]. Les essais de nos travaux s'étant déroulés avec un HR_{air} compris entre 70 % et 90%, ils se situent dans ces deux configurations. D'autre part, comme les deux gaz réactifs sont en surstoechiométrie, on peut supposer que le facteur λ_{air} n'influencera pas la cinétique de la réaction. Reste à statuer sur l'impact supposé de la température et de la pression sur le coefficient de transfert de charge et le courant d'échange.

Une légère augmentation du CTC de la PAC avec la température a été reportée, mais les expressions de cette dépendance varient [Par92, Zha06]. En accord avec les études cinétiques de Neyerlin et al. [Ney06] et Subramanian et al.[Sub12], ainsi que de nombreuses autres qui rapportent une pente de Tafel à bas courant de 70 mV/dec à 80 °C, le CTC de la pile à combustible a été supposé constant avec le courant, invariant avec les conditions opératoires et égal à 0,5. Beaucoup moins d'études cinétiques sont disponibles dans la littérature pour l'OER dans un électrolyseur PEM. De plus, n'ayant aucune information sur la composition des électrodes des deux monocellules que nous avons testées, il est tout à fait possible qu'elles soient différentes. Par analogie avec la PAC, le CTC en ELYZ a été supposé constant avec le courant et invariant avec les conditions opératoires, mais sa valeur est un paramètre à identifier du modèle. Raison pour laquelle il apparaît en rouge dans l'équation (2.107), contrairement à l'équation (2.106).

Les dépendances du courant d'échange à la température et la pression sont stipulées dans sa définition même (équation (2.103)). Il figure donc en rouge dans l'équation de l'ELYZ et en orange dans celle de la PAC, où l'ordre de la réaction et l'énergie d'activation sont directement les paramètres à identifier. En effet, dans la démarche de modélisation de l'ELYZ, la loi d'Arrhenius n'a été introduite que dans un second temps, car nous avions moins d'éléments à disposition que pour la PAC permettant de justifier son emploi.

Paramètres pour la diffusion

Dans la vision que nous avons du fonctionnement du composant, le coefficient de diffusion β, auquel il n'est pas possible d'attribuer de sens physique direct, est lié aux propriétés géométriques des électrodes et/ou à l'ordre de la réaction (paragraphe 2.1.5.3.1). Il est donc considéré comme invariant avec les conditions opératoires (et avec le courant). A contrario, le courant limite de diffusion, dépend des quatre facteurs, car il porte à lui seul tout l'imbroglio des phénomènes de diffusion.

En ELYZ, les pertes dues au transport sont bien moins importantes qu'en PAC, et ne donnent pas lieu à la formation d'un second coude à fort courant dans des conditions de fonctionnement ordinaires,

indiquant un courant limite éloigné du courant opératoire. Les pertes par diffusion sont donc linéarisées selon la formule :

$$\eta_{diff} = \left|\frac{RT}{\beta nF}\, ln\left(1 - \frac{I}{I_{lim}}\right)\right| \approx \frac{RT}{\beta nF I_{lim}} I = R_{diff} * I \qquad si\ \frac{I}{I_{lim}} \ll 1 \tag{2.108}$$

Résistance ohmique

La résistance ohmique est le seul paramètre du modèle variant avec le courant. En effet, elle est assimilée à la conductivité ionique de la membrane, qui est liée à son taux d'hydratation. Pour les PEMFC, il dépend de la quantité d'eau produite par la réaction électrochimique, de l'humidité relative de l'air, de sa stœchiométrie et de la température (paragraphe 2.1.5.4). L'hypothèse a été faite qu'elle pouvait également changer avec la pression.

Ce n'est pas un paramètre à identifier, puisqu'elle est mesurée en chaque point de la courbe de polarisation grâce à une SIE HF ciblée. Nous n'avons pas tenté d'utiliser une corrélation empirique issue de la littérature pour modéliser les mesures de résistance ohmique car la plupart concernent le Nafion, or nous ne connaissons pas la nature des membranes des composants testés.

Prise en compte des phénomènes parasites

Le mécanisme principalement responsable du cross-over d'hydrogène est la perméation des gaz à travers la membrane, ce qui fait de la pression le facteur prédominant dans son évolution (paragraphe 2.1.5.5.1). Dans une moindre mesure, la température et l'humidité relative des gaz favorisent aussi le cross-over d'hydrogène en PAC [Bai13, Büc09, Gas04, Was10, Zha06]. Cependant, dans nos essais l'humidité relative de l'air étant élevée et variant entre 70 % et 90 % et celle de l'H_2 fixe à 100 %, leur effet est supposé limité. En conséquence, I_n est supposé dépendre exclusivement de T et P, et ce n'est pas un paramètre à identifier : il est mesuré par voltammétrie.

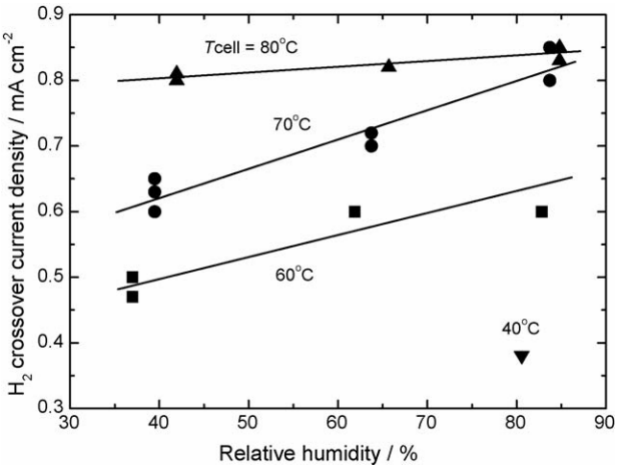


FIGURE 2.42 : EFFET DE LA TEMPERATURE DE L'HUMIDITE RELATIVE DES GAZ (IDENTIQUES POUR L'H_2 ET L'AR) SUR LE COV D'H_2 MESURE SUR UNE PEMFC A PATM [INA06]

Une approximation courante dans les équations de courbe de polarisation est de ne considérer le courant équivalent de pertes parasites que dans l'expression des pertes d'activation [Bar13]. C'est l'option qui a été prise dans notre modèle. En effet, en fonctionnement, ces pertes seront insignifiantes car ce courant est plusieurs ordres de grandeurs inférieurs au courant généré par la PAC. De plus, dès lors qu'il a production de courant, la concentration en H_2 dans la couche active de l'anode diminue, réduisant la force qui l'entraîne à traverser la membrane. En revanche, à l'OCV et à très bas courants, son impact est fort et doit être considéré.

Pour l'électrolyseur, ce paramètre n'est pas pris en compte pour plusieurs raisons. Premièrement, la perméation des gaz n'est généralement pas prise en compte dans les modèles quasi-statiques de la littérature. Seules les études concernant un fonctionnement à haute pression, les calculs d'efficacité ou d'épaisseur adéquate de la membrane s'y intéressent [Sch13]. Deuxièmement, on ne s'intéresse pas à l'OCV de l'électrolyseur car c'est un point instable et difficile à mesurer, donc on ne cherche pas à le modéliser de manière précise (paragraphe 2.1.5.5.3). Enfin, les essais expérimentaux sont réalisés à basse pression (< 10 bara) et les pressions des compartiments sont équilibrées (pas de différentiel de pression de part et d'autre de la membrane), ce qui constitue des conditions opératoires favorables pour maintenir le COV gazeux à de faibles valeurs.

Enfin les problématiques du doublement de la pente de Tafel et de l'oxydation du Pt pour la PAC seront intégrées dans une nouvelle version du modèle quasi-statique élaborée au chapitre 4 paragraphe 4.4.2.

2.3.7 Modèle dynamique petit signal

Ce modèle décrit le comportement du composant autour d'un point de fonctionnement. Les calculs d'impédance à l'origine de la formulation de ce modèle à électrodes non dissociées ont largement étaient détaillés dans les thèses (et particulièrement leurs annexes) de G. Fontès au commencement [Fon05], puis de M. Zeidan plus récemment [Zei11]. Ces considérations ne seront pas reprises ici. Par contre on se concentrera sur les modifications et améliorations qui lui ont été apportées dans le cadre de ces travaux.

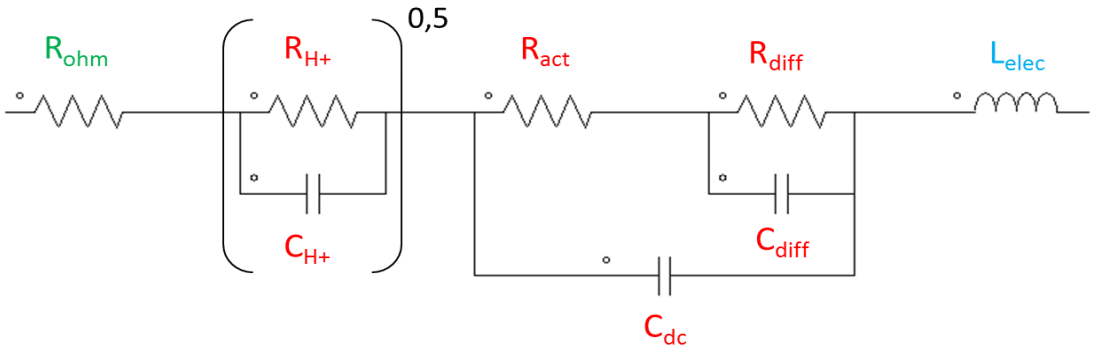


FIGURE 2.43 : MODELE D'IMPEDANCE D'UNE PEMFC PROPOSE DANS CETTE THESE

Deux simplifications majeures ont été mises en place par rapport au modèle utilisé dans les thèses précédentes [Mor13, Ral11] : une seule couche de diffusion équivalente, et une seule puissance non entière fixée à 0,5 affectée au transport des protons dans la cathode.

Six grandeurs, en rouge, sont inconnues, ainsi que l'inductance de câblage, qui n'est pas liée au composant mais à la manière dont est effectuée la mesure. La résistance ohmique est déterminée par l'intersection HF avec l'axe des réels dans le plan de Nyquist. Le modèle est construit autour des relations suivantes :

$$R_{H^+} = k * R_{ohm} \tag{2.109}$$

$$R_{act} = \frac{RT}{\alpha nF}\frac{1}{I} \tag{2.110}$$

$$R_{diff} = \frac{RT}{\beta nF}\frac{1}{I_{lim} - I} \tag{2.111}$$

$$C_{diff} = \frac{\delta^2 / D_{eff}}{2R_{diff}} \tag{2.112}$$

$$D_{eff} = \frac{I_{lim}\delta RT}{nFSP_{O_2}} \tag{2.113}$$

Les paramètres à identifier sont donc au total au nombre de 7 : k, β, I_{lim}, δ, C_{H^+}, C_{dc} et L_{elec}.

Les équations du modèle d'impédance dans le plan de Nyquist se trouvent en Annexe C.

C_{dc} est le condensateur de double couche électrochimique généralisé : c'est un condensateur électrique réel. C_{diff} en revanche est une pseudocapacité : ce n'est pas un condensateur au sens électrique du terme. Il représente la dynamique associée aux phénomènes de diffusion et dépend du courant de par son lien avec R_{diff} (équation (2.112)). C_{H^+} est aussi une pseudocapacité représentant la dynamique du transport des protons dans le ionomère, mais elle est constante avec le courant.

Les dépendances des différents paramètres au courant et aux conditions opératoires seront listées au chapitre 4 paragraphe 4.4.6.

Modélisation de la diffusion

Le comportement dynamique des phénomènes de diffusion s'obtient grâce à la résolution 1D de la seconde loi de Fick. Pour une espèce X, elle s'écrit :

$$\frac{\partial [X](x,t)}{\partial t} = D_{eff,X}\frac{\partial^2 [X](x,t)}{\partial x^2} \tag{2.114}$$

Avec :

- [X](x,t) la concentration de l'espèce X au point x à l'instant t
- $D_{eff,X}$ le coefficient de diffusion effectif de l'espèce X.

Les calculs en petit signal menés dans le plan de Laplace aboutissent à la variation de concentration de l'espèce X [Fon05] :

$$\frac{\Delta[X](0,p)}{\Delta I} = \frac{1}{nFS}\frac{\delta}{D_{eff,X}}\frac{tanh\sqrt{\tau_d p}}{\sqrt{\tau_d p}} \tag{2.115}$$

Avec τ_d la constante de temps caractéristique de la diffusion définie par :

$$\tau_d = \frac{\delta^2}{D_{eff,X}} \tag{2.116}$$

On obtient l'impédance de diffusion :

$$Z_d(p) = R_d \frac{tanh\sqrt{\tau_d p}}{\sqrt{\tau_d p}} \tag{2.117}$$

Avec :

$$R_d = \frac{RT}{\alpha nF}\frac{1}{(I_{lim} - I)} \tag{2.118}$$

On reconnaît bien dans l'équation (2.117) l'expression de l'impédance de Warburg évoquée au 2.2.2.3 (équation (2.90)). Aux basses fréquences, cette impédance peut être approximée par un dipôle $R_{diff}C_{diff}$ avec une constante de temps plus faible : G. Fontès et J. Mainka ont proposé dans leur thèse respective $\frac{\delta^2}{2D_{eff,X}}$ et $\frac{\delta^2}{3D_{eff,X}}$ [Fon05, Mai11]. Sur la Figure 2.44 sont comparées l'impédance de Warburg et ses approximations par des dipôles $R_{diff}C_{diff}$ avec des constantes de temps égales à τ_d, ½ τ_d et 1/3 τ_d. Les valeurs prises pour le calcul sont : R_{diff} = 0,25 Ω.cm² et C_{diff} = 0,04 F/cm² soit τ_d = 0,01s et la fréquence caractéristique f_c = 16 Hz.

En ce point, c'est le dipôle $R_{diff}C_{diff}$ ayant une constante de temps de 1/3 τ_d qui est le plus proche de l'impédance de Warburg. Sur cet exemple, plus on diminue la constante de temps, plus on se rapproche du comportement de l'impédance de Warburg. Cependant, dans la lignée des travaux précédents au laboratoire, nous avons conservé un modèle $R_{diff}C_{diff}$ avec une constante de temps de ½ τ_d.

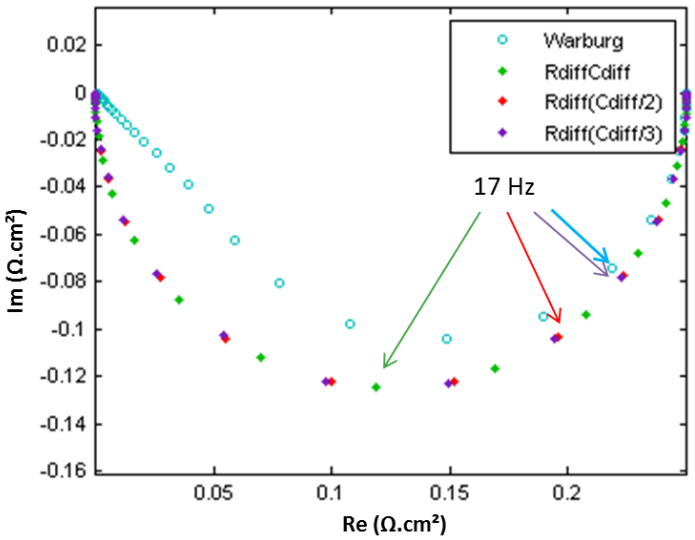


FIGURE 2.44 : COMPARAISON DES IMPEDANCES DE WARBURG ET DE PLUSIEURS DIPOLES $R_{DIFF}C_{DIFF}$ AVEC DES CONSTANTES DE TEMPS DECROISSANTES, DANS LE PLAN DE NYQUIST

Enfin, le Tableau 2.5 regroupe les ordres de grandeur estimés par Mathias et al. pour les fréquences caractéristiques du transport de l'O_2 dans l'AL et la GDL [Mat08].

TABLEAU 2.5 : FREQUENCES CARACTERISTIQUES DES PHENOMENES DE TRANSPORT D'O_2 A LA CATHODE ET DANS LA GDL D'UNE PEMFC [MAT08]

O_2 in Catalyst Layer	$\frac{D_{eff,O_2}}{2\pi(\delta_{Cath})^2}$	>1000 Hz (15 micron cathode)
O_2 in Water Film	$\frac{D_{O_2 \text{ in } H_2O}}{2\pi(\delta_{H_2O})^2}$	>1000 Hz (1 micron water film)
O_2 in Diffusion Media	$\frac{D_{eff,O_2}}{2\pi(\delta_{DM})^2}$	~10 Hz in N_2 (200 micron DM) Assume 80°C, DM eps/tau = 0.2

Modélisation du transport protonique dans l'électrode

La nouveauté principale de ce modèle d'impédance, outre les simplifications, réside dans la modélisation de la pente à 45° HF uniquement par le transport des protons dans le film ionomère et par la création d'un lien entre la résistance protonique de la membrane et la résistance protonique de l'électrode.

Springer et al. considéraient déjà une résistance ionique de la cathode dans leur modèle d'impédance, qui était indépendante du potentiel (et donc a fortiori du courant) [Spr96]. Dans les travaux de Makharia et al., R_{H+} dépend du courant et sa valeur est bornée entre [Mak05] :

$$R_{H^+min} = \frac{1}{\sigma_{H^+}} \frac{\delta_{CL}}{\varepsilon_i / \tau} \quad (2.119)$$

$$R_{H^+max} = \frac{1}{\sigma_{H^+}} \frac{\delta_{CL}}{\varepsilon_i{}^{1,5}} \quad (2.120)$$

avec

- σ_{H^+} : conductivité du ionomère à 100 % RH et 80 °C (0,1 - 0,2 S/cm pour du Nafion)
- δ_{CL} : épaisseur de la couche catalytique (5-25 µm)
- ε_i : fraction volumique de ionomère dans l'électrode
- τ : tortuosité de l'électrode, ici $\tau = 1$ pour avoir une limite basse de R_{H+}

Ces relations sont obtenues sous l'hypothèse que le même type de ionomère est utilisé dans la membrane et dans l'électrode.

Neyerlin et al. utilisent ensuite l'équation suivante dans leurs études [Ney06, Ney07] :

$$R_{H^+} = \frac{\delta_{CL}}{3\varepsilon_i} \frac{R_{ohm}}{\delta_{mem}} = \frac{\delta_{CL}}{3\varepsilon_i \, \sigma_{H^+}} \quad (2.121)$$

ou δ_{mem} est l'épaisseur de la membrane. Le facteur 3 au dénominateur vient de la modélisation par une ligne de transmission pour la description de l'électrode.

Ces éléments nous ont amené à instaurer une relation de proportionnalité entre R_{H+} et R_{ohm} :

$$R_{H^+} = k * R_{ohm} \quad (2.122)$$

avec k compris entre 0,1 et 2 et fixe quelles que soient les conditions opératoires et le point de courant puisque c'est une caractéristique géométriques du composant (structure et composition de l'AL, équation (2.121)). C'est une formulation qui a aussi été adoptée par S. Chevalier dans sa thèse [Che13b].

Ainsi R_{H+} hérite logiquement des sensibilités aux conditions opératoires de R_{ohm}, qui varient avec le courant et les quatre facteurs (T,P, λ_{air}, HR_{air}). La dépendance de R_{H+} au RH_{air} démontrée par Liu et al. est donc bien prise en compte [Liu09].

Une dynamique propre a été affectée au transport protonique au travers de C_{H+}, comme cela a été proposé par M. Zeidan dans sa thèse [Zei11], puis repris dans la thèse de O. Rallières [Ral11]. La position du dipôle $R_{H+}//C_{H+}$ en dehors de l'imbrication activation/diffusion a été justifiée à l'époque par une analogie avec la couche de passivation des accumulateurs Li-ion ($R_3//CPE_3$ sur la Figure 2.45), qui est aussi modélisée séparément de $R_{act}//C_{dc}$ ($R_2//CPE_2$) dans les modèles récents EEC. En effet, le film ionomère comme la couche de passivation sont de fines couches intermédiaires entre l'électrode et l'électrolyte.

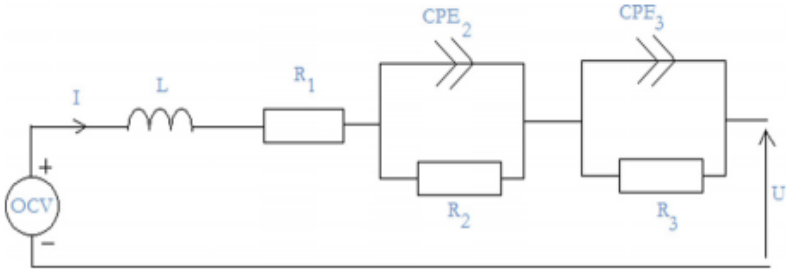


FIGURE 2.45 : CIRCUIT ELECTRIQUE EQUIVALENT D'UN ACCUMULATEUR LI-ION [RIU13]

Enfin la valeur de la PNE à 0,5 est pleinement justifiée par la discussion menée précédemment sur la modélisation de la pente HF à 45° des spectres d'impédance dans le plan de Nyquist (section 2.2.2.3).

Le modèle d'impédance ELYZ proposé suit une philosophie différente de celui de la PAC puisque nous disposons de bien moins d'informations. La dynamique HF n'est pas attribuée à un phénomène a priori ; elle est modélisée par $R_{HF}//C_{HF}$ avec une puissance non entière dont la valeur est à déterminer. L'association de la résistance au transfert de charge en parallèle avec la capacité de double couche électrochimique est aussi affectée d'une puissance non entière à déterminer.

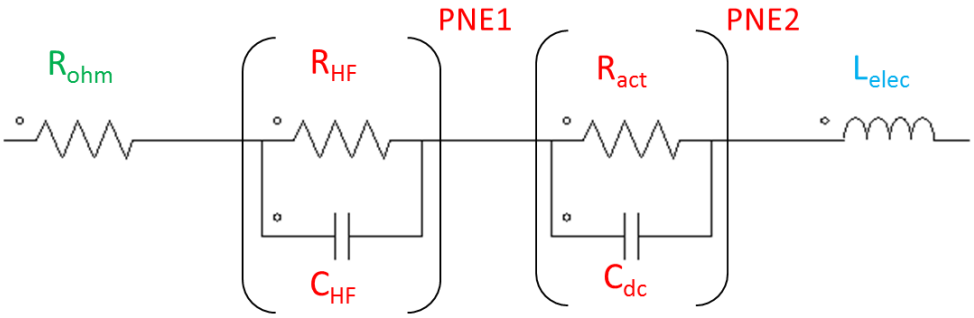


FIGURE 2.46 : MODELE D'IMPEDANCE D'UN PEMWE PROPOSE DANS CETTE THESE

Seule subsiste l'équation de la résistance d'activation :

$$R_{act} = \frac{RT}{\alpha nF}\frac{1}{I} \qquad (2.123)$$

Les paramètres à identifier sont au nombre de 7 : R_{HF}, C_{HF}, PNE1, α, C_{dc}, PNE2, L_{elec}.

2.3.8 Modèle dynamique fort signal

Le modèle fort signal est la version la plus complète et la plus aboutie du modèle : elle réunit les modèles quasi-statique et dynamique petit signal. C'est la version opérationnelle qui serait implantée sous un logiciel de simulation de circuits électriques pour être connectée à d'autres composants.

La fusion des deux modèles s'accomplit au travers d'une opération principale : les résistances du modèle d'impédance sont remplacées par des sources de courant pilotées en tension, dont les lois de pilotage ne sont autres que les équations des surtensions en régime stationnaire (équations (2.79) et (2.102)).

Les pertes protoniques à la cathode apparaissent, alors qu'elles ne figurent pas dans le modèle QS, tandis que l'impédance parasite de câblage, L_{elec}, disparait.

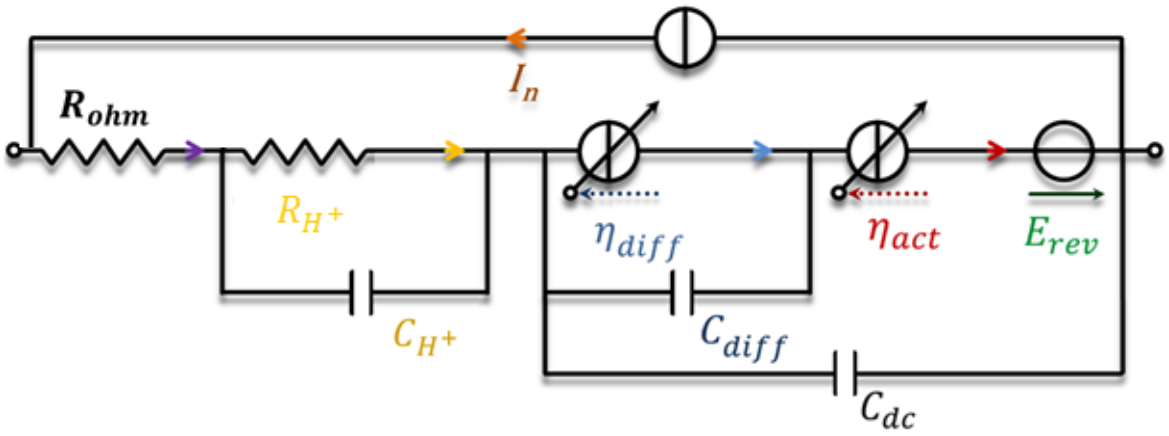


FIGURE 2.47 : MODELE DYNAMIQUE FORT SIGNAL D'UNE PEMFC PROPOSE DANS CETTE THESE

Si la puissance non entière de 0,5 est parfaitement adaptée à l'analyse des spectres d'impédance, se pose la question de sa transposition au modèle fort signal. La puissance non entière doit être décompressée grâce à un certain nombre de circuits R-C imbriqués, reste à déterminer le nombre adéquat. C'est un aspect qui n'a pas été examiné pour le moment. En pratique, si le modèle est utilisé pour des études à basses et moyennes fréquences, une PNE égale à 1 entraîne peu d'erreur.

Dans le modèle QS, les pertes d'activation et de diffusion avaient été artificiellement séparées bien qu'elles soient intimement liées comme le montre la loi de Butler-Volmer généralisée (équation (2.38)). L'imbrication de la diffusion au sein du dipôle d'activation restaure en partie le couplage des deux phénomènes, de par les lois des mailles et des nœuds du circuit.

Nous ne proposons pas à ce stade de modèle dynamique fort signal pour un ELYZ PEM, même si cela avait été fait dans la thèse d'Olivier Rallières [Ral11] (chapitre 5 paragraphe 5.1.1 figure 5.6). En effet, l'analyse d'impédance n'a pas pu être finalisée et le modèle provisoire obtenu diffère de celui qui avait été conçu auparavant.

2.3.9 Couplage des modèles et exploitation optimale des caractérisations

Tout au long de ce chapitre, la nécessité de croiser les informations récoltées grâce à diverses techniques de caractérisation a été soulignée. D'une part, pour avoir une quantité de données suffisante pour la paramétrisation, et d'autre part, pour renforcer la vraisemblance de la répartition des pertes ainsi établie. Le schéma de la Figure 2.48 expose cette approche et liste les paramètres recherchés pour chaque modèle. Le modèle petit signal résulte de la dérivation du modèle fort signal (en négligeant les

termes couplés et du second ordre). A très basse fréquence, le modèle fort signal se simplifie et se ramène au modèle quasi-statique.

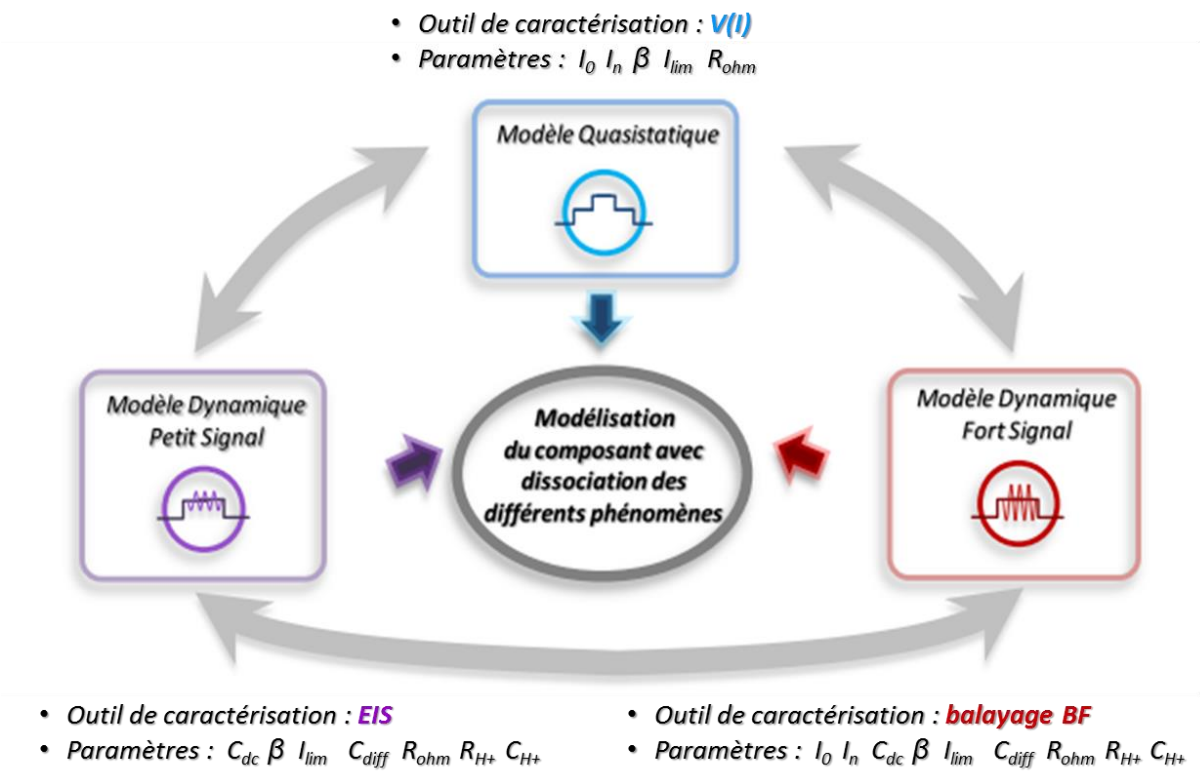


FIGURE 2.48 : EXPLOITATION COMBINATOIRE DES DIFFERENTES CARACTERISATIONS POUR UNE PEMFC (MODIFIE A PARTIR DE [ZEI11])

Cette démarche s'apparente à la quête d'un jeu de paramètres fondamentaux du composant qui permettait de décrire son comportement à toutes les fréquences, et par extension dans cette thèse, dans toutes les conditions opératoires (2.3.2).

A minima, ces couplages entre les modèles permettent de reporter dans un modèle, les paramètres identifiés dans un autre pour lever des indéterminations paramétriques. Idéalement, les modèles peuvent se valider réciproquement, s'ils ont été paramétrés indépendamment et que les valeurs des paramètres obtenus sont proches les unes des autres.

Dans nos travaux, seules les courbes de polarisation et les SIE seront utilisées pour la paramétrisation, et donc seuls les modèles quasi-statique et dynamique petit signal seront étudiés. La partie dynamique fort signal ne sera pas abordée.

2.3.10 Résolution numérique

L'optimiseur utilisé pour l'identification paramétrique des modèles QS et DPS est le solveur d'Excel avec la méthode de résolution GRG non linéaire (Generalized Reduced Gradient, code GRG2), avec l'option Multistart [Las78]. Cette méthode nécessite de fixer des bornes à chaque paramètre et de choisir une taille de population. Celle-ci est le nombre de vecteurs de paramètres

initiaux, dont les valeurs sont prises aléatoirement entre les bornes fixées, à partir desquels l'algorithme va faire une optimisation. La solution retenue correspond au vecteur qui aboutira à l'erreur la plus faible parmi toutes les tentatives. Une démarche similaire et plus aboutie a déjà été mise en place au LAPLACE pour l'identification paramétrique d'un modèle QS dans le cadre du diagnostic d'un stack PEMFC [Zel10]. Le modèle de courbe de polarisation comprenait 4 paramètres à identifier et après 100 tirages de vecteurs de paramètres initiaux, la sélection du vecteur de paramètres finaux se basait à la fois sur l'erreur minimale et le nombre d'occurrence des valeurs des paramètres dans les vecteurs obtenus. Cette méthode statistique augmente l'indice de confiance sur les paramètres identifiés. Au final, dans les deux cas étudiés, 95 % des tirages aboutissaient au vecteur de paramètres donnant une erreur minimale.

En revanche, c'est un changement de stratégie par rapport aux optimisations MSP des travaux précédents, dans lesquels les paramètres étaient initialisés à partir de considérations géométriques et de la connaissance du domaine. Les algorithmes déterministes sont très sensibles en termes de convergence au vecteur de paramètres initial. Dans cette étude, la compréhension du problème qu'a le modélisateur a été retranscrite dans les bornes des paramètres et dans les nombreuses contraintes formulées. Cette démarche a pour but de réduire le risque de converger vers des minima locaux. Cependant, cette solution reste rudimentaire et probablement encore très éloignée de la méthode d'optimisation idoine.

2.4 Conclusion

Le développement à l'échelle du laboratoire des différents éléments (catalyseurs, membranes, etc.) constituant le cœur du composant PEM est nécessaire pour optimiser ses performances électriques. Néanmoins, l'assemblage des AME, puis des cellules en stack sont aussi déterminants. Enfin, et c'est l'objectif de notre étude, la combinaison des conditions opératoires de fonctionnement choisie aura une forte influence sur la réponse électrique du composant.

Les composants PEM présentent des structures et des mécanismes très similaires, ce qui permet de leur appliquer les mêmes outils de caractérisation et de modélisation. La qualité des données expérimentales étant primordiale pour l'élaboration du modèle, la méthodologie des plans d'expérience a été employée pour mener les essais expérimentaux. Cette démarche a permis d'élaborer une vision plus intégrée et plus globale de l'approche par caractérisation/modélisation des composants PEM et d'en montrer les carences.

Pour être intéressant, un modèle par circuit électrique équivalent doit découler d'hypothèses mécanistiques pour aboutir à un choix de structure de modèle pertinent. Les travaux de modélisation de cette thèse ont été menés dans un souci constant de construire un modèle à la fois le plus représentatif de la physique du composant tout en étant le plus simple possible pour qu'il soit aisément compris, programmé et appliqué. Il s'agit de trouver le juste compromis entre performance et complexité, robustesse et précision.

Contrairement à ce qui avait été fait dans la thèse d'O. Rallières [Ral11], nous n'avons pas cherché à construire un modèle unique et réversible, mais nous avons adapté un modèle de base aux spécificités de chaque composant.

Chapitre 3

Travaux Expérimentaux

Sommaire

3.1 Modification et création de bancs d'essais 145

3.1.1 Parties électriques des bancs 145

3.1.1.1 Circuit de puissance électrique 145

3.1.1.2 Mesures électriques 146

3.1.1.3 Cellule test 147

3.1.2 Gestion de la sécurité 148

3.1.3 Modification du banc monocellule Pile à Combustible 149

3.1.3.1 Description et possibilités du banc au début de cette thèse 149

3.1.3.2 Humidification des gaz pour un fonctionnement en H_2/air 150

3.1.3.3 Mesure d'humidité 152

3.1.3.4 Calculs d'humidité 153

3.1.3.5 Adaptation des débits 153

3.1.3.6 Démarrage en N_2 154

3.1.3.7 Gestion thermique 154

3.1.3.8 Mesures de pression 154

3.1.3.9 Banc à l'issue de cette thèse : un banc polyvalent 155

3.1.3.10 Futures améliorations potentielles 156

3.1.4 Conception et réalisation d'un banc électrolyseur 158

3.1.4.1 Partie fluidique 158

3.1.4.2 Gestion thermique 158

3.1.4.3 Conductivité de l'eau 158

3.1.4.4 Mesure de la concentration d'H_2 dans l'O_2 158

3.2 Expérimentations réalisées sur monocellule PAC 50 cm^2 161
3.2.1 Cahier des charges et plan factoriel complet associé 161
3.2.2 Protocole d'essais 161
3.2.2.1 Rodage 162
3.2.2.2 Première campagne – PEX16 162
3.2.2.3 Seconde campagne – PEX4 163
3.2.3 Résultats des campagnes successives 164
3.2.3.1 Première campagne – PEX16 164
3.2.3.2 Seconde campagne – PEX4 166
3.2.3.3 Troisième campagne – essais complémentaires 167
3.2.4 Stabilité, répétabilité et reproductibilité 169
3.2.4.1 Courbes de référence 169
3.2.4.2 Courbes répétées 171
3.2.4.3 Influence de la stœchiométrie minimale 171
3.2.4.4 Disparité entre les MEA 172
3.3 Expérimentations sur monocellule électrolyseur 25 cm^2 – Zeta 173
3.3.1 PEX et protocole de test 174
3.3.2 Résultats 175
3.3.2.1 Courbes de polarisation 175
3.3.2.2 Evolution de la résistance électrique 178
3.3.2.3 Spectroscopies d'impédance 179
3.3.2.4 Validation du tracé de courbe de polarisation par balayage BF 180
3.3.3 Stabilité de la cellule 180
3.4 Essais sur monocellule électrolyseur 50 cm^2 – Upsi 182
3.4.1 PEX et protocole de test 182
3.4.2 Résultats 182
3.4.2.1 Courbes de polarisation 183
3.4.2.2 Evolution de la résistance électrique 185
3.4.3 Stabilité de la cellule 186
3.5 Conclusion 187

Au cours de la thèse d'O. Rallières des moyens d'essais dédiés à l'hydrogène ont été développés au LAPLACE [Ral11] ; durant ces travaux de thèse, ils ont été regroupés sur la plateforme de Labège sur le site de l'INPT. Deux bancs de tests pile à combustible de gammes de puissance complémentaires avaient été conçus pour un fonctionnement H_2/O_2. Un banc dit « monocellule » ou faible puissance allant jusqu'à la centaine de watts et un banc « stack » ou forte puissance allant jusqu'à plusieurs kilowatts. Concernant la partie électrolyse en revanche, aucun banc n'existait : il a donc été décidé d'en développer un. Les essais de cette thèse ont été réalisés majoritairement sur le banc monocellule PAC et le banc ELYZ. Cela a nécessité une phase préliminaire d'adaptation du banc monocellule pour un fonctionnement H_2/air et une phase de conception, construction et validation du banc électrolyseur. Pour cette raison, ces deux étapes seront présentées dans un premier temps, avant la description des campagnes d'essais successives mises en œuvre sur les différents composants, ainsi que l'exposition des résultats.

3.1 Modification et création de bancs d'essais

L'idée de départ était de modifier le banc monocellule PAC pour en faire un banc réversible destiné à tester un composant unique fonctionnant alternativement en mode pile et en mode électrolyseur. En effet, à l'origine il s'agissait de poursuivre les études initiées dans la thèse de Samer Rabih [Rab08] sur les composants PEM réversibles unifiés. Cependant, cet objectif a été abandonné et les deux bancs ont été séparés. Il n'en reste pas moins que certaines de leurs parties sont similaires puisqu'elles auraient dues être communes. C'est à celles-ci que nous nous intéresserons en premier lieu avant de détailler les spécificités de chaque installation.

3.1.1 Parties électriques des bancs

Les parties électriques des bancs englobent le circuit de puissance des composants, les chaînes métrologiques qui servent aux caractérisations, mais également tous les éléments permettant le contrôle et la régulation des variables opératoires : électrovannes, alimentations des actionneurs, capteurs, régulateurs, etc. Les plans et câblages ont intégralement été réalisés par O. Rallières, ce qui nous assure d'avoir une maîtrise complète de la marche des deux bancs, une grande capacité d'évolution, et une bonne réactivité en cas de panne.

3.1.1.1 Circuit de puissance électrique

Le circuit électrique de puissance comprend : une alimentation Delta Elektronika (15 V – 100 A – 1500 W), une charge active électronique Elektro-Automatik (80 V – 200 A – 2400 W), un contacteur de puissance capable d'ouvrir le circuit même sous de forts courants (125 A maximum), ainsi que le composant PEM à proprement parler (Figure 3.1). Si nos caractérisations usuelles se font en galvanostatique, ce montage permet aussi une commande en potentiostatique. Ce dernier mode est intéressant en pile pour les phases de rodage, et en électrolyseur pour limiter les risques liés à des dysfonctionnements (limitation de la tension cellule à 2 V maximum). Dans le cas de la pile, la présence de l'alimentation auxiliaire est imposée par le seuil minimum de tension de 1 V requise pour le bon fonctionnement de la charge. Il est donc tout à fait envisageable d'utiliser à la place de l'ensemble une charge électronique avec un seuil de tension plus bas. Dans le cas de l'électrolyseur, la

charge est présente, bien qu'elle ne soit pas nécessaire, car sa dynamique est suffisante pour effectuer nos caractérisations. Ce qui n'est pas forcément le cas pour l'alimentation : il faudrait la qualifier pour en être certains.

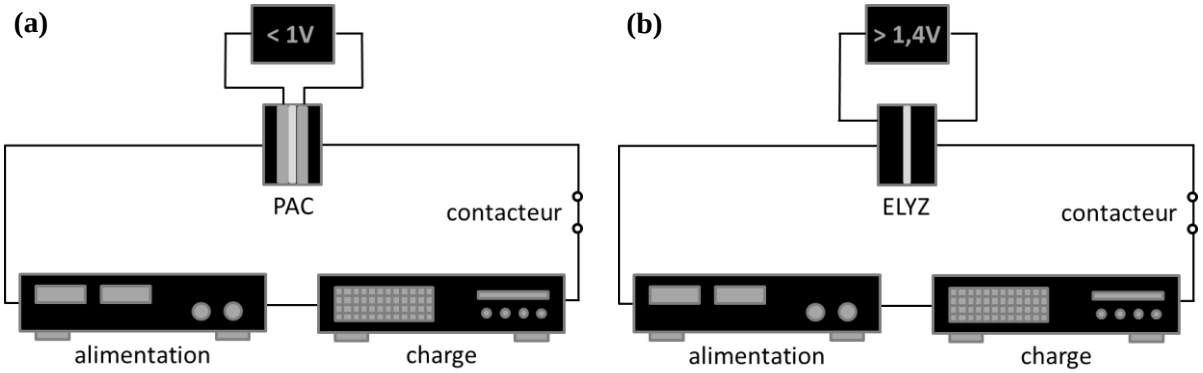


FIGURE 3.1 : CIRCUITS DE PUISSANCE ELECTRIQUE (A) PAC ET (B) ELYZ (MODIFIE A PARTIR DE [BAR13])

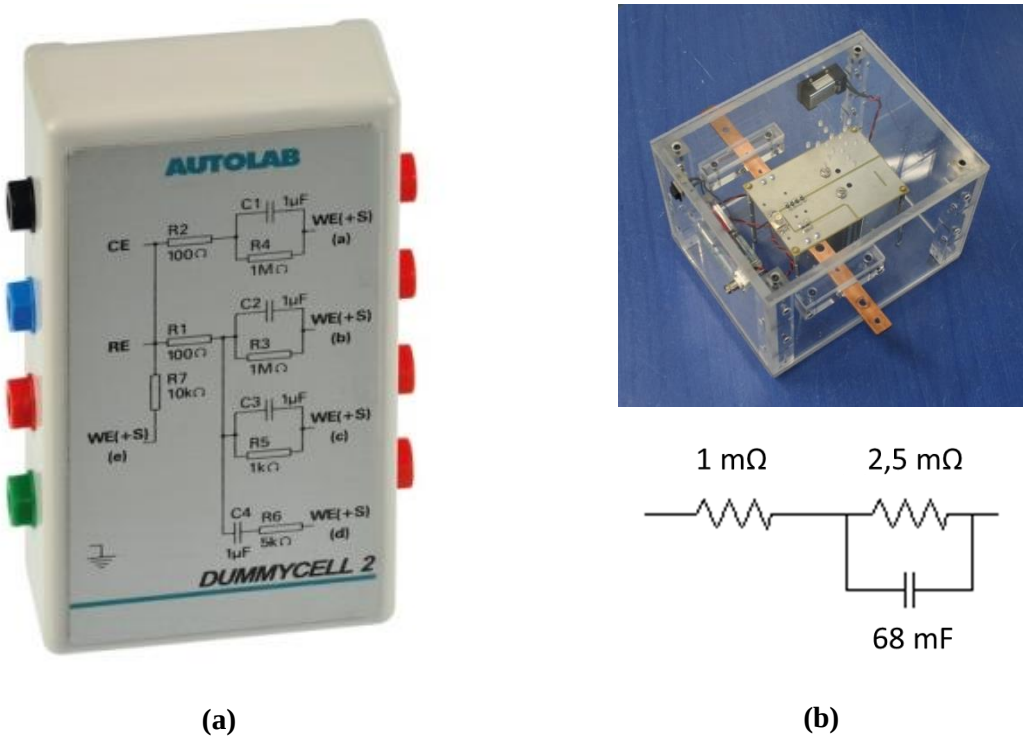
3.1.1.2 Mesures électriques

Lors des caractérisations, la charge active est pilotée en externe par le système Diagnostack qui effectue les mesures de tension, courant et impédance. Cet outil a été développé par la société AREVA Stockage d'Energie en collaboration avec le LAPLACE. Il permet de programmer nos séquences d'essais automatiquement et donc d'être très reproductifs sur l'aspect de la consigne électrique. Il reste toutefois possible lors d'essais plus incertains de basculer en pilotage manuel de la charge. La mesure de tension est envoyée directement sur la carte d'acquisition et de génération National Instrument du Diagnostack. Le courant est mesuré grâce à une pince Tektronix TCP303 150 A associée à un amplificateur TCPA300, avec une incertitude pour l'association des deux d'1 % de la valeur lue. La tension cellule est prise directement sur les plaques collectrices de courant en graphite pour la pile et sur les plaques terminales (qui sont aussi les collecteurs de courant) pour l'électrolyseur (Figure 3.1) ; elle est envoyée sur une entrée de la même carte.

Les SIE pour tous les composants testés ont été réalisées avec 5 cycles de stabilisation et 5 cycles d'intégration, et une amplitude de perturbation fixe de 500 mA. Cela implique que le rapport entre la perturbation et le courant change selon le point de courant examiné. En PAC, l'amplitude varie de 5 % à 1 % AC d'I_{DC}, et en ELYZ de 20 % à 2 % AC d'I_{DC}. A posteriori, des essais subsidiaires ont été réalisés sur quelques points de courant pour comparer les spectres obtenus avec différentes amplitudes de perturbation. Pour tous les composants, dans les conditions opératoires étudiées, l'amplitude optimale est de 5 % AC (10 % crête à crête) comme préconisé par la littérature (chapitre 2 paragraphe 2.2.2.1). En-dessous de 2 % AC, les spectres sont bruités à basse fréquence. L'augmentation de l'amplitude jusqu'à 20 % AC n'a pas d'impact sur les spectres des ELYZ. Pour la PAC, les spectres entre 0,5 et 1 A/cm² seront donc potentiellement bruités en dessous de 1,5 Hz.

3.1.1.3 Cellule test

Afin de valider à la fois la précision de la chaîne de mesure et la dynamique du circuit de puissance (notamment pour les SIE), la calibration, par exemple via la caractérisation d'une cellule R+R//C dont les valeurs des composants sont connues avec précision, est fondamentale avant d'entamer une campagne d'essais. Le LAPLACE dispose d'un potentio-galvanostat Autolab PGSTAT302N du fabricant Ecochemie - ayant les mêmes fonctionnalités que le Diagnostack - qui est livré avec une cellule d'étalonnage. Cependant les valeurs des composants ne sont pas du tout dans l'ordre de grandeur de celles que nous mesurons sur les bancs et la cellule ne peut accepter que de très faibles courants. Typiquement, sur une monocellule PAC, des résistances électriques de l'ordre du mOhm et une capacité de double couche de l'ordre du Farad sont obtenues, tandis que la cellule factice de l'Autolab (Figure 3.2 (a)) contient des résistances de 100 Ω jusqu'au MΩ et des capacités de 1 µF. Une cellule test adaptée à nos besoins a donc été conçue et fabriquée par O. Rallières et S. Vinnac (Figure 3.2 (b)). Cette cellule a été dessinée et les composants choisis pour que l'ensemble soit très stable thermiquement. Le circuit est placé dans une enceinte aux bornes de laquelle on vient se brancher pour éviter tout contact électrique avec les composants internes. Les valeurs des deux résistances et de la capacité sont ensuite déterminées à l'aide de différents instruments de mesure d'impédance disponibles au laboratoire pour obtenir leurs valeurs vraies qui serviront de référence. Comme la polarité entre le mode pile et le mode électrolyseur est inversée, afin d'éviter un mauvais branchement, un système de voyant détectant la polarité de la capacité via l'injection d'un faible courant a été installé.



(a) **(b)**

FIGURE 3.2 : (A) CELLULE TEST DE L'AUTOLAB
(B) CELLULE TEST CREEE AU LABORATOIRE ET SON SCHEMA ELECTRIQUE EQUIVALENT

3.1.2 Gestion de la sécurité

La sécurité concernant les risques liés aux fuites de gaz est assurée grâce à une paire de capteurs sur chaque banc : un pour l'hydrogène, le second pour l'oxygène. Les informations de concentration sont renvoyées sur une centrale dont les seuils sont réglés comme suit :

TABLEAU 3.1 : SEUILS DE DETECTION DES GAZ

H_2	1 % L.I.E.	alarme sonore et voyant	23 %	O_2
	2 % L.I.E.	coupure électrique du banc	25 %	

La coupure électrique du banc entraîne automatiquement l'inertage sous azote. Le risque d'appauvrissement en oxygène dû à une fuite d'N_2 est géré par les capteurs de la salle. Pour l'électrolyseur, la concentration en hydrogène dans l'oxygène produit est également mesurée en raison du risque d'explosion : cette partie fera l'objet d'un paragraphe à part entière (3.1.4.4).

Les autres sources de danger sont surveillées par un automate programmable selon la stratégie suivante :

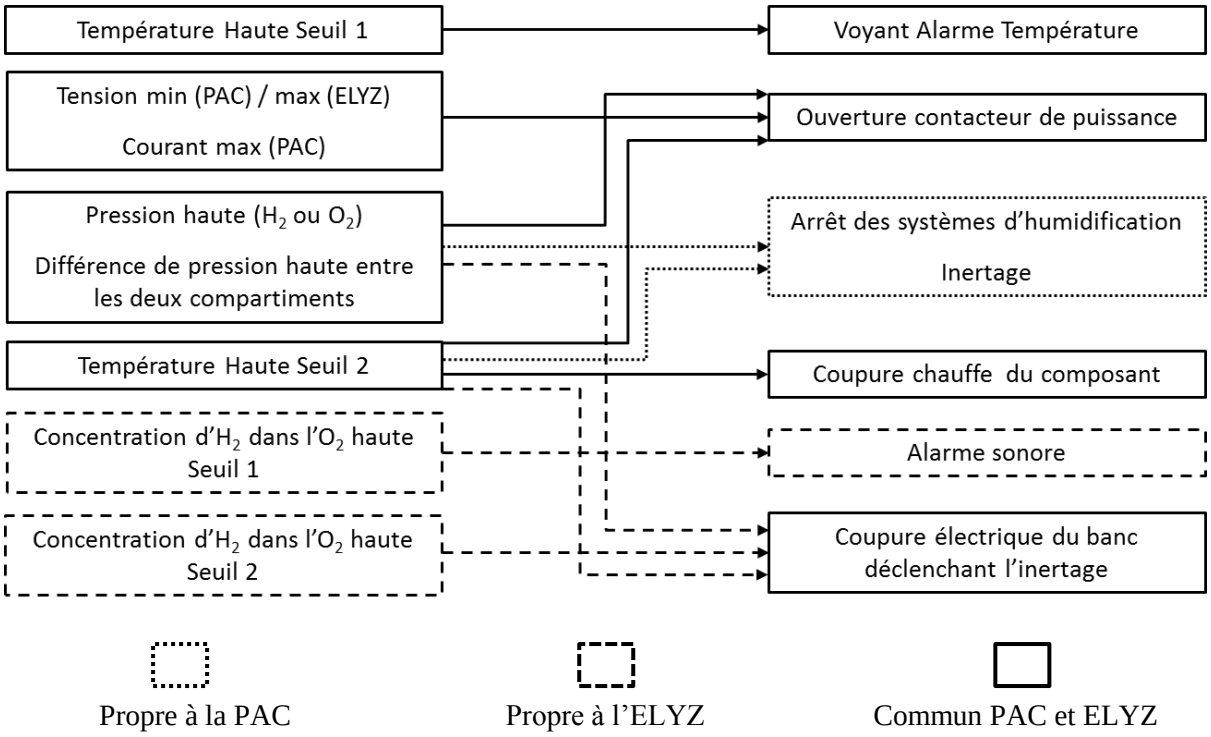


FIGURE 3.3 : SYNOPTIQUE DE LA PROGRAMMATION DE L'AUTOMATE DE SECURITE

Sur la Figure 3.3, les traits pleins concernent les deux bancs, les pointillés uniquement le banc PAC et les tirets uniquement le banc ELYZ. Nous avons eu l'occasion d'éprouver ce système à plusieurs reprises (parfois inopinément), notamment sur des tensions basses de pile, une concentration d'H_2 dans l'O_2 trop élevée en sortie d'électrolyseur ou sur des différences de pression trop grandes entre anode et

cathode (ΔP). Jusqu'à ce jour, nous avons évité les températures trop élevées et les fuites de gaz. Bien que nous ayons veillé à en minimiser l'impact au maximum (en réglant une faible pression d'inertage pour éviter les à-coups de pression entre autres), un déclenchement du banc est rarement sans dommages pour le composant, mais il en va de la sécurité des opérateurs.

3.1.3 Modification du banc monocellule Pile à Combustible

3.1.3.1 Description et possibilités du banc au début de cette thèse

Un système pile à combustible refroidi par eau est a minima constitué de trois circuits fluidiques distincts : un circuit carburant (H_2), un circuit comburant (air ou O_2 pur) et un circuit de chauffage/refroidissement. A ceux-ci s'ajoutent éventuellement un ou deux circuits d'humidification de gaz. Ils assurent l'acheminement et le conditionnement des réactifs, l'évacuation des produits et le contrôle de la température de la pile. Sur les dispositifs de laboratoire, on retrouve également un circuit d'inertage, qui comme explicité dans le paragraphe précédent, sert à balayer les circuits pour chasser les gaz réactifs en cas de détection d'un défaut de fonctionnement. L'architecture du banc découle du choix d'un mode de fonctionnement en régulation de pression pour les deux circuits d'alimentation. Autrement dit, on fonctionne en mode circulant et chaque ligne est constituée d'un détendeur en entrée de banc puis d'un régulateur de débit massique amont et d'une vanne aval de contre-pression. En réalité, toujours dans une recherche d'adaptabilité du banc, la régulation de débit est obtenue en associant en débitmètre massique et une électrovanne proportionnelle déportée en amont de celui-ci.



FIGURE 3.4 : BANC MONOCELLULE PAC INITIAL POUR FONCTIONNEMENT H_2/O_2

La Figure 3.4 montre le banc monocellule PAC tel qu'il était aux débuts de ces travaux de thèse. Il faut noter que par souci pratique d'interchangeabilité des composants fluidiques entre les deux bancs PAC, le banc monocellule a été réalisé en tuyaux ½" comme son homologue stack. Ce surdimensionnement s'est avéré très utile lors de dysfonctionnements ou de modifications imprévues afin d'être opérationnels de nouveau rapidement. Cette stratégie s'est avérée judicieuse ! De plus, en adaptant les organes de régulation fluidique, on peut donc y tester de petits stacks.

Avec des coefficients de surdébit de 1,2 sur l'H_2 et l'O_2 et 1,5 sur l'air, une utilisation à 90 % de la pleine échelle des débitmètres massiques et vannes de régulation, et en tenant compte de la stœchiométrie de la réaction, les gammes de débits couvertes étaient les suivantes :

TABLEAU 3.2 : POSSIBILITES DU BANC MONOCELLULE PAC AVANT MODIFICATIONS

Gaz	Débit min (Nl/min)	Débit max (Nl/min)
H_2	3,4	1350
O_2	3,4	675
Air	13	675

En termes de puissance, cela amène à un ordre de grandeur de la centaine de watts en H_2/O_2, et une quinzaine en H_2/air.

3.1.3.2 Humidification des gaz pour un fonctionnement en H_2/air

Lorsque l'on fonctionne en H_2/O_2 ou pour des piles de faibles puissances, l'eau produite par la réaction peut suffire à assurer une humidification de la membrane adéquate et donc une bonne conduction protonique. Par contre en H_2/air, les débits de gaz étant beaucoup plus importants, l'autohumidification n'est pas suffisante pour maintenir un taux d'hydratation élevé de la membrane. Jusqu'à présent et dans la thèse d'O. Rallières notamment [Ral11], l'humidification avait été réalisée avec des bulleurs en verre. En effet, en laboratoire, pour maîtriser au mieux la quantité d'eau injectée dans les flux de gaz afin d'obtenir une caractérisation fine des performances du composant, on évite de lier l'humidité des réactifs à celle des produits. En revanche dans un système intégré, on privilégiera des solutions passives qui permettent de valoriser la chaleur et l'eau évacuées par la pile et de limiter les consommations d'énergie parasites. Dans les applications embarquées où l'on recherche la compacité, on utilisera plutôt des humidificateurs à membranes : la société canadienne dPoint Technologies, par exemple, commercialise des humidificateurs planaires à membranes pour des piles allant de 250 W à 10 kW [Dpo16]. La société Permapure, basée aux Etats-Unis, fournit des humidificateurs (multi)tubulaires à membranes Nafion® pour des piles jusqu'à 50 kW [Per16]. Ce type d'échangeurs a l'avantage de pouvoir réaliser une humidification gaz-gaz ou gaz-liquide et donc peut avoir la même utilité qu'un bulleur. En outre, ils peuvent être employés à l'anode comme à la cathode : ils sont compatibles avec l'H_2. L'autre technologie existante est celle des roues enthalpiques, qui sont des échangeurs classiquement employés dans les systèmes d'air conditionné pour transférer la chaleur et l'humidité de l'air rejeté à l'air neuf. Comme l'indique leur nom, il s'agit d'un cylindre en rotation lente qui échange à la fois la chaleur sensible et la chaleur latente entre deux flux. Le taux d'humidification est ajusté via la vitesse de rotation de la cartouche. L'entreprise Emprise, aux Etats-Unis toujours, propose la gamme d'humidificateurs Humidicore pour des piles de 1,5 à 10 kW [Hum16]. Le cœur de la roue est constitué d'un matériau céramique accumulateur de chaleur en forme de nid d'abeille, recouvert d'un dessicant qui adsorbe l'humidité. Le moteur a une puissance d'une trentaine de watts. La comparaison entre ces trois auxiliaires ne vaut qu'en regard du cahier des

charges d'une application donnée. Malgré cela, les critères qui seront décisifs peuvent être répertoriés : efficacité de l'humidification, pertes de charge, pression maximale opératoire, consommation électrique, durée de vie/robustesse, coût, maintenance, encombrement, fuites internes et externes. A défaut d'être exhaustive, cette liste est une courte illustration de ce qui est actuellement disponible sur le marché (Figure 3.5).



(a) **(b)** **(c)**

FIGURE 3.5 : TECHNOLOGIES D'HUMIDIFICATEURS PASSIFS (A) HUMIDIFICATEUR PLANAIRE A MEMBRANE [DPO16] (B) TUBULAIRE A MEMBRANE [PER16] (C) ROUE ENTHALPIQUE [HUM16]

Dans le cas des bancs d'essais, deux procédés peuvent être employés pour avoir la plus grande maîtrise possible de l'humidification : le bullage ou l'injection de vapeur. Le premier consiste à faire circuler les gaz réactifs dans une réserve d'eau déminéralisée dont la température est contrôlée ; en sortie un gaz saturé à une température de rosée donnée est obtenu. La méthode est simple mais présente l'inconvénient de faibles dynamiques de contrôle. Pour pallier cela, il est possible d'installer deux lignes de gaz : une ligne de dilution avec du gaz sec et une ligne de gaz vecteur qui sortira saturé du bulleur. De cette manière l'humidité, mesurée en aval, sera régulée par une gestion de la proportion de chaque gaz dans le mélange final. Autre amélioration possible apportée par cette configuration : le bulleur pourra travailler à température et pression fixes et un débit moins important y circulera. A contrario, le second procédé, à savoir le générateur de vapeur, offre un temps de réponse rapide mais un contrôle du système plus complexe à mettre en place. Il présente cependant l'inconvénient de fonctionner en boucle ouverte. A capacité équivalente, les deux dispositifs se situent dans la même gamme de prix, mais le bulleur qui sera dimensionné selon les conditions opératoires de l'application nécessitera une phase d'étude préliminaire.

Nous avons opté pour la seconde solution pour nos bancs d'essais : l'humidification précise des gaz est assurée par deux systèmes CEM (Contrôle de l'Evaporation et du Mélange) de Bronkhorst High-Tech [Bro16].

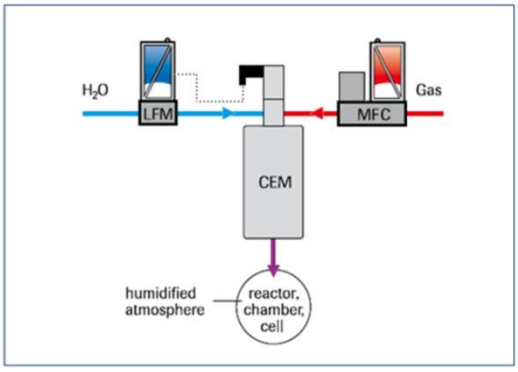


FIGURE 3.6 : SCHEMA DE PRINCIPE DU SYSTEME CEM [BRO16]

Le système est constitué d'un débitmètre liquide (Liquid Flow Meter), d'un régulateur de débit de gaz massique (Mass Flow Controller) et d'un CEM (Controlled Evaporator Mixer) composé d'une vanne 3 voies et d'une chambre de mélange du liquide et du gaz porteur régulée en température qui assure une évaporation totale (Figure 3.6). A savoir que la vanne de régulation de débit liquide est déportée sur le CEM. Sur notre banc, la régulation de débit de gaz était déjà en place, nous avons donc juste ajouté les CEM et les régulateurs de débit liquide ainsi que l'électronique de commande associée qui permet de régler la température de l'échangeur thermique.

TABLEAU 3.3 : SPECIFICATIONS DES DEUX SYSTEMES CEM MONTES SUR LE BANC

Ligne	**Modèle CEM**	**Modèle LIQUI-FLOW**	**Capacité maximale**		**Configuration**	
			Liquide	**Gaz**	**Liquide**	**Gaz**
H_2	W-102	L13	30 g/h	4 Nl/min	20 g/h	2,5 Nl/min
Air	W-202	L13	120 g/h	10 Nl/min	100 g/h	2,5 Nl/min

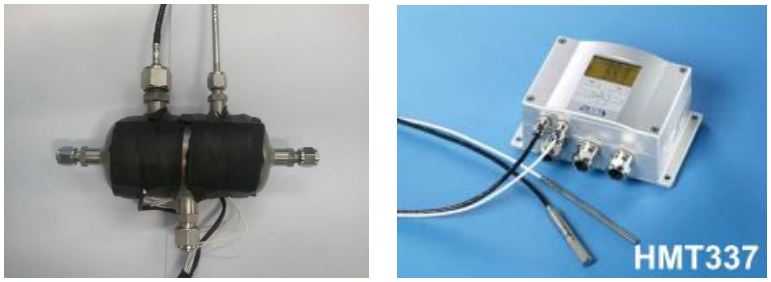
Les débitmètres liquides ont une précision de 1 % de la pleine échelle et une rangeabilité de 20 (5-100 %). Cette information n'est pas anodine puisque ces systèmes n'ont pas été dimensionnés spécifiquement pour les campagnes d'essais qui ont été effectuées au cours de cette thèse. En effet, comme expliqué par la suite, durant les courbes de polarisation, les débits de gaz sont adaptés en fonction du courant débité par la pile. Pour maintenir l'humidité constante, les masses d'eau sont à leur tour adaptées aux débits. La stœchiométrie minimale indique la densité de courant à partir de laquelle les débits sont maintenus constants. Au cours de nos essais, elle aura le plus souvent été imposée par la limite basse des régulateurs de débit liquide des CEM.

Afin d'écarter les risques de condensation en amont de la pile, les lignes entre les CEM et les entrées de gaz de la monocellule ont été tracées thermiquement à l'aide de cordons chauffants en silicone (85 W par ligne) puis calorifugées grâce à des mousses isolantes (visibles sur la Figure 3.8). Pour finaliser ces lignes, deux condenseurs (échangeurs à plaques avec circulation d'eau de ville) et deux purgeurs automatiques ont été introduits entres les sorties de la pile et les vannes et capteurs avals.

3.1.3.3 Mesure d'humidité

Comme évoqué précédemment, le CEM fonctionne en boucle ouverte : la masse d'eau nécessaire pour obtenir le pourcentage d'humidité relative souhaité est calculée en fonction du gaz, de son débit, de la pression et de la température de process, puis elle est entrée en consigne au régulateur de débit liquide. Nous avons pourtant souhaité vérifier l'humidité relative obtenue en entrée de pile, et pour ce faire nous avons investi dans un équipement de mesure d'humidité relative. Différentes technologies existent dans ce domaine : les hygromètres à condensation (ou miroir refroidi), les hygromètres résistifs, les hygromètres capacitifs à oxyde d'aluminium ou à polymère en couche mince. C'est à cette dernière catégorie qu'appartient l'élément sensible Humicap® développé par Vaisala et présent dans le HMT337 [Vai16a]. Cet instrument est particulièrement adapté aux systèmes piles à combustible (50 % < HR < 100 %) puisqu'il utilise une sonde chauffée à une température

supérieure à celle de l'environnement qui empêche la condensation sur le capteur. Ceci permet de travailler proche de la saturation. Une sonde de température additionnelle (Pt-100) placée à côté, mesure la température ambiante et, combinée à la valeur du point de rosée, donne accès à la valeur de l'humidité relative (Figure 3.7).



(a) **(b)**

FIGURE 3.7 : (A) CHAMBRE DE MESURE FABRIQUEE SUR MESURE POUR (B) LE TRANSMETTEUR D'HUMIDITE ET DE TEMPERATURE

Pour pouvoir mettre la mesure en ligne, nous avons dessiné et fait fabriquer une chambre de mesure accueillant les deux sondes (Figure 3.7). Celle-ci était chauffée et calorifugée puisque située sur la ligne tracée thermiquement. D'autant plus que pour conserver une bonne précision de mesure, il est crucial d'éliminer les fuites de température. Une fois le système d'humidification complètement validé, la chambre de mesure a été démontée du banc pour limiter les points froids potentiels en amont de la pile et des volumes de gaz inutiles pénalisant la dynamique fluidique du banc.

3.1.3.4 Calculs d'humidité

Le contrôle de notre système d'humidification CEM requiert la conversion de l'humidité relative en débit d'eau massique à injecter dans le flux de gaz sec. Rappelons que l'humidité relative (ou hygrométrie dans le cas du mélange air-vapeur d'eau) est le rapport entre la pression partielle de la vapeur d'eau et la pression de vapeur saturante à une température donnée. Or nous cherchons la teneur en eau (g/Nm^3) correspondante à notre humidité relative. Plusieurs corrélations donnent la pression de vapeur saturante d'une substance à une température donnée : loi d'Antoine, formule de Rankine, formule DIPPR (Design Institute for Physical Properties) entre autres. Des calculateurs permettant une conversion rapide entre les différentes grandeurs caractéristiques de l'humidité (point de rosée, pression de vapeur saturante, rapport de mélange, humidité absolue, enthalpie) pour différents gaz ont été développés notamment par Vaisala [Vai16b]. Nous avons utilisé celui de Bronkhorst spécifique aux CEM [Flu16].

3.1.3.5 Adaptation des débits

Afin de réaliser les diverses caractérisations décrites au chapitre 2 paragraphe 2.2 dans des conditions identiques de stœchiométrie sur un maximum de points, il est nécessaire d'adapter en permanence les débits de gaz entrants à la consommation et donc au courant demandé à la pile. Durant

les premières campagnes d'essais, cette adaptation des débits et des masses d'eau associées pour maintenir l'humidité constante a été réalisée manuellement sur chaque point des courbes de polarisation. Avec des durées de palier de 3 min, la solution s'est avérée rapidement très fastidieuse et peu reproductible. Un programme d'asservissement des débits au courant a donc été développé sous Matlab-Simulink et implanté dans un système de contrôle dSpace. La logique suivie était la suivante : il s'agissait d'asservir les débits de gaz au courant réel, puis en cascade d'asservir les masses d'eau aux débits de gaz mesurés. Cette opération a été réalisée par O. Rallières et T. Génevé.

3.1.3.6 Démarrage en N_2

Outre l'humidification des gaz, le fonctionnement en H_2/air nous a posé une autre difficulté que nous n'avions pas anticipée, à savoir le démarrage sous azote humidifié. En effet, les monocellules testées jusqu'alors au laboratoire en H_2/O_2 étaient démarrées à température ambiante sous gaz actifs et étaient chauffées simultanément à la rampe en courant. Or pour les monocellules qui ont été testées ici, le protocole est différent : la cellule est montée en température sous circulation d'azote humidifié grâce aux éléments chauffants, puis un basculement en gaz actif est effectué, et le démarrage est lancé lorsqu'une tension à vide correcte est atteinte.

Sur un banc entièrement neuf, une ligne dédiée d'azote avec ses propres régulations de débit et de pression serait créée, c'est-à-dire au final deux lignes d'azote distinctes puisqu'il y en existe déjà une pour l'inertage. Cela n'était pas simple sur notre banc, nous avons donc résolu le problème en réalisant le montage de la Figure 3.10. Le basculement azote/gaz actifs se fait manuellement grâce à un commutateur, et un passage sans à-coups est assuré en réglant la même pression de sortie (habituellement 5 barg) sur les trois détendeurs en entrée de banc. Comme expliqué précédemment, les vannes ne sont pas dimensionnées pour les débits de démarrage en azote, et par conséquent ce montage peut engendrer quelques difficultés supplémentaires.

3.1.3.7 Gestion thermique

La monocellule PEM est équipée d'éléments chauffants (2*100 W en silicone WATLOW) sur les deux plaques terminales. Quatre petits ventilateurs sont fixés sur le support sous la pile et assurent le refroidissement par air. Un thermocouple de type J est inséré dans la plaque en graphite de la cathode pour mesurer la température du cœur de pile et en permettre la régulation. La consigne de température est entrée sur un régulateur GEFRAN 1200 qui pilote alternativement les éléments chauffants ou les ventilateurs.

3.1.3.8 Mesures de pression

Les capteurs de pression étaient initialement placés en amont de la pile mais, toujours par volonté de réduire les sources de condensation, ils ont été déplacés en sortie de banc. Sur les premières campagnes d'essais, des capteurs de la marque Keller mesurant des pressions comprises entre 0 et 10 bars relatifs éteint utilisés. Quand cela a été possible, ils ont été remplacés par des transmetteurs de la marque Wilka, plus précis, dont l'étendue de mesure est de 0 à 6 bars absolus. Ces derniers sont mieux adaptés car la pression opératoire de la PAC ne dépasse pas les 5 bara. Par contre leur positionnement aval n'est pas idéal car pour les calculs d'humidité, il faut se baser sur la pression en

entrée de pile qui est plus élevée que celle mesurée en sortie à cause des pertes de charges occasionnées par le composant. La clef du problème est bien entendu d'avoir quatre capteurs, et d'utiliser les capteurs en entrée pour la régulation de l'humidité et ceux en sortie pour la régulation de pression.

3.1.3.9 Banc à l'issue de cette thèse : un banc polyvalent

Au final, le banc actuel est, comme nous le souhaitions, très flexible par rapport aux composants qui peuvent y être testés (Figure 3.8), et aux conditions opératoires dans lesquelles les tests sont menés. Des fonctionnements en H_2/O_2 ou en H_2/air, humidifié ou non, et avec une régulation de température par air pulsé ou par eau sont réalisables.

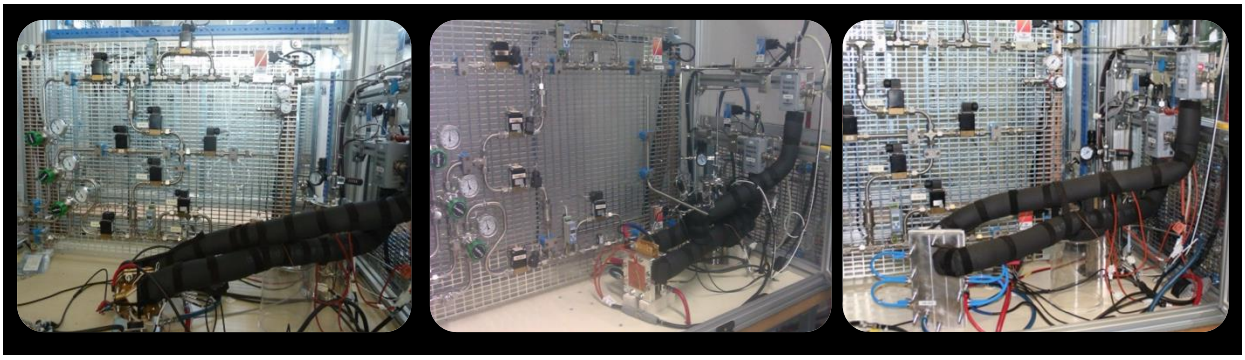


FIGURE 3.8 : TROIS MONOCELLULES DE SURFACES ACTIVES CROISSANTES (25 CM², 50 CM², 100 CM²) TESTEES SUR LE BANC

La Figure 3.10 illustre l'architecture fluidique actuelle du banc tandis que la Figure 3.9 montre l'évolution du banc par rapport à la Figure 3.4. On y observe de gauche à droite : le Diagnostack, la station de test, la tour de contrôle-commande et le système dSpace d'asservissement des débits.

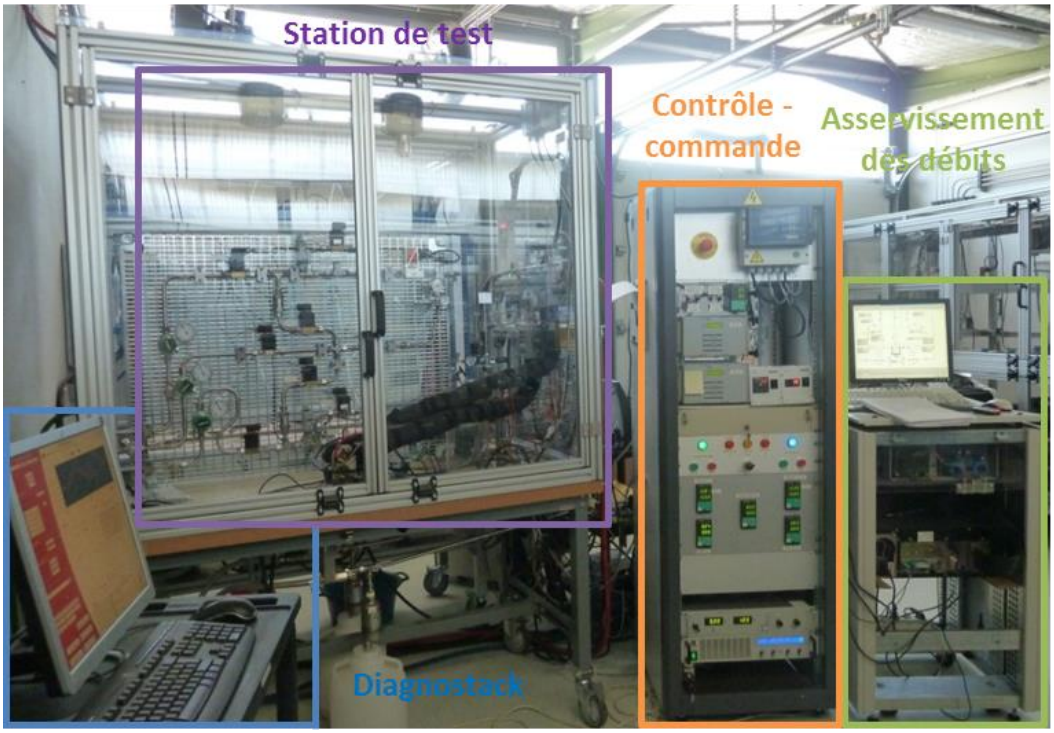


FIGURE 3.9 : BANC D'ESSAI ET DE CARACTERISATION POUR PILE A COMBUSTIBLE PEM DE FAIBLE PUISSANCE

3.1.3.10 Futures améliorations potentielles

Prioritairement, il faudrait mettre en place une stratégie de régulation des différentiels de pressions qui pour l'instant se fait manuellement. Le maintien de l'équilibre de pression de part et d'autre de la membrane est donc laissé au savoir-faire de l'opérateur et à sa connaissance de la réponse des régulations. On se fixe couramment un ΔP maximum de 400 mbar, mais plus les membranes utilisées seront fines plus la gestion des ΔP deviendra critique. La seconde modification prévue est d'ajouter une nouvelle ligne d'oxygène pour procéder à des essais d'enrichissement d'air en ajoutant un pourcentage variable d'oxygène dans l'air : ce sera un mode de fonctionnement supplémentaire possible.

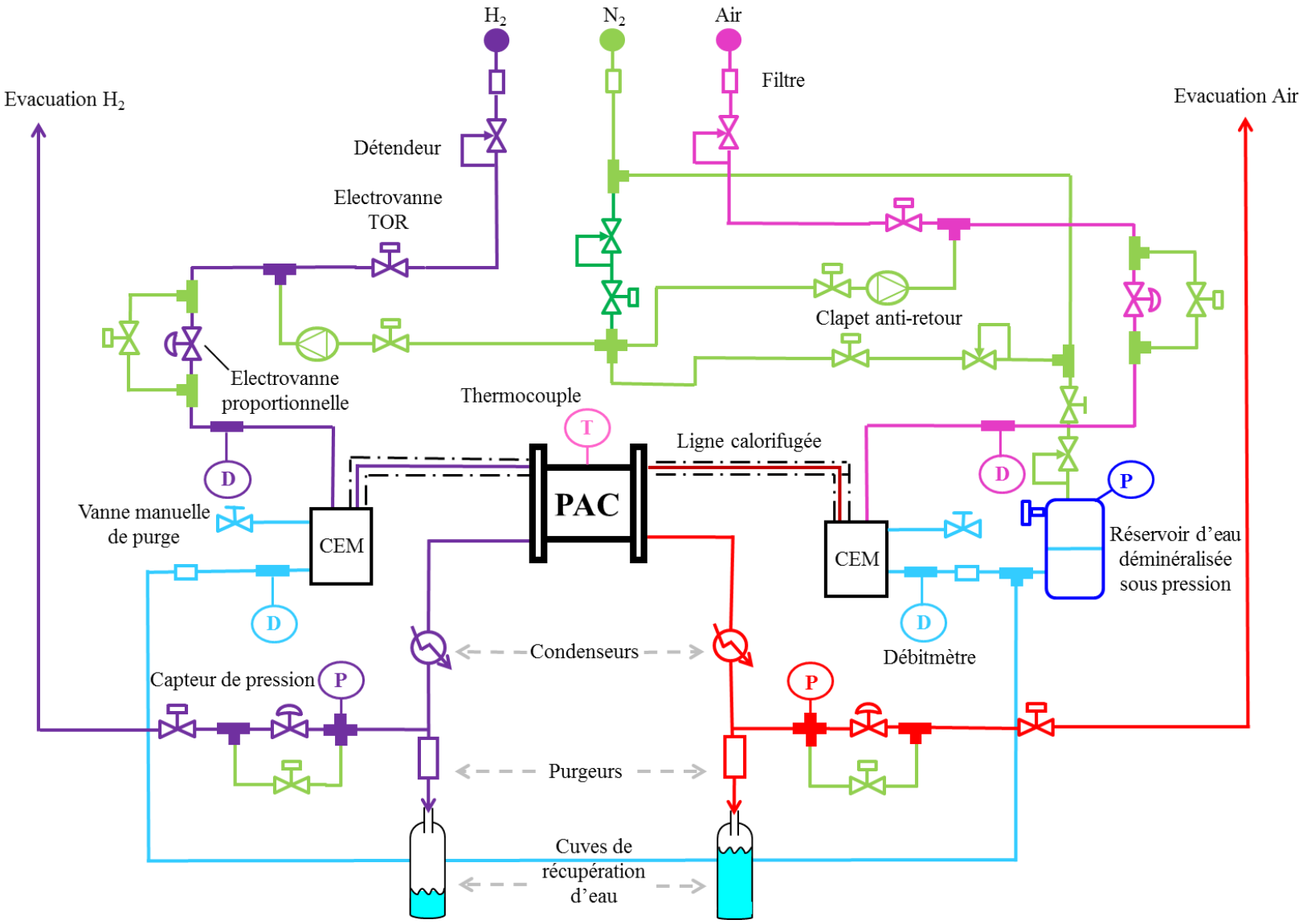


FIGURE 3.10 : SCHEMA DE PROCEDE DU BANC MONOCELLULE PAC

3.1.4 Conception et réalisation d'un banc électrolyseur

Le banc a été conçu de manière totalement symétrique entre le côté H_2 et le côté O_2 (Figure 3.12). Cette option est aussi un héritage du banc réversible qui était prévu initialement. Sa pression de fonctionnement maximale est de 10 barg. Son architecture et sa mise en œuvre s'avèrent beaucoup plus aisées que celles de son dual, mais les risques liés à la production simultanée d'hydrogène et d'oxygène en quantité stœchiométrique et sous pression exigent une attention accrue.

3.1.4.1 Partie fluidique

L'extraction des gaz produits est assurée par deux pompes et leurs variateurs de vitesse respectifs qui créent une circulation d'eau forcée côté anodique et cathodique. Néanmoins une circulation naturelle peut être mise en place en éliminant les éléments déprimogènes du circuit, grâce au phénomène de « bubble lift » ou « pump lift » qui résulte de la gravité. Dans la première version de ce banc, il a été décidé de fonctionner sans réinjection d'eau sous pression, ce qui nous permettait d'avoir un système plus simple et de s'épargner une pompe. Les deux séparateurs gaz-liquide ont été dimensionnés pour avoir une autonomie de 10 h en fonctionnement stack. Cependant dans ces calculs n'avait pas été prise en compte l'eau transférée par flux électro-osmotique de l'anode vers la cathode, à raison d'environ 4 molécules d'eau par H^+ [Mil07]. Il sera donc nécessaire d'ajouter une vanne d'équilibrage pour mettre en communication les deux circuits, en veillant à la placer à un point bas pour ne pas créer de mélange des deux gaz.

3.1.4.2 Gestion thermique

La température de l'électrolyseur peut être contrôlée de deux manières : soit en régulant la température de l'eau réactive, c'est-à-dire circulant à chaque électrode, soit en chauffant la cellule par un circuit d'eau dédié. Dans la première configuration, un bain thermostaté et deux échangeurs à plaque (visibles sur les Figure 3.11 et Figure 3.12) seront employés ; la circulation forcée contribue alors à l'homogénéisation de la température de la cellule. Dans la seconde on ajoutera un second bain thermostaté pour maintenir les deux boucles à température.

3.1.4.3 Conductivité de l'eau

Dans un premier temps, nous nous sommes fixés un seuil de 1 µS/cm pour la conductivité de l'eau déionisée, au-delà duquel l'eau du banc était renouvelée. N'ayant pas de mesure de résistivité en ligne, elle était contrôlée par des prélèvements réguliers. Cela ne semble pas avoir été suffisant et la dégradation prématurée de plusieurs monocellules nous a convaincus d'installer des résines échangeuses d'ions pour maintenir une conductivité inférieure à 0,1 µS/cm.

3.1.4.4 Mesure de la concentration d'H_2 dans l'O_2

La pureté des gaz produits est habituellement mesurée en sortie d'électrolyseur pour deux raisons : celle de l'O_2 est obligatoire à cause du risque d'explosion du mélange des deux gaz, et celle de l'H_2 pour vérifier sa qualité puisqu'il est le produit recherché. Nous nous sommes uniquement

concentrés sur la concentration d'H_2 dans l'O_2 produit qui est donnée par un capteur mesurant la thermo-conductivité du gaz analysé (l'hydrogène a une plus grande conductivité que l'oxygène). Après calibrage, ce capteur nécessite un débit minimal de 50 ml/min pour fournir des valeurs exactes. Lorsque l'électrolyseur produit suffisamment de gaz, une électrovanne s'ouvre pour alimenter le circuit de prélèvement visible sur la Figure 3.12. L'oxygène est d'abord détendu, puis séché en traversant un tube dessicant avant de traverser le capteur. Son débit est imposé par un régulateur de débit massique. L'inconvénient majeur de ce système reste que nous n'avons pas accès à cette information lorsque nous en avons le plus besoin, c'est-à-dire à basses densités de courant, là où la perméation des gaz est la plus importante.

La Figure 3.11 expose le banc tel qu'il est actuellement, avec de gauche à droite : la tour de contrôle-commande, la station de test et le Diagnostack.



FIGURE 3.11 : BANC DE TEST ET DE CARACTERISATION D'ELECTROLYSEUR PEM JUSQU'A 2 KW

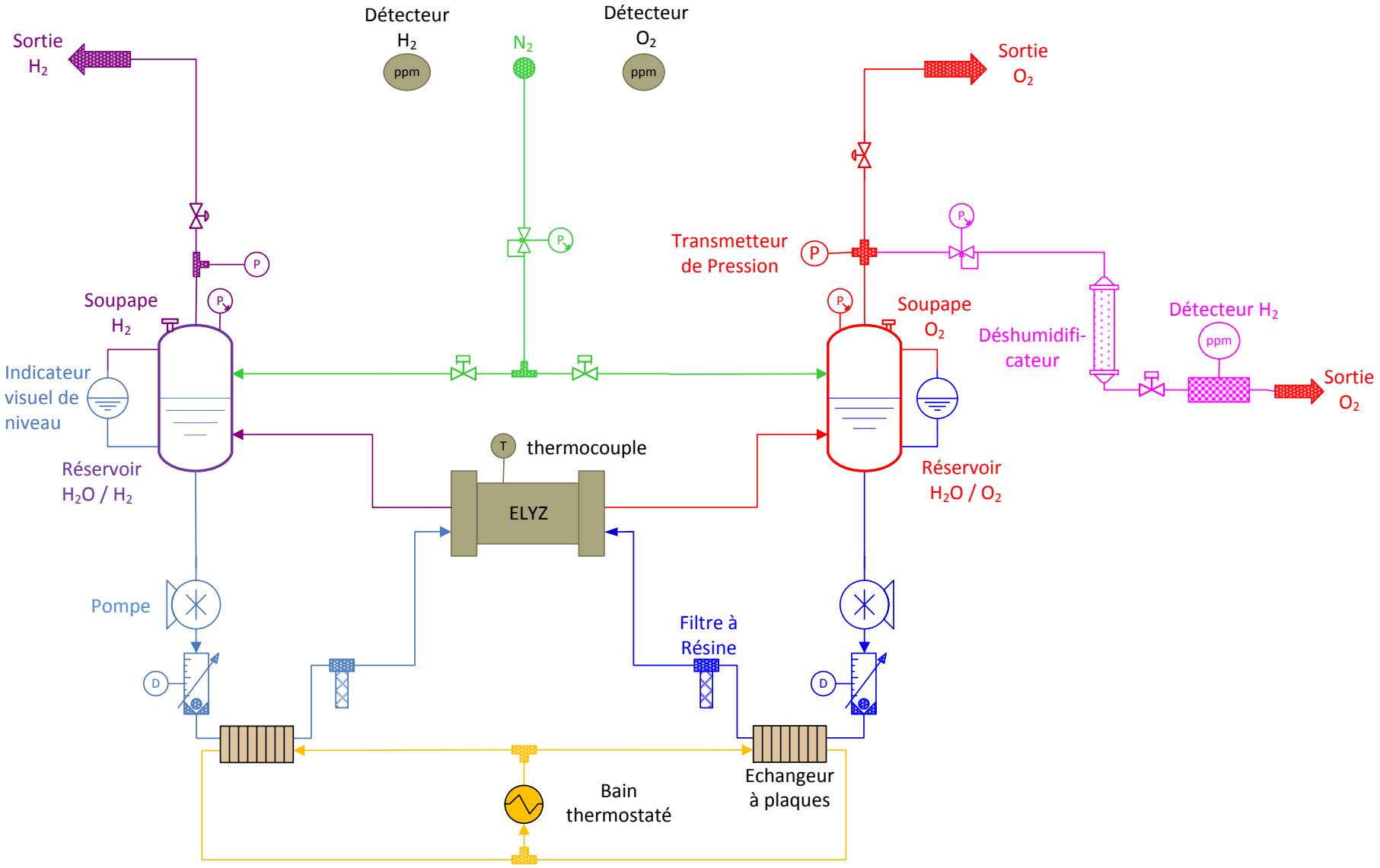


FIGURE 3.12 : SCHEMA DE PRINCIPE DU BANC ELECTROLYSE

3.2 Expérimentations réalisées sur monocellule PAC 50 cm^2

Les systèmes piles à combustible sont des ensembles complexes où les paramètres physiques mis en jeu sont fortement couplés ; notamment la température de pile, les débits, pressions et taux d'humidification des gaz réactifs. Le but de cette étude est d'évaluer et de comprendre l'impact de ces différents facteurs sur les performances de la pile afin de pouvoir par la suite, via la modélisation, prédire son comportement, idéalement quelles que soient les conditions choisies. On pourra ainsi déterminer la meilleure combinaison de ces conditions opératoires pour cette PAC (c'est-à-dire un type de MEA dans une cellule donnée).

Deux séries d'essais ont été menées à bien sur cette cellule, avec des MEA différentes mais toutes issues du même batch. Une première campagne avec 16 courbes de polarisations et des spectroscopies d'impédance rapides (HF) dans des conditions opératoires différentes, désignée par la suite comme PEX16. Une seconde campagne ciblée sur 4 points du plan d'expérience mais avec des spectroscopies d'impédance longues (HF-BF), désignée par la suite comme PEX4.

3.2.1 Cahier des charges et plan factoriel complet associé

Comme présenté au chapitre 2 paragraphe 2.3.3, nous avons donc appliqué la méthodologie PEX et il a été choisi d'exécuter un plan factoriel complet à deux niveaux c'est-à-dire $2^{\text{nombre de facteurs}} = 2^4 = 16$ essais. Le Tableau 3.4 explicite les plages de variations des paramètres opératoires considérés. Pour désigner les conditions opératoires dans lesquelles une courbe aura été tracée, on utilisera la notation : $T/P/HR_{air}/\lambda_{air}$.

TABLEAU 3.4 : VALEURS PHYSIQUES DES 4 VARIABLES

	T (°C)	**P (bara)**	**HR_{air} (%)**	**λ_{air}**
Min (-1)	60	1.5	70	1,5
Max (+1)	75	4	90	2,25

L'humidité relative de l'H_2 et sa stœchiométrie ont été maintenues constantes pendant tous les essais. Leurs valeurs étaient fixées respectivement à 100 % et 2. Afin de se placer dans les conditions les plus favorables, les courbes de polarisation sont tracées en courant décroissant car la membrane y est plus hydratée et donc sa résistance électrique plus faible.

De plus, pour progresser dans notre compréhension des phénomènes intervenant à l'OCV, deux séries d'essais additionnels ex situ ont été effectuées dans les conditions du PEX4 : des SIE à l'OCV et des voltammétries cycliques. Enfin, deux courbes de polarisation dans des conditions opératoires différentes du PEX16 ont été tracées pour constituer un jeu de données de validation du modèle.

3.2.2 Protocole d'essais

Tous les tests ont été réalisés avec de l'hydrogène 6.0 (pureté en pourcentage volumique ≥ 99,9999) et de l'air synthétique 5.5. Les démarrages et les arrêts de banc et pile font l'objet de

procédures précises qui sont le fruit de l'expérience et des connaissances accumulées tout au long des nombreuses séries d'essais menées sur cette monocellule. Il faut compter environ 1 h pour chacune de ces phases.

3.2.2.1 Rodage

Les AME neuves nécessitent une période de rodage (conditioning ou break-in) pour être activées et atteindre leurs performances maximales. Nous en avons éprouvées pas moins de 7 pour parvenir aux résultats qui seront présentés. Ils existent des techniques de rodage variées : en ligne ou hors ligne, en potientostatique ou galvanostatique. Aucun protocole générique n'a pour le moment été arrêté par la communauté des PEMFC. Dans notre étude, les recommandations du fabricant d'AME ont été suivies pour fixer les conditions opératoires adéquates de rodage. La cellule fonctionne à 0,5 A/cm² entre 8 et 12 h. Le gain en tension le plus important advient durant les trois premières heures, puis la tension se stabilise progressivement. Un monitorage de la résistance électrique ne montre aucune évolution de celle-ci au cours du processus (Figure 3.13).

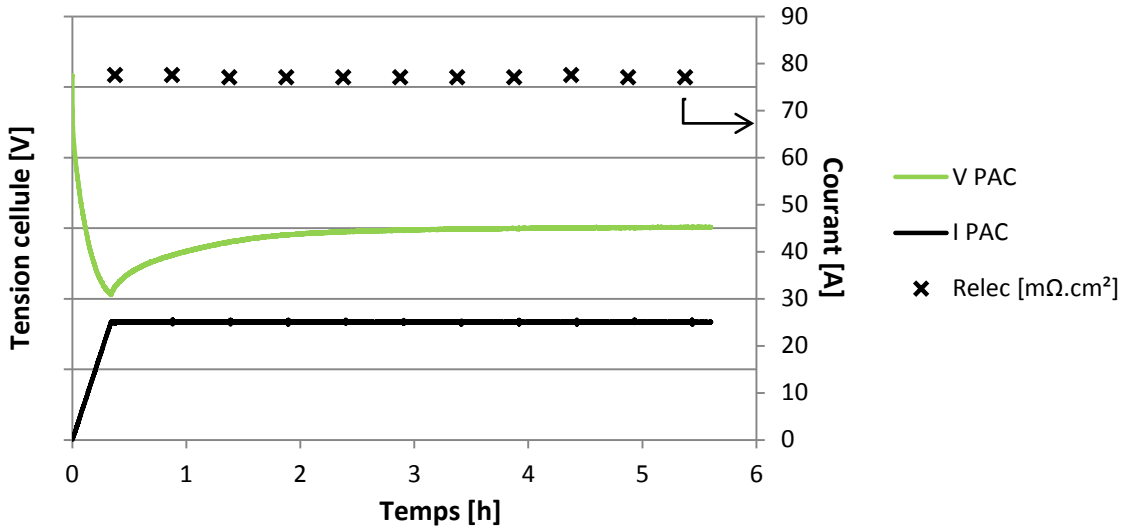


FIGURE 3.13 : PREMIERE JOURNEE DE RODAGE DE LA MEA7

3.2.2.2 Première campagne – PEX16

Dans un premier temps, une rampe croissante de 0 à 50 A en 40 min est imposée, puis la cellule est stabilisée à 50 A pendant 10 min. Le courant est ensuite diminué par pas de 5 A. Chaque palier dure 2 min et à 1 min 30 la spectroscopie d'impédance HF-MF (35 kHz – 1 kHz) est réalisée pour obtenir la résistance électrique. Le point rouge indique le moment de relevé de la tension. La durée totale d'un essai est donc de 80 min. Les débits de gaz sont ajustés au courant demandé à la PAC jusqu'à la stœchiométrie minimale qui varie de 0,2 A/cm^2 à 1 A/cm^2 selon les courbes (ce point sera étudié au 3.2.4.3).

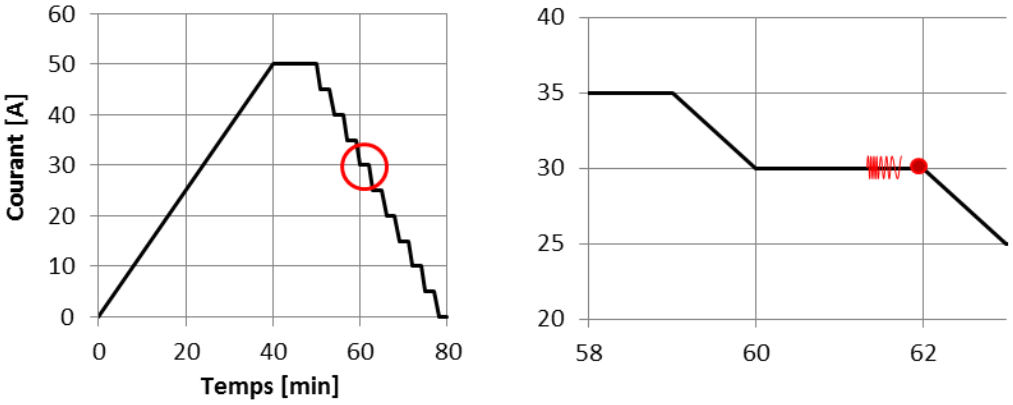


FIGURE 3.14 : COURANT D'EXCITATION POUR LE TRACE DES COURBES DE POLARISATION ET DES SIE CIBLEES - CAMPAGNE 1

3.2.2.3 Seconde campagne – PEX4

Lors de la seconde campagne, nous avons privilégié des protocoles plus longs sur un nombre restreint de courbes pour avoir accès aux paramètres dynamiques de la PAC via des spectroscopies d'impédance plus large en fréquence : 15 kHz – 100 mHz. Dans un premier temps, on augmente le courant par une rampe de 0 à 25 A en 20 min, puis on règle les conditions opératoires correspondantes à la courbe de polarisation en laissant la pile à 25 A pendant 10 min. On impose de nouveau une rampe de 20 min pour atteindre 50 A, on reste sur ce point 10 min puis on débute la courbe de polarisation en escalier. Le courant est diminué par pas de 5 A jusqu'à 5 A, puis par pas de 1 A jusqu'à 0 A. Chaque palier dure 9 min avec 2 min de stabilisation, 6 min de SIE (avec une amplitude de 1 A crête à crête), et 1 min de stabilisation au bout de laquelle on relève la valeur de la tension (point rouge sur la Figure 3.15). La durée totale d'un tracé est donc de 209 min. Les débits de gaz sont adaptés identiquement à la première campagne.

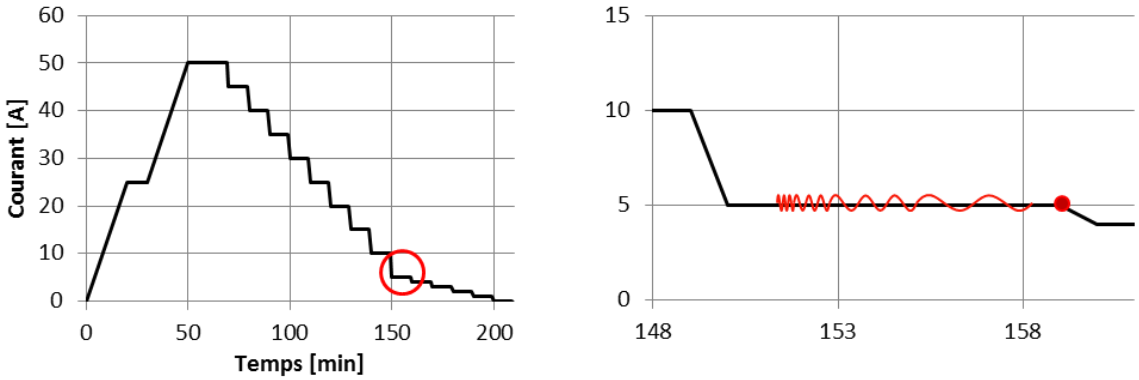
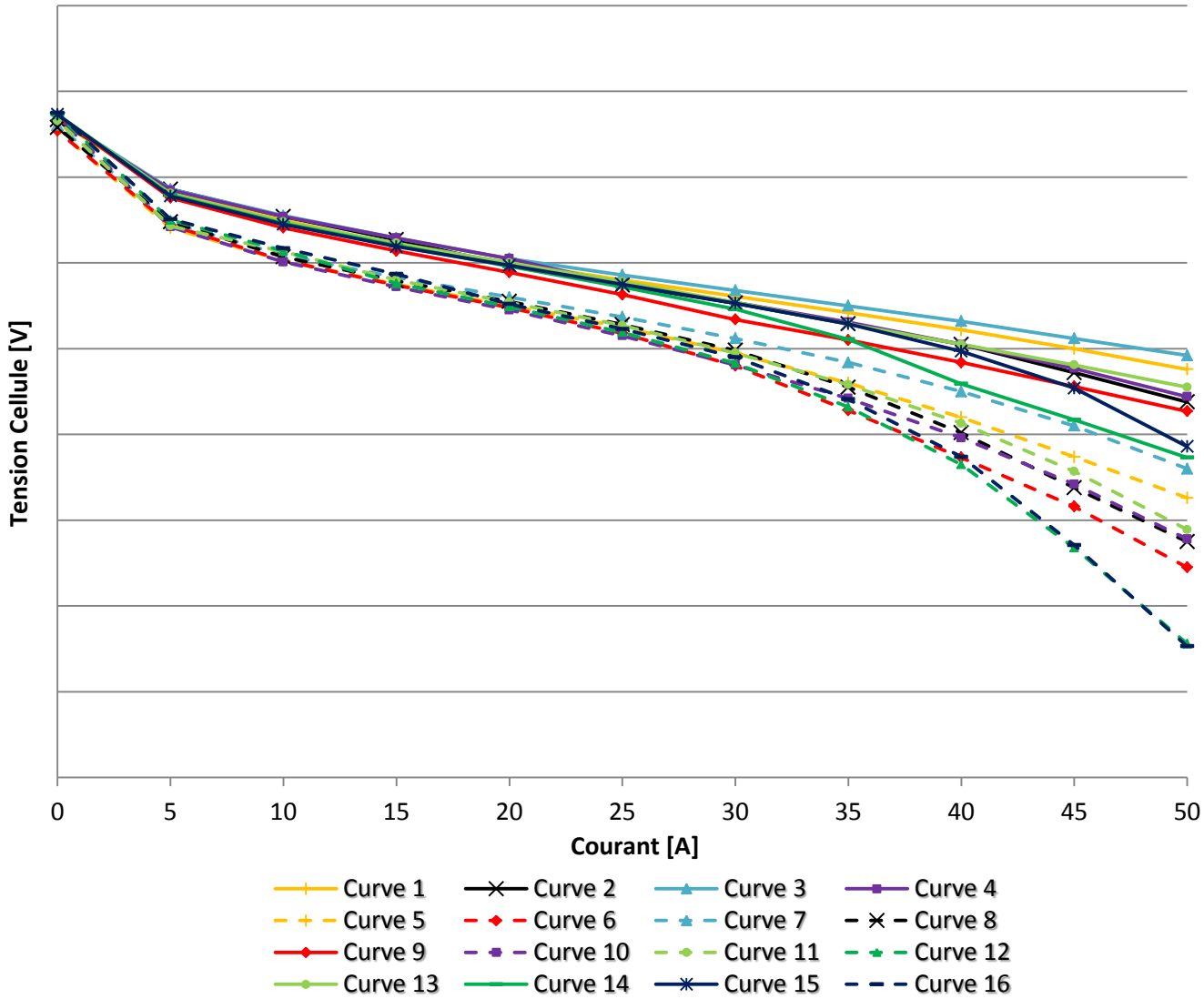


FIGURE 3.15 : COURANT D'EXCITATION POUR LE TRACE DES COURBES DE POLARISATION ET DES SIE - CAMPAGNE 2

3.2.3 Résultats des campagnes successives

3.2.3.1 Première campagne – PEX16

La Figure 3.16 montre un effet positif notable de la pression sur les performances de la pile : les courbes à 4 bara sont en trait plein tandis que celles à 1,5 bara sont en pointillés. La courbe donnant les meilleures performances est sans surprise à haute température (75 °C) et haute pression (4 bara). Quel que soit le couple (T, P), les meilleurs résultats sont obtenus pour HR_{air} = 70 % et λ_{air} = 2,25. Si l'on s'intéresse à la résistance électrique en revanche, l'effet de la température est prépondérant (Figure 3.17).



Test n°	T(°C)	P(bara)	HR_{air} (%)	λ_{air}
1	75	4	90	2,25
2	75	4	90	1,5
3	75	4	70	2,25
4	75	4	70	1,5
5	75	1,5	90	2,25
6	75	1,5	90	1,5
7	75	1,5	70	2,25
8	75	1,5	70	1,5
9	60	4	90	2,25
10	60	1,5	90	2,25
11	60	1,5	70	2,25
12	60	1,5	90	1,5
13	60	4	70	2,25
14	60	4	90	1,5
15	60	4	70	1,5
16	60	1,5	70	1,5

FIGURE 3.16 : LES 16 COURBES DE POLARISATION DU PLAN D'EXPERIENCE (PEX16)

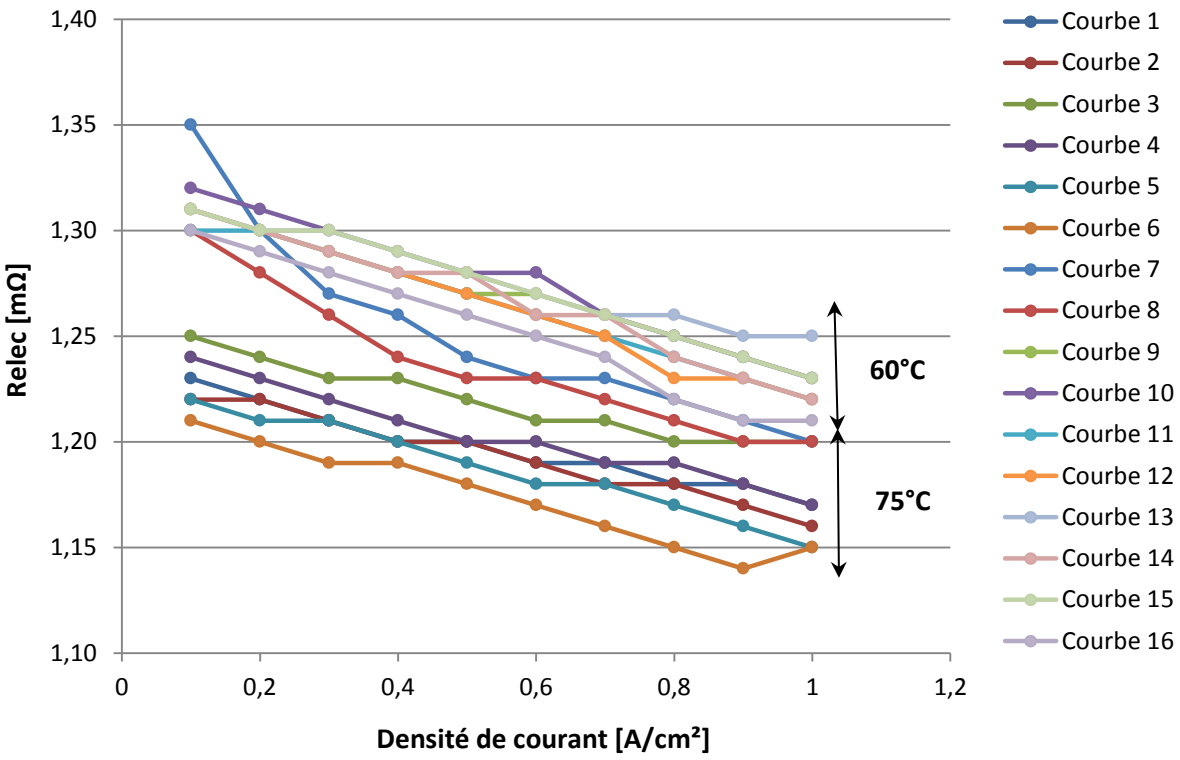


FIGURE 3.17 : RESISTANCES ELECTRIQUES MESUREES AU COURS DES 16 COURBES DE POLARISATION

3.2.3.2 Seconde campagne – PEX4

La seconde campagne a été consacrée à 4 courbes : nous avons sélectionné le couple HR_{air} = 70 % et λ_{air} = 2,25 comme paramètres constants d'après les résultats de la première campagne, et exploré les quatre combinaisons possibles pour T et P.

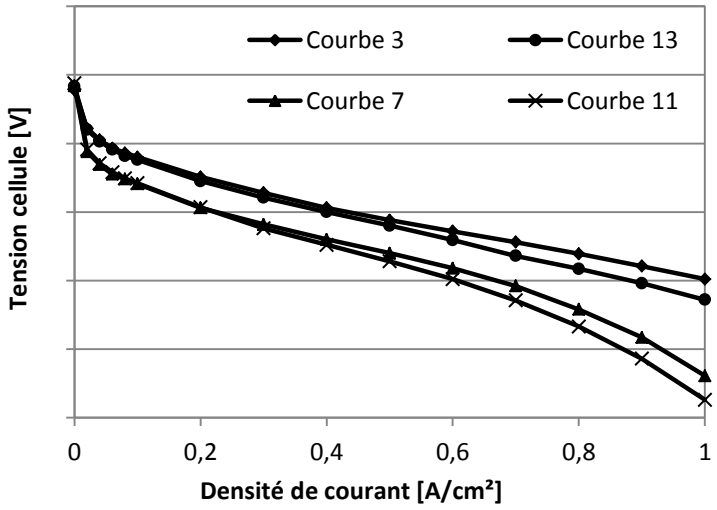


FIGURE 3.18 : LES 4 COURBES DE POLARISATION ETUDIEES LORS DE LA CAMPAGNE 2

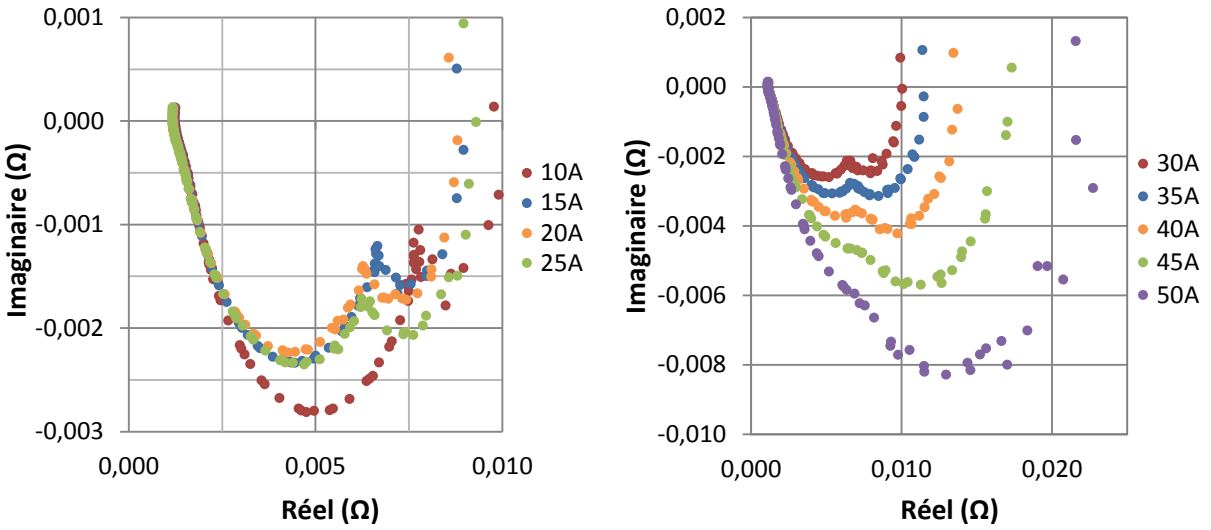


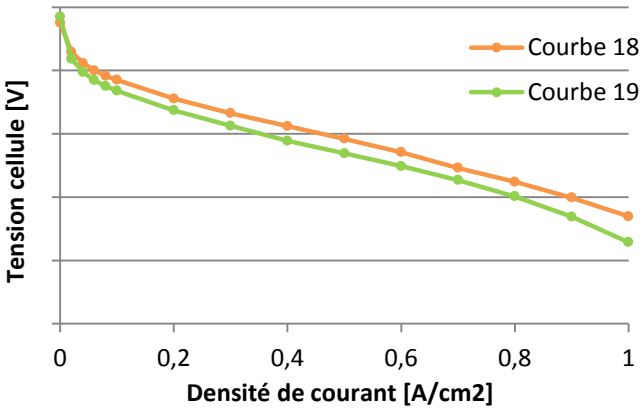
FIGURE 3.19 : JEU DE SPECTRES D'IMPEDANCE TRACE SUR LA COURBE 7

La Figure 3.18 présente les quatre courbes de polarisation, la Figure 3.19 montre les 9 spectres d'impédance tracés le long de la courbe 7. Dès 5 A apparaît un second demi-cercle, généralement caractéristique des phénomènes diffusifs, qui s'ajoute au premier, typique des phénomènes d'activation. A fort courant, c'est ce second demi-cercle qui devient prépondérant.

3.2.3.3 Troisième campagne – essais complémentaires

3.2.3.3.1 Courbes de validation

Pour valider le modèle QS et évaluer son caractère prédictif, deux courbes supplémentaires ont été tracées (Figure 3.33). Les conditions opératoires de la courbe 18 appartiennent au domaine expérimental du PEX16, celles de la courbe 19 sont en dehors de celui-ci, excepté pour la pression dont la plage de variation est limitée par les spécifications du banc d'essai. Le protocole est identique à celui du PEX16 (3.2.2.2).

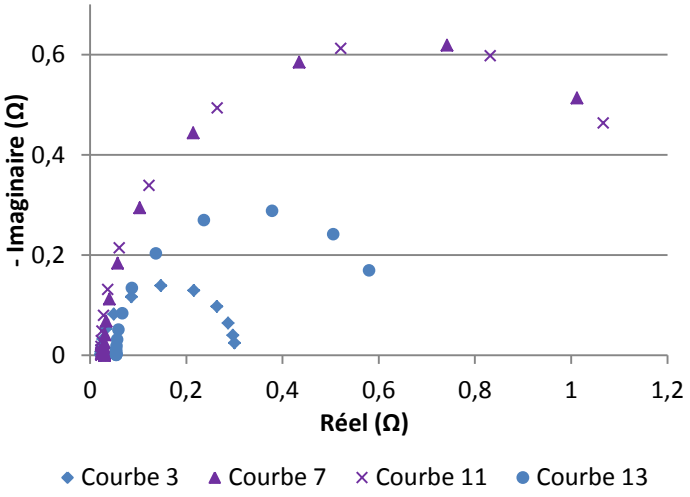


Test n°	T (°C)	P (bara)	HR_{air} (%)	λ_{air}
18	71,3	3,4	85	2,1
19	78,8	2,1	65	2,44

FIGURE 3.20 : COURBES DE VALIDATION POUR LE PEX16

3.2.3.3.2 SIE à l'OCV – PEX4

Pour ces essais exploratoires (SIE à l'OCV et VC), nous avons utilisé le potentio-galvanostat Autolab. En effet, celui-ci est plus adapté que le Diagnostack aux faibles courants : sa gamme de courant est comprise entre -2 A et +2 A et il dispose de différents calibres permettant des mesures plus précises. Il possède également la fonction de SIE à l'OCV qui nécessite un fonctionnement potentiostatique et la réversibilité en courant. La réalisation de ces mesures a été compliquée car l'OCV était difficile à stabiliser. Les SIE ont été effectuées sur une plage de fréquence de 2 kHz - 0,01 Hz avec une amplitude de perturbation de 5 mV. La Figure 3.21 présente les tracés obtenus dans les quatre conditions opératoires.



Test n°	T (°C)	P (bara)	OCV (V)
3	75	4	0,974
7	75	1,5	0,966
11	60	1,5	0,966
13	60	4	0,980

FIGURE 3.21 : SPECTRES D'IMPEDANCE A L'OCV DES COURBES DU PEX4

Les conditions opératoires de la courbe 3 (température et pression les plus hautes) sont celles qui aboutissent à l'arc de cercle le plus réduit. L'arc de cercle intermédiaire correspond à la seconde courbe à 4 bara (courbe 13). Enfin les deux tracés violets, très proches, présentant les diamètres les plus importants, correspondent aux courbes à basse pression (1,5 bara).

Le rayon de ces arcs donne en théorie accès à la résistance d'activation (R_{act}), et permet d'en déduire directement le courant d'échange j_0 (chapitre 4 paragraphe 4.4.1). A cette fin, la mesure du rayon a été approximée à la valeur de la partie imaginaire du point ayant la partie imaginaire minimale.

3.2.3.3.3 Voltammétries cycliques – PEX4

Durant les VC, la PAC était alimentée en H_2 et N_2 humidifiés, à l'anode et à la cathode respectivement. Afin de se placer dans les conditions opératoires les plus proches possibles des conditions de fonctionnement, l'humidité relative de l'H_2 et sa stœchiométrie sont les mêmes que pour les courbes de polarisation (100 % et 2), et l'humidité relative et la stœchiométrie de l'air sont fixées à 70 % et 2,25 qui sont les valeurs figées pour les 4 courbes du PEX4. La tension est balayée entre 0,06 V et 0,85 V à une vitesse de 4 mV/s. Pour vérifier la stabilité des mesures, 3 cycles sont enregistrés dans chaque condition. Les tracés se superposent excepté dans les conditions (75 °C, 4 bara) où les voltamogrammes se décalent légèrement vers le haut à chaque cycle. Le courant de

cross-over d'H_2 équivalent est estimé à partir de la moyenne des plateaux aller et retour qui se situent entre 0,3 V et 0,5 V, et qui sont ici presque confondus (Figure 3.22).

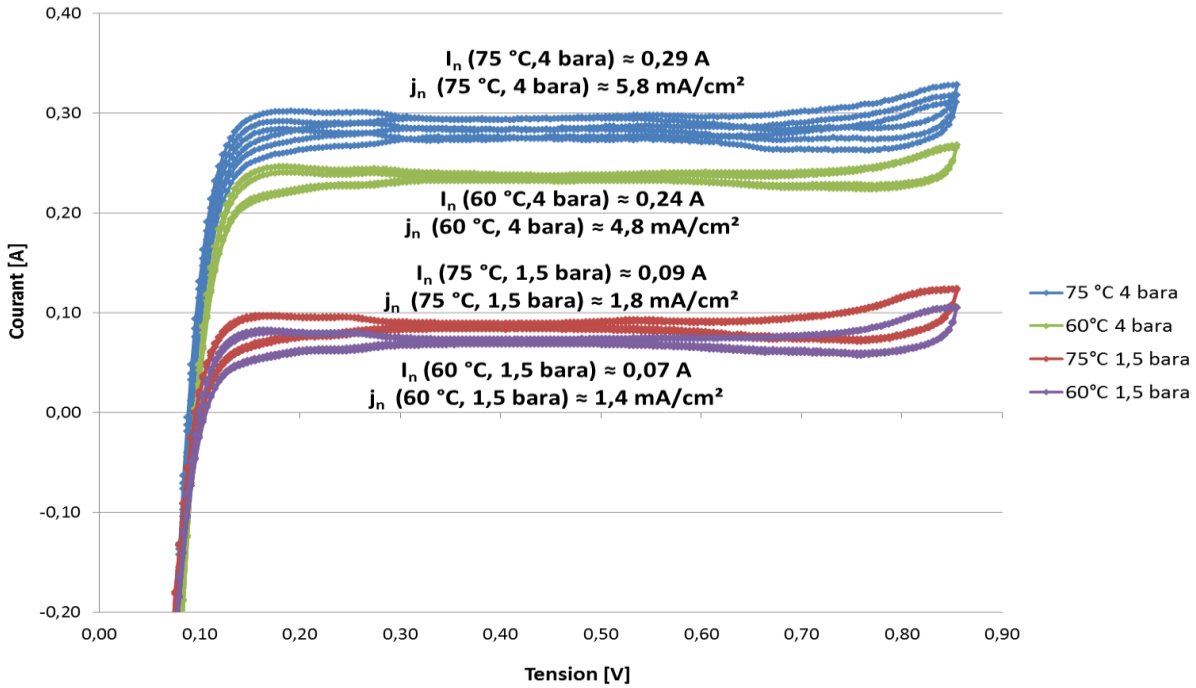


FIGURE 3.22 : VOLTAMMOGRAMMES OBTENUS DANS LES CONDITIONS DU PEX4

3.2.4 Stabilité, répétabilité et reproductibilité

Une grande maîtrise des conditions opératoires est essentielle pour assurer la répétitivité des mesures lors des caractérisations, c'est ce qui rend les bancs d'essais pour les piles à combustible aussi complexes. Au cours des multiples essais accomplis, nous avons constamment cherché à vérifier que d'une part, le composant était stable, et d'autre part, que nous étions capables de reproduire nos mesures. Dans cette démarche, toutes les journées d'essais ont débuté par une courbe dite « de référence » correspondant au point (0,0,0,0) en variables normalisées du plan d'expérience, soit en valeurs physiques : T = 67,5 °C, P = 2,75 bara, HR_{air} = 80 % et λ_{air} = 1,875.

3.2.4.1 Courbes de référence

Les Figure 3.23 et Figure 3.24 représentent les courbes de référence pour les deux campagnes. Ce suivi nous aura amenés à interrompre les campagnes au jour 7 pour la première et au jour 5 pour la seconde.

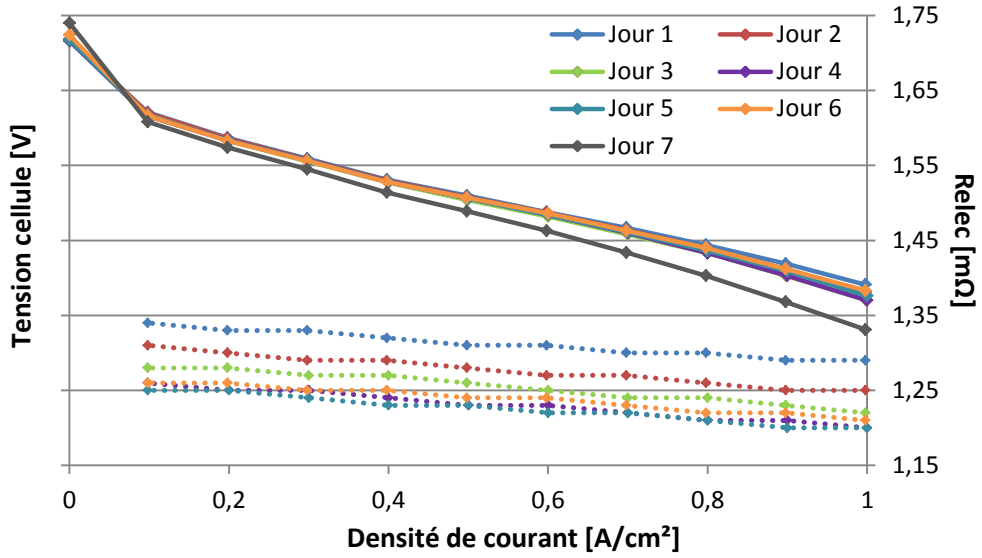


FIGURE 3.23 : EVOLUTION DE LA COURBE DE POLARISATION DE REFERENCE AU COURS DE LA CAMPAGNE 1

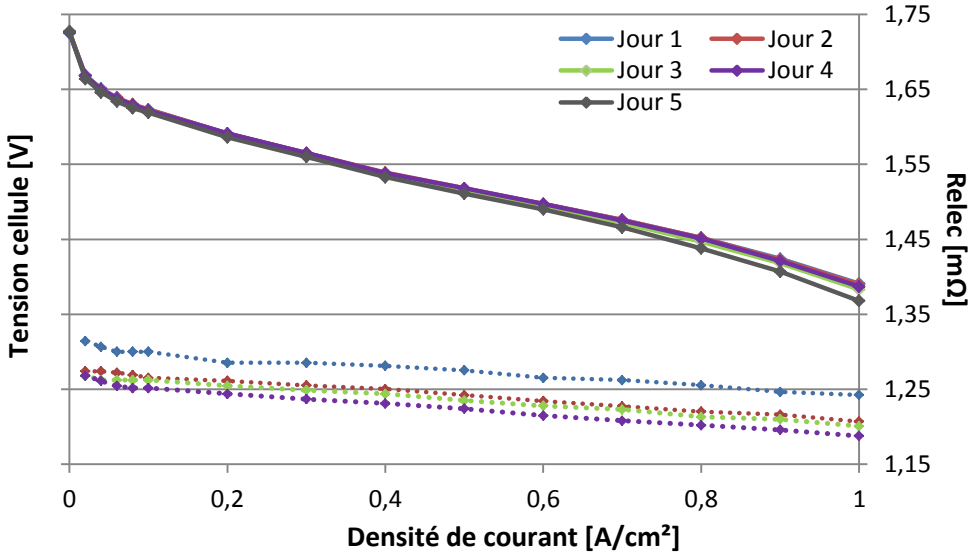


FIGURE 3.24 : EVOLUTION DE LA COURBE DE POLARISATION DE REFERENCE AU COURS DE LA CAMPAGNE 2

Etonnamment, la résistance électrique qui n'évolue pas pendant les 12 h de rodage, dans les deux cas, diminue successivement les deux trois premiers jours pour se stabiliser à partir du quatrième. Les phénomènes sous-jacents au rodage ne sont pas clairement identifiés : ils peuvent intervenir au niveau du catalyseur, de la membrane ou bien de l'interface entre les deux [Yua11]. On peut donc ici émettre l'hypothèse que la procédure que nous appliquons ne suffit pas à rendre la membrane totalement opérationnelle et que ses propriétés évoluent encore pendant les premiers jours d'essais.

3.2.4.2 Courbes répétées

En plus de la courbe de référence tracée chaque jour, deux courbes ont été réalisées en double lors de la première campagne (MEA5) : la courbe 8 (75/1,5/70/1,5) le jour 1 et le jour 3, et la courbe 16 (60/1,5/70/1,5) le jour 4 et le jour 6. Pour varier au maximum les conditions, ces deux courbes ont été tracées les premières fois en début de journée et les secondes fois en fin de journée. Si l'on analyse ces quatre courbes et les six de référence, on obtient les résultats suivants :

TABLEAU 3.5 : ECARTS-TYPES SUR LES COURBES REPETEES DE LA PREMIERE CAMPAGNE

	Ecart-type (mV)	
j (A/cm²)	**Moyen**	**Maximal**
0,5	2,2	5,0
1	6,1	12,0
Sur les 11 points de la courbe	3,6	13,5

Nous avons donc une bonne répétabilité de nos mesures, avec des écarts plus importants entre 0,6 et 1 A/cm², c'est-à-dire dans la zone de la courbe de polarisation où les phénomènes diffusifs deviennent significatifs ; les écarts à bas courant sont très faibles.

Enfin, lors de la troisième campagne d'essais avec la MEA8, la courbe 3 a été tracée 5 fois, 5 jours différents. Les écarts-types à 1 A/cm² et 0,5 A/cm² sont 5 mV et 1 mV respectivement, ils sont donc très faibles. Cependant, la courbe 3 correspond aux conditions opératoires donnant les meilleures performances dans le PEX16 (Figure 3.16), et donc dans lesquelles les phénomènes diffusifs sont restreints. Cela explique cette très bonne répétabilité.

3.2.4.3 Influence de la stœchiométrie minimale

Comme déjà évoqué, les caractéristiques des systèmes d'humidification n'ont pas permis de fixer une stœchiométrie minimale à 0,2 A/cm² pour toutes les courbes de polarisation. Or nous avons constaté sur la courbe de référence que, si les débits étaient maintenus à leurs valeurs de départs (débits correspondants à un courant de 50 A), les performances de la PAC étaient légèrement supérieures. Sur la Figure 3.25 sont comparées les courbes de référence des quatre premiers jours de la campagne 2, tracées avec uns stœchiométrie minimale de 0,4 A/cm², et une courbe de référence tracée le 5ème jour avec une stœchiométrie minimale à 1 A/cm². Entre 45 A et 20 A inclus, en moyenne, la tension pour cette dernière courbe est supérieure de 10 mV.

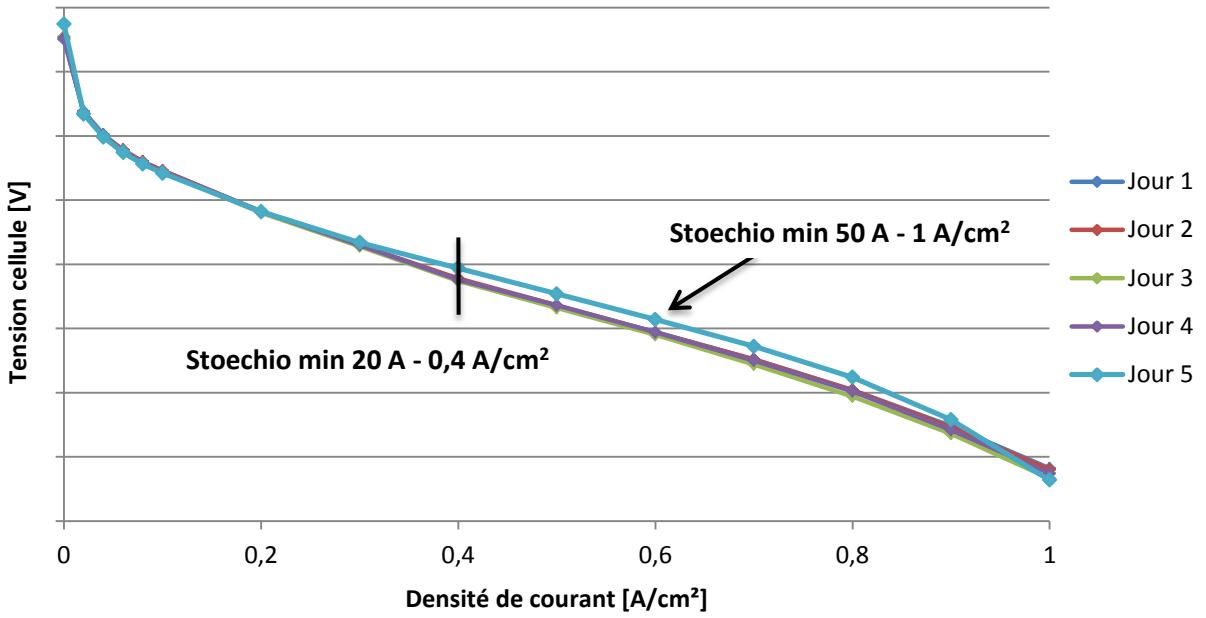


FIGURE 3.25 : INFLUENCE DE LA STŒCHIOMETRIE MINIMALE SUR LA COURBE DE REFERENCE

Le Tableau 3.6 liste les stœchiométries minimales appliquées pour les 19 courbes de polarisation. Pour 14 d'entre elles, la valeur est inférieure ou égale à 0,5 A/cm², et une courbe seulement est entièrement tracée à débits fixes (courbe 15). L'impact des écarts entre les stœchiométries minimales devrait donc être limité sur les mesures qui ont été réalisées.

TABLEAU 3.6 : STŒCHIOMETRIES MINIMALES POUR LES COURBES DE POLARISATION

N° courbe	Stœchiométrie minimale (A/cm²)	N° courbe	Stœchiométrie minimale (A/cm²)	N° courbe	Stœchiométrie minimale (A/cm²)
1	0,3	**8**	0,2	**15**	1
2	0,4	**9**	0,6	**16**	0,4
3	0,4	**10**	0,2	**17**	0,4
4	0,5	**11**	0,3	**18**	0,7
5	0,2	**12**	0,3	**19**	0,4
6	0,2	**13**	0,7		
7	0,2	**14**	0,8		

3.2.4.4 Disparité entre les MEA

Ce type de MEA a une disparité de ± 10 mV à 0,5 A/cm² et de ± 20 mV à 1 A/cm² si l'on reste dans des conditions opératoires où les pertes par diffusion ne sont pas importantes. Un certain nombre de courbes ont été tracées sur 2 voire 3 MEA différentes comme listé dans le Tableau 3.7.

TABLEAU 3.7 : COURBES DE POLARISATION TRACEES SUR PLUSIEURS MEA

	MEA		
Courbe	**5**	**6**	**7**
3	×	×	×
4	×	×	
7	×		×
9	×	×	
11	×		×
13	×		×
15	×	×	
17	×	×	×

A partir des deux seules courbes relevées trois fois (la 17 et la 3), le calcul donne un écart-type moyen très faible (3 mV) et un écart-type maximal également faible (6 mV). En prenant en compte toutes les courbes reproduites, le calcul donne toujours un écart-type global faible (4 mV) et au niveau des écarts-types maximaux, on retrouve les valeurs théoriques de disparité (Tableau 3.8). Nous pouvons conclure, à partir de cette modeste évaluation statistique, une bonne reproductibilité de nos résultats.

TABLEAU 3.8 : DISPARITE MESUREE ENTRE LES MEA

	3 et 17		**Toutes**	
	Ecart-type (mV)		**Ecart-type (mV)**	
j (A/cm²)	**Moyen**	**Maximal**	**Moyen**	**Maximal**
0,5	2	3	3	9
1	3	4	7	19
Sur les 11 points de la courbe	3	6	4	19

3.3 Expérimentations sur monocellule électrolyseur 25 cm² – Zeta

L'électrolyseur compte beaucoup moins de paramètres opératoires que la pile à combustible : les deux principaux étant la température et la pression. Les débits de recirculation d'eau, qui sont l'équivalent des stœchiométries des gaz pour la PAC peuvent aussi être considérés, mais nous avons choisi de les fixer dans cette étude. Il est également possible de fonctionner avec des pressions différentes de part et autre de la membrane, généralement cathode en pression et anode à l'atmosphère. Les résultats obtenus par O. Rallières dans sa thèse sur la même cellule indiquaient un effet non linéaire de la pression sur le comportement de l'électrolyseur : les performances étaient les meilleures à 5 barg, puis elles étaient presque identiques à 10 et 15 barg [Ral11]. Comme nous avons limité l'étude à deux paramètres, nous avons cette fois-ci opté pour un plan factoriel complet de deux facteurs à trois niveaux, soit neuf points.

3.3.1 PEX et protocole de test

La plage de variation de température est la même que celle de la PAC. On s'autorise par contre à fonctionner à plus haute pression en vue du stockage de l'H_2. Nous avons ajouté à ces 9 courbes, deux courbes supplémentaires destinées à la validation de notre modèle : il s'agit des courbes (- 0,5,- 0,5) et (+ 0,5,+ 0,5) en facteurs normalisés, soit (63,8 °C, 3,13 barg) et (71,3 °C, 7,38 barg) en valeurs réelles. A l'instar des campagnes PAC, la courbe n° 5 correspondant au point (0,0) en variables normalisées du PEX9 a été choisie comme courbe de référence pour suivre la stabilité des monocellules ELYZ au cours des campagnes d'essais.

TABLEAU 3.9 : CONDITIONS OPERATOIRES DES 9 COURBES DU PEX EN VALEURS NORMALISEES ET REELLES

N°	t	p	T (°C)	P (barg)
1	-1	-1	60	1
2	-1	0	60	5,25
3	-1	1	60	9,5
4	0	-1	67,5	1
5	0	0	67,5	5,25
6	0	1	67,5	9,5
7	1	-1	75	1
8	1	0	75	5,25
9	1	1	75	9,5

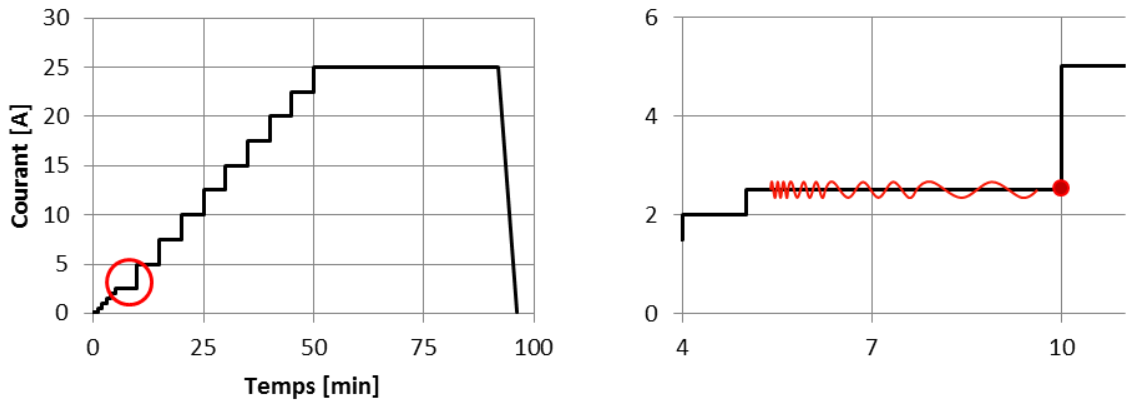


FIGURE 3.26 : COURANT D'EXCITATION POUR LE TRACE DES COURBES DE POLARISATION ET DES SIE

Contrairement aux piles, mais pour les mêmes raisons de conditions favorables, les courbes de polarisation sont tracées en courant croissant, jusqu'à 1 A/cm² dans ce cas. Jusqu'à 0,1 A/cm², les paliers durent 1 min et se succèdent par pas de 1 A. En effet, on souhaite réduire au maximum le temps aux basses densités de courant car la perméation des gaz réactifs y est importante. Nous n'avons

pas accès à la mesure de l'OCV qui n'est pas stable, donc le courant minimal appliqué est 0,1 A. A partir de 2,5 A et jusqu'à 25 A, les paliers durent 5 min et augmentent par pas de 5 A. Ils se décomposent de la manière suivante : 1 min de stabilisation, 3 min de SIE (20 kHz – 200 mHz avec une amplitude de perturbation de 1 A crête à crête), puis de nouveau 1 min de stabilisation à la fin de laquelle le point pour la courbe de polarisation est relevé. La durée d'un tracé complet est de 96 min.

3.3.2 Résultats

3.3.2.1 Courbes de polarisation

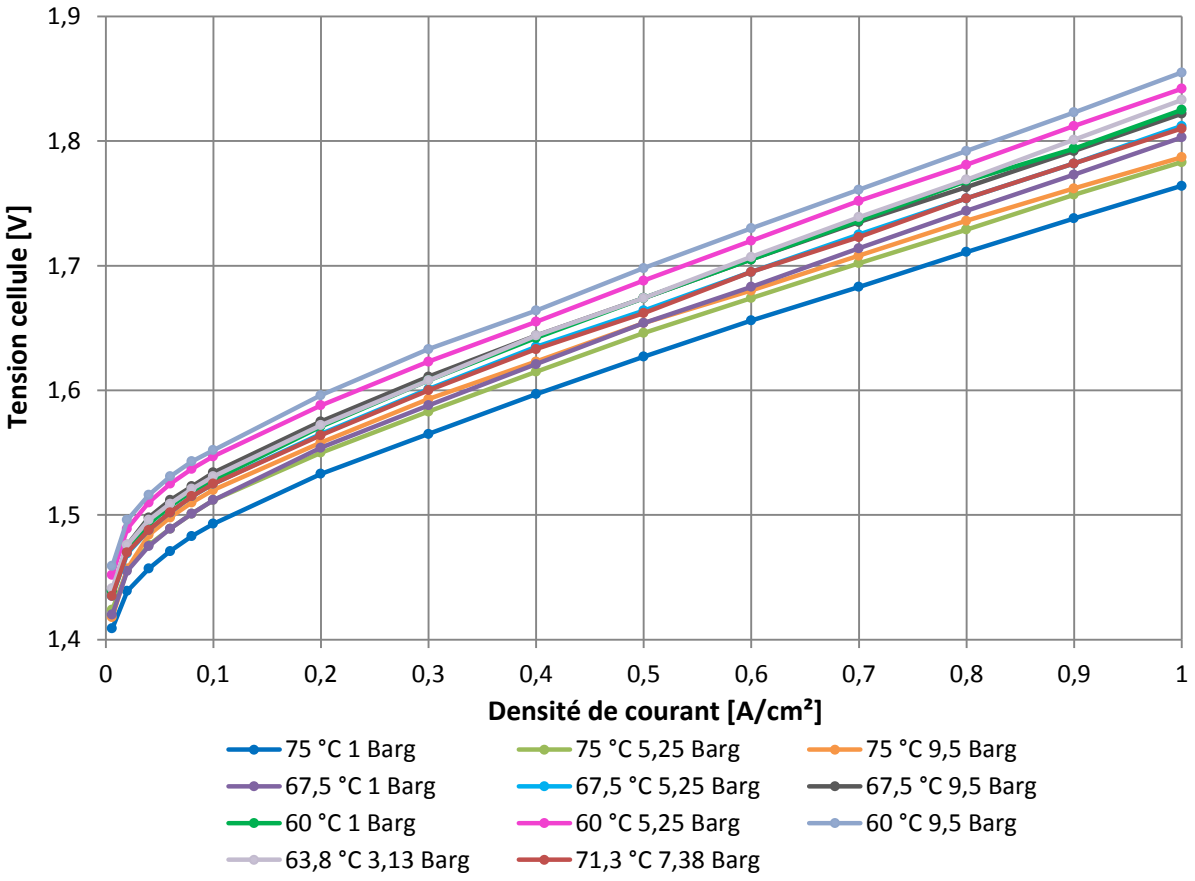


FIGURE 3.27 : LES 9 COURBES DE POLARISATION DU PEX ET LES 2 COURBES COMPLEMENTAIRES POUR LA CELLULE 25 CM^2

Les meilleurs résultats sont clairement obtenus à température élevée et basse pression (75 °C, 1 barg, courbe bleue) et les moins bons à pression élevée et basse température (60 °C, 9,5 barg, courbe grise) (Figure 3.27). Sur les Figure 3.28 et Figure 3.29, les rôles de la pression et de la température sont présentés séparément. Pour chaque pression, l'impact de la température est net : plus elle augmente, meilleures sont les performances (Figure 3.28). En revanche, à température fixe, lorsque la pression augmente, les performances de l'électrolyseur diminuent. Cependant à 75 °C les courbes à 5,25 barg et 9,5 barg sont très proches (Figure 3.29).

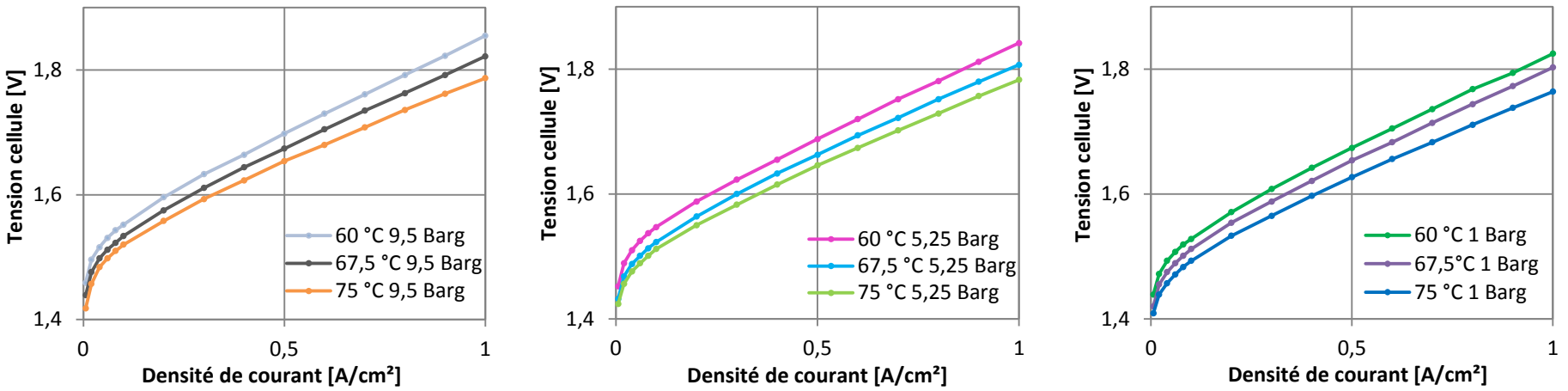


FIGURE 3.28 : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES COURBES DE POLARISATION DE LA CELLULE ZETA A PRESSION DONNEE

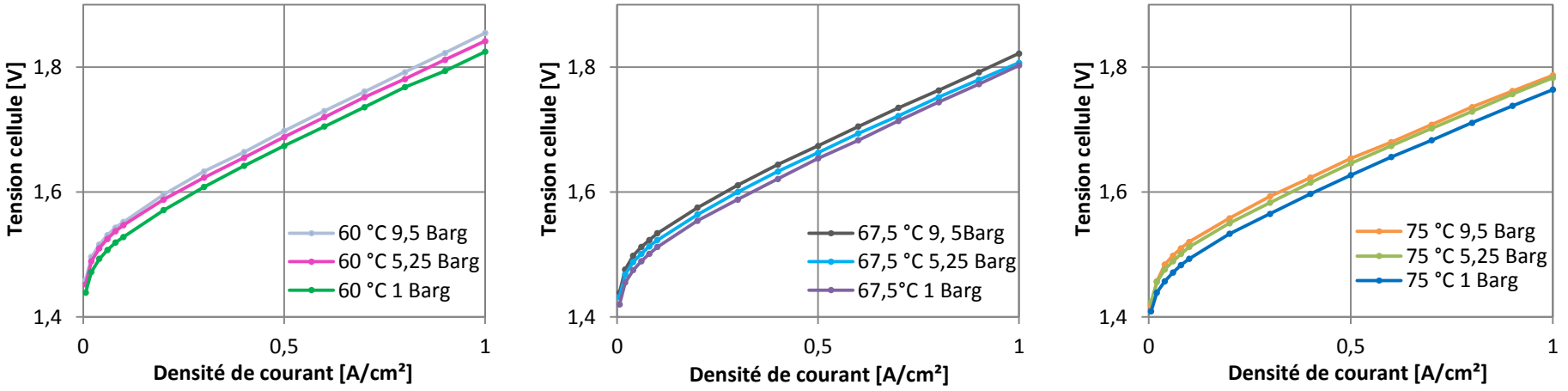
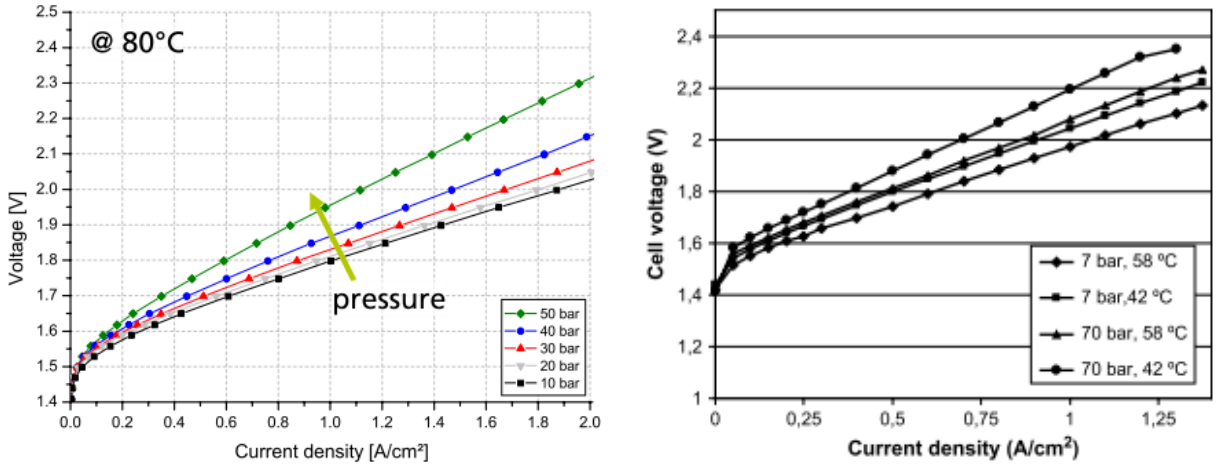


FIGURE 3.29 : INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LES COURBES DE POLARISATION DE LA CELLULE ZETA A TEMPERATURE DONNEE

L'influence de la pression de fonctionnement sur les performances d'un électrolyseur PEM n'est pas aussi évidente que pour une PAC. Lorsque la pression opératoire est augmentée, la première conséquence est l'augmentation de la tension réversible selon la loi de Nernst comme évoqué au chapitre 2 paragraphe 2.1.3.3. Cet effet négatif peut être contrebalancé par l'effet positif de la pression sur la cinétique et le transport de matière : une pression plus élevée entraîne une réduction du diamètre des bulles formées, ce qui facilite leur évacuation de la zone réactionnelle.

Deux tendances ressortent dans la littérature pour l'évolution des performances électriques d'un ELYZ PEM avec la pression de fonctionnement :

- un effet négatif de la pression [Ral11, San09, Smo10] (Figure 3.30)
- un effet très faible voire aucun effet de la pression [Gri09, Gri11, Mil07] (Figure 3.31).



(a) **(b)**

FIGURE 3.30 : (A) COURBES DE POLARISATION D'UNE MONOCELLULE PEMWE DE SURFACE ACTIVE 25 CM² [SMO10]
(B) COURBES DE POLARISATION D'UN STACK PEMWE DE 12 CELLULES DE SURFACE ACTIVE 160 CM² [SAN09]

La Figure 3.30 illustre des résultats pour une monocellule et un stack. Dans le premier cas, la pression est augmentée de 10 bar à 50 bar ; les courbes à 10 et 20 bar sont proches, puis les performances se dégradent à chaque incrément de pression. Le stack testé par Santarelli et al. fonctionne avec la cathode en pression et l'anode à une pression proche de l'atmosphère. Aux deux températures examinées, les performances sont meilleures à 7 bar qu'à 70 bar.

La Figure 3.31 rapporte également des mesures une monocellule et un stack, avec des comportements différents de ceux de la Figure 3.30. Pour la monocellule, les deux caractéristiques courant-tension se croisent aux alentours de 0,8 A/cm² et la tension à 50 bar à 2 A/cm² est inférieure à celle à 1 bar. Pour les cellules du stack, les tensions à 0,5 A/cm² aux 5 pressions sont proches, même si les tensions des cellules 4 à 8 à 130 bar paraissent légèrement supérieures (environ + 20 mV) à celles aux pressions plus basses.

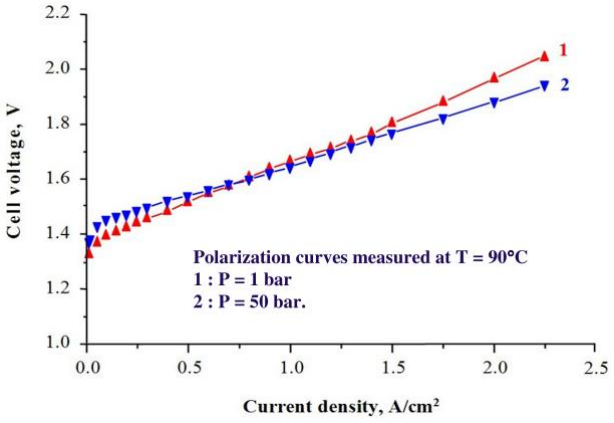


Fig. 3 – Lab-scale polarization curves measured during PEM water electrolysis at T = 90 °C and different operating pressures: 1, P = 1 bar; 2, P = 50 bar. Pt as cathodic electrocatalyst, Ir as anodic electrocatalyst and Nafion®-117 as PEM.

(a)

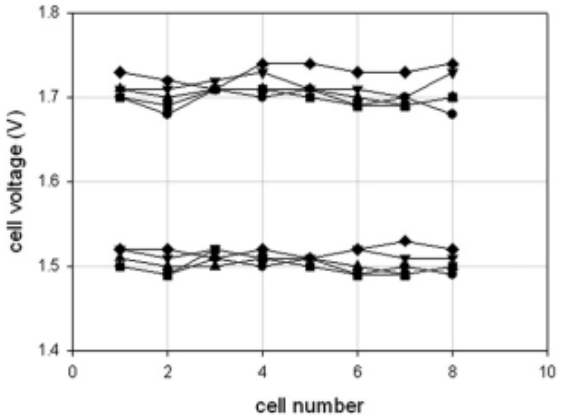


Fig. 10 – Cell voltages measured on the GenHy®1250 PEM water electrolyser at 100 mA cm^{-2} (bottom) and 500 mA cm^{-2} (top), 88 °C and increasing pressure. ●: 1 bar; ■: 25 bars; ▲: 50 bars; ▼: 75 bars; ◆: 130 bars.

(b)

FIGURE 3.31 : (A) COURBES DE POLARISATION D'UNE MONOCELLULE PEMWE A 1 ET 50 BAR [GRI09] (B) TENSIONS CELLULES D'UN STACK PEMWE DE 8 CELLULES A DEUX DENSITES DE COURANT ENTRE 1 ET 130 BAR [GRI11]

En conclusion, les dissemblances dans les résultats ne semblent pas provenir du passage de la monocellule au stack. Elles sont possiblement liées aux caractéristiques internes des composants testés : design des canaux et des GDL principalement.

3.3.2.2 Evolution de la résistance électrique

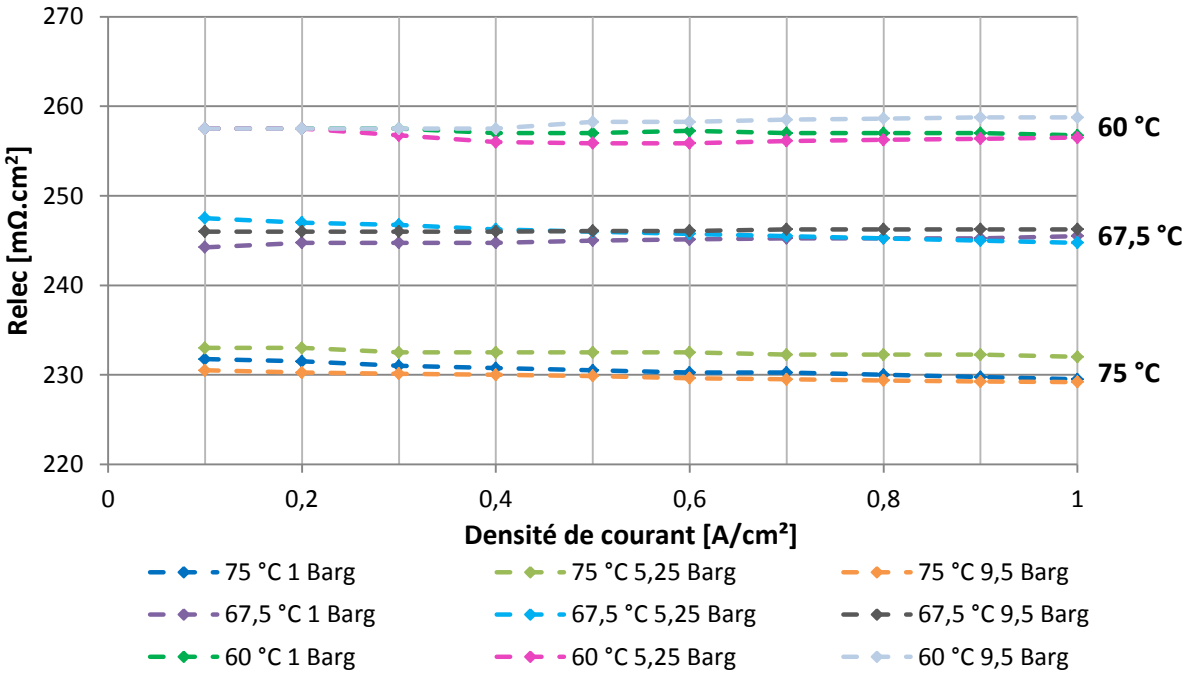


FIGURE 3.32 : RESISTANCES ELECTRIQUES MESUREES AU COURS DES 9 COURBES DE POLARISATION POUR LA CELLULE 25 CM²

Un net effet de la température est observé sur la résistance électrique qui diminue lorsque la température de fonctionnement augmente. D'autre part, à la différence de la pile, la résistance électrique évolue peu avec le courant, on peut attribuer cela au fait que la membrane soit immergée en permanence en mode électrolyseur et donc que son niveau d'hydratation varie peu. La pression semble avoir peu d'impact sur la résistance ohmique et aucune tendance commune aux trois températures ne se dégage a priori.

3.3.2.3 Spectroscopies d'impédance

La Figure 3.33 présente les 10 spectres d'impédance tracés le long des courbes de polarisation. Ils ne montrent pas d'instabilités, même à basse fréquence, et ne sont constitués que d'un seul demi-cercle indiquant peu de pertes liés aux phénomènes diffusifs. Cela peut s'expliquer par la limite en densité de courant que nous nous sommes fixés à 1 A/cm², alors que l'on explore classiquement jusqu'à 2 A/cm² voire au-delà sur les électrolyseurs PEM.

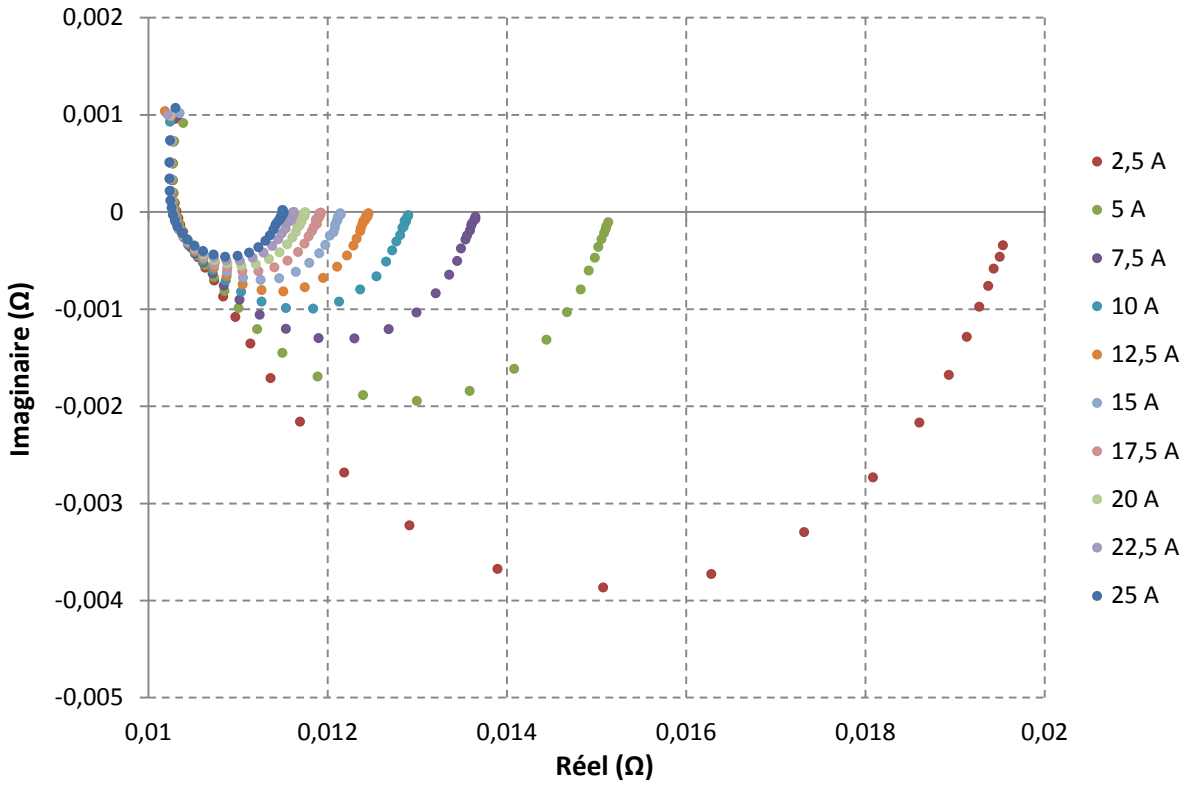


FIGURE 3.33 : SPECTRES D'IMPEDANCE OBTENUS SUR LA COURBE DE POLARISATION A 60 °C ET 1 BARG

3.3.2.4 Validation du tracé de courbe de polarisation par balayage BF

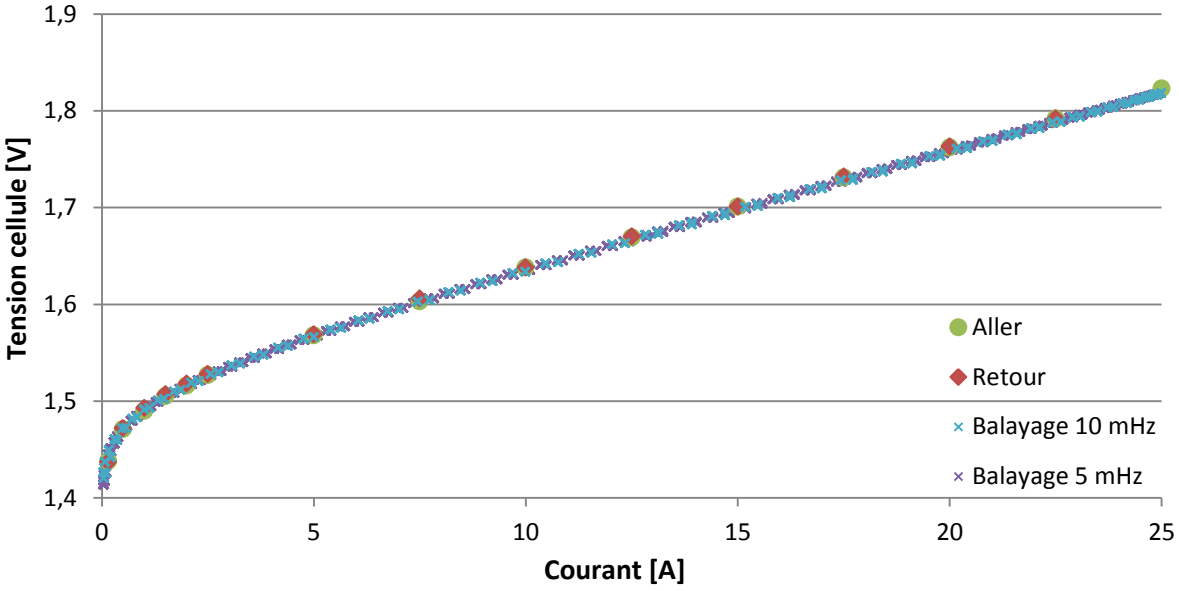


FIGURE 3.34 : COMPARAISON ENTRE LES COURBES QUASI-STATIQUES ET LES BALAYAGES BF DE LA COURBE DE REFERENCE

La courbe de polarisation peut être tracée de plusieurs manières : en escalier de courant comme cela a été effectué pendant cette étude, ou par balayage en courant de forte amplitude très basse fréquence. Lors des essais menés dans la thèse d'O. Rallières [Ral11], les balayages basses fréquences ne se superposaient pas toujours complètement aux courbes quasi-statiques. Dans notre cas, à partir de 10 mHz, le tracé automatique donne les mêmes résultats que la courbe quasi-statique tracée en escalier et les relevés de points aller-retour se superposent : les deux méthodes peuvent donc être utilisées indifféremment.

3.3.3 Stabilité de la cellule

La courbe de référence est restée très stable les trois premiers jours de la campagne d'essais mais a commencé à évoluer le quatrième jour. Le jour 6 durant lequel les essais de balayage ont été effectués, on observait une augmentation de la tension de 22 mV à 25 A (Figure 3.35).

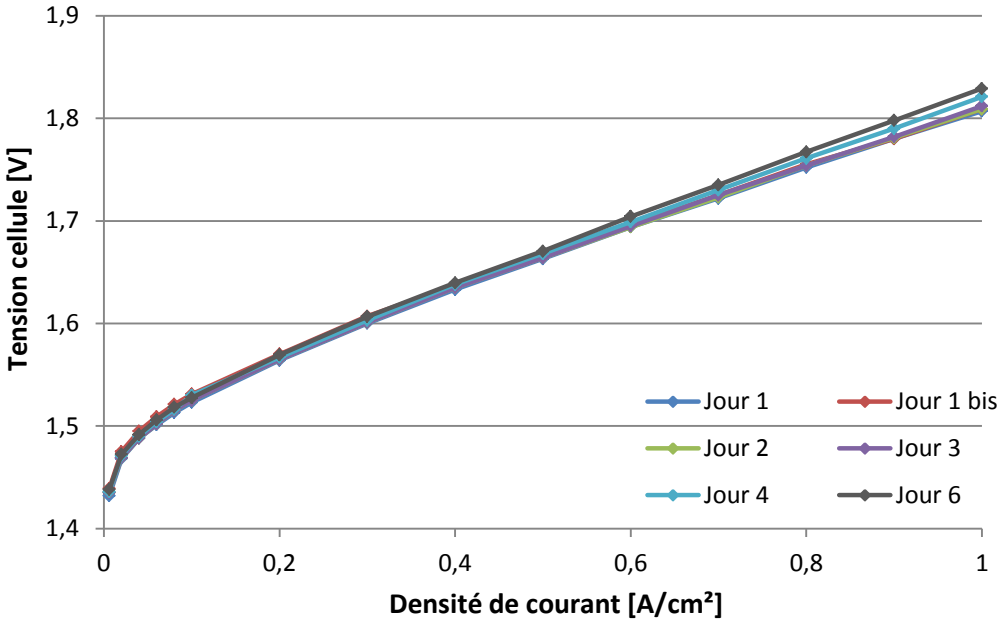


FIGURE 3.35 : EVOLUTION DE LA COURBE DE REFERENCE DE LA CELLULE ZETA

L'augmentation de la résistance électrique compte pour environ 10 mV dans l'augmentation totale de la tension à 25 A. En revanche on observe, sur les spectres d'impédance, une évolution continue du comportement basse fréquence dès le premier jour d'essais (Figure 3.36). Il est probable que cette évolution soit due à une augmentation de la résistivité de l'eau malgré son renouvellement régulier. Une autre explication proche et plausible est la corrosion lente des tuyaux et raccords en acier inoxydable du banc par l'eau déionisée. Les ions Fe^{x+}, Ni^{x+} et Cu^{x+} ainsi relâchés dans l'eau sont piégés dans la membrane et en augmente la résistance ohmique. Cela entraîne une augmentation lente, mais constante, de la tension de l'électrolyseur [Mil96]. Nous verrons au chapitre 5 comment nous essaierons malgré tout d'exploiter ces résultats.

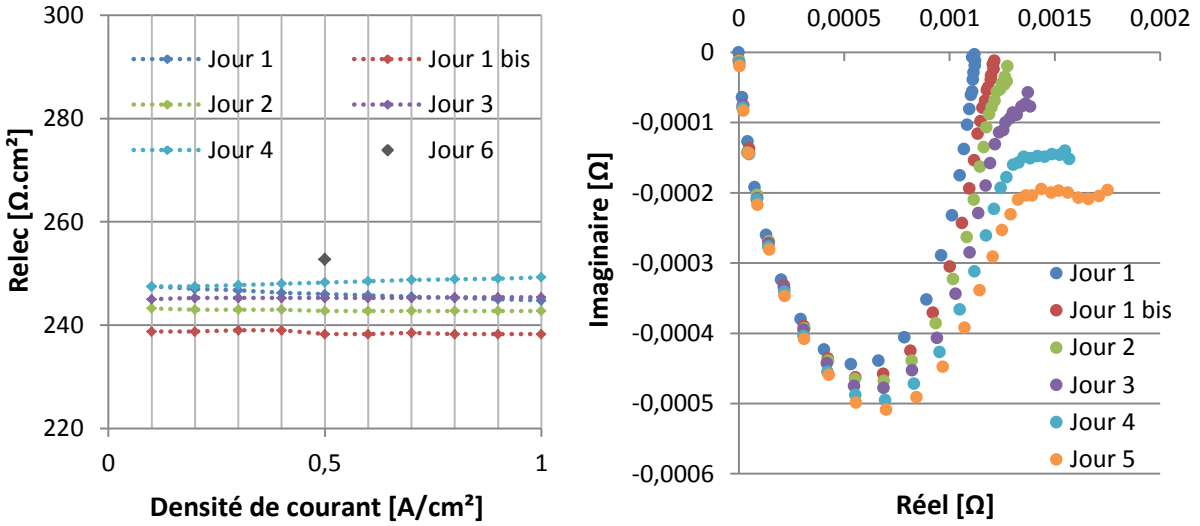


FIGURE 3.36 : EVOLUTION DE LA RESISTANCE ELECTRIQUE ET DES SPECTRES D'IMPEDANCE DESQUELS ELLE A ETE SOUSTRAITE, A 25 A POUR LA COURBE DE REFERENCE

3.4 Essais sur monocellule électrolyseur 50 cm² – Upsi

3.4.1 PEX et protocole de test

La campagne d'essais menée sur cette cellule est similaire à la précédente à l'exception de la plage de densité de courant explorée qui va jusqu'à 2 A/cm². Jusqu'à 0,1 A/cm² (5 A), les paliers durent 1 min et se succèdent par pas de 1 A avec un point supplémentaire à 0,5 A. Au-delà et jusqu'à 100 A, les paliers durent 5 min : 1 min de stabilisation, 3 min de SIE (15 kHz – 100 mHz), puis de nouveau 1 min de stabilisation à la fin de laquelle le point pour la courbe de polarisation est relevé. De 0,1 à 0,4 A/cm², les paliers augmentent par pas de 5 A, puis de 0,4 A/cm² à 2 A/cm², par pas de 10 A. La durée d'un tracé complet est de 104 min (Figure 3.37).

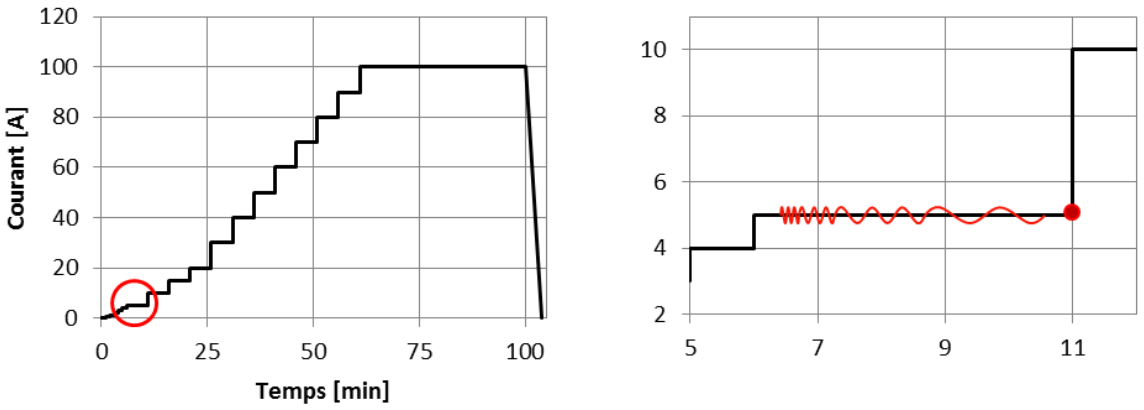


FIGURE 3.37 : COURANT D'EXCITATION POUR LE TRACE DES COURBES DE POLARISATION ET DES SIE

3.4.2 Résultats

Au cours d'une première campagne, les performances de la cellule avaient fortement évolué. A une légère augmentation de la tension journalière pendant les quatre premiers jours, s'est ajoutée une forte augmentation le cinquième jour : une différence de 44 mV à 100 A sur la courbe de référence. A 1 A/cm², le décalage entre le jour 4 et le jour 5 était de 25 mV, valeur proche des 22 mV constatés dans les mêmes conditions pour la cellule Zeta. Contrairement à la première campagne, nous n'avions pas de données sur la résistance électrique et les spectres de la courbe de référence. En revanche, les contrôles de la résistivité de l'eau ont été notés, et au commencement du cinquième jour, la conductivité de l'eau côté cathode avait fortement augmenté : 16 µS/cm, quand notre seuil de renouvellement de l'eau du circuit était fixé à 1 µS/cm. Cet élément est venu renforcer l'hypothèse selon laquelle les baisses de performance des cellules électrolyseurs testées étaient liées à la qualité de l'eau. Il s'avère donc que les changements d'eau n'étaient pas suffisants au maintien d'une conductivité acceptable. Ceci nous a convaincus de mettre en place le système de résines échangeuses d'ions en ligne pour réduire et fixer la conductivité de l'eau.

Suite à cette modification du banc, nous avons réalisé une seconde campagne, identique à la précédente, mais rassemblée sur une seule longue journée d'essais. Malheureusement un problème technique sur le système d'acquisition durant cette campagne a rendu les mesures par SIE réalisées

inexploitables, hormis pour l'extraction de la résistance ohmique HF. Les résultats exploitables sont donc les 9 courbes de polarisation et les résistances ohmiques associées.

3.4.2.1 Courbes de polarisation

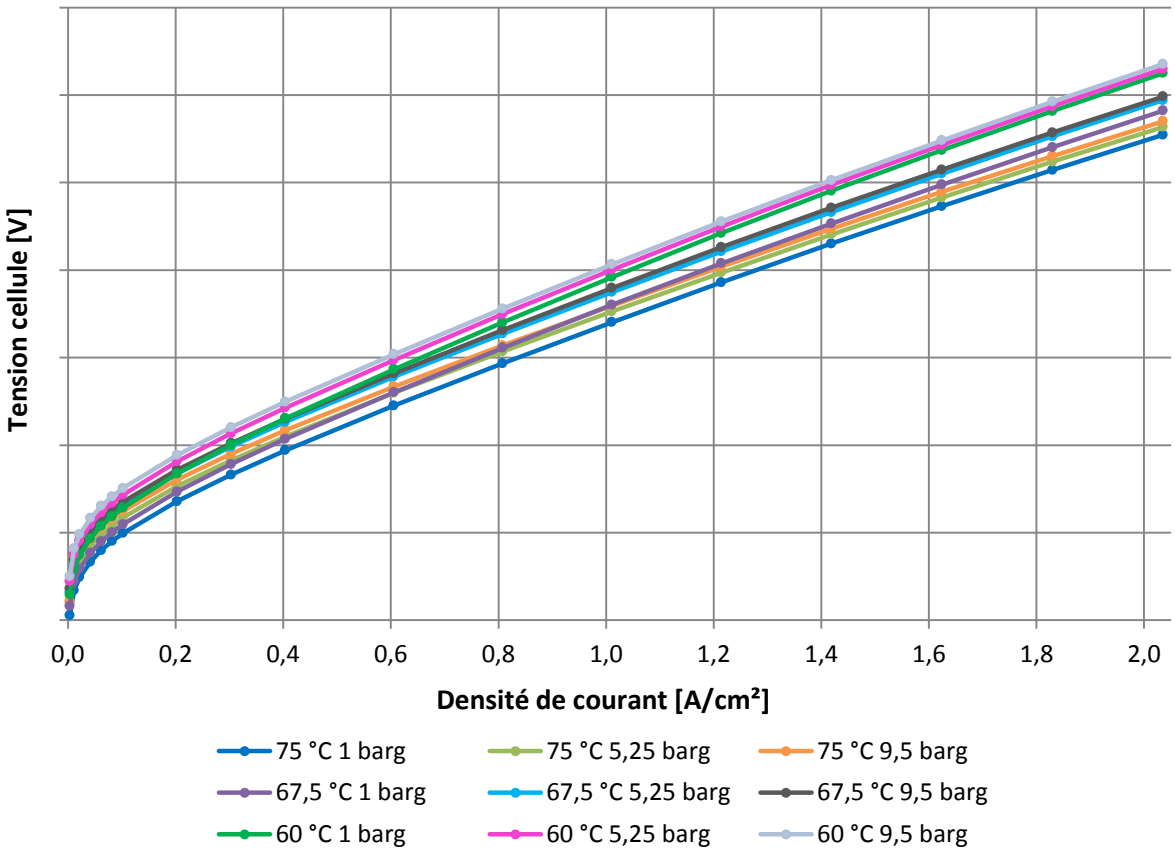


FIGURE 3.38 : LES 9 COURBES DE POLARISATION DU PEX POUR LA CELLULE 50 CM² (UPSI)

On retrouve les tendances observées sur les courbes de polarisation de la cellule 25 cm² (Figure 3.27) : à savoir les meilleurs résultats à température élevée et basse pression (courbe bleue) et les moins bons à pression élevée et basse température (courbe grise). Sur les Figure 3.39 et Figure 3.40, les effets de la température et de la pression sont également très similaires à ceux constatés sur la cellule Zeta : une amélioration des performances lorsqu'on augmente la température, et un effet négatif de la pression, mais beaucoup moins marqué.

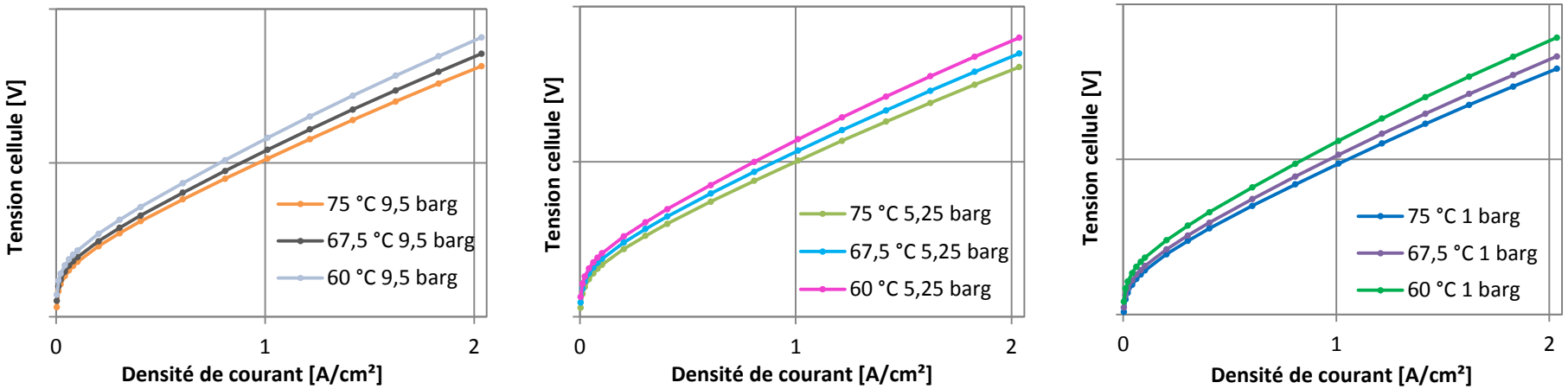


FIGURE 3.39 : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES COURBES DE POLARISATION DE LA CELLULE UPSI A PRESSION DONNEE

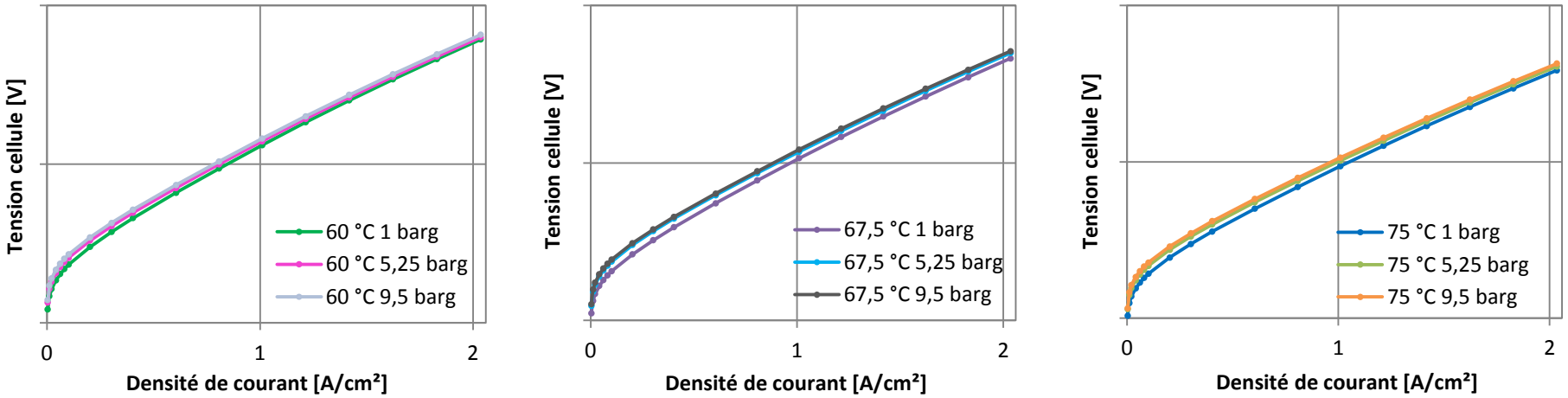


FIGURE 3.40 : INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LES COURBES DE POLARISATION DE LA CELLULE UPSI A TEMPERATURE DONNEE

3.4.2.2 Evolution de la résistance électrique

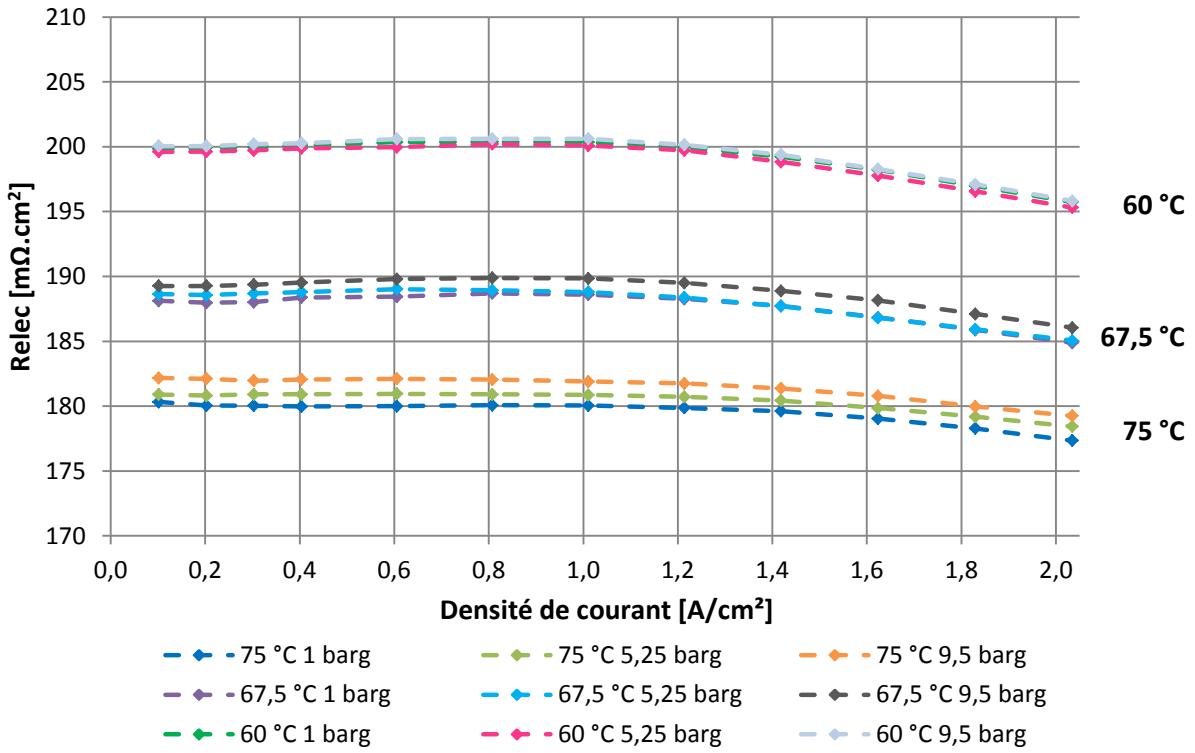


FIGURE 3.41 : RESISTANCES ELECTRIQUES MESUREES AU COURS DES 9 COURBES DE POLARISATION POUR LA CELLULE 50 CM²

Pour cette cellule aussi, les courbes des résistances ohmiques sont groupées par température, avec les valeurs les plus faibles à 75 °C et les plus élevées à 60 °C. Cependant, les résistances ohmiques de la cellule Zeta n'évoluaient pas avec le courant (Figure 3.32), alors que celles de la cellule Upsi diminuent à fort courant. Nous avons cherché une explication à cela, qui se trouve peut-être dans les variations de la température de la cellule au cours du tracé de la courbe de polarisation. Il s'avère effectivement que sur les 9 courbes, la température de la cellule Upsi est relativement stable jusqu'à 1 A/cm², puis qu'elle augmente de 0,5 à 0,9 °C entre 1 et 2 A/cm² (Figure 3.42). Les pertes de l'électrolyseur augmentent avec la densité de courant, et il semble donc que notre système de régulation thermique ne parvienne pas à évacuer toute la chaleur dégagée par le composant au-delà de 1 A/cm². Excepté pour la courbe C2, les températures de la cellule Zeta varient peu entre 0 et 1 A/cm². L'augmentation de la température du cœur du composant est donc une explication plausible à la diminution de la résistance ohmique avec le courant de la cellule Upsi.

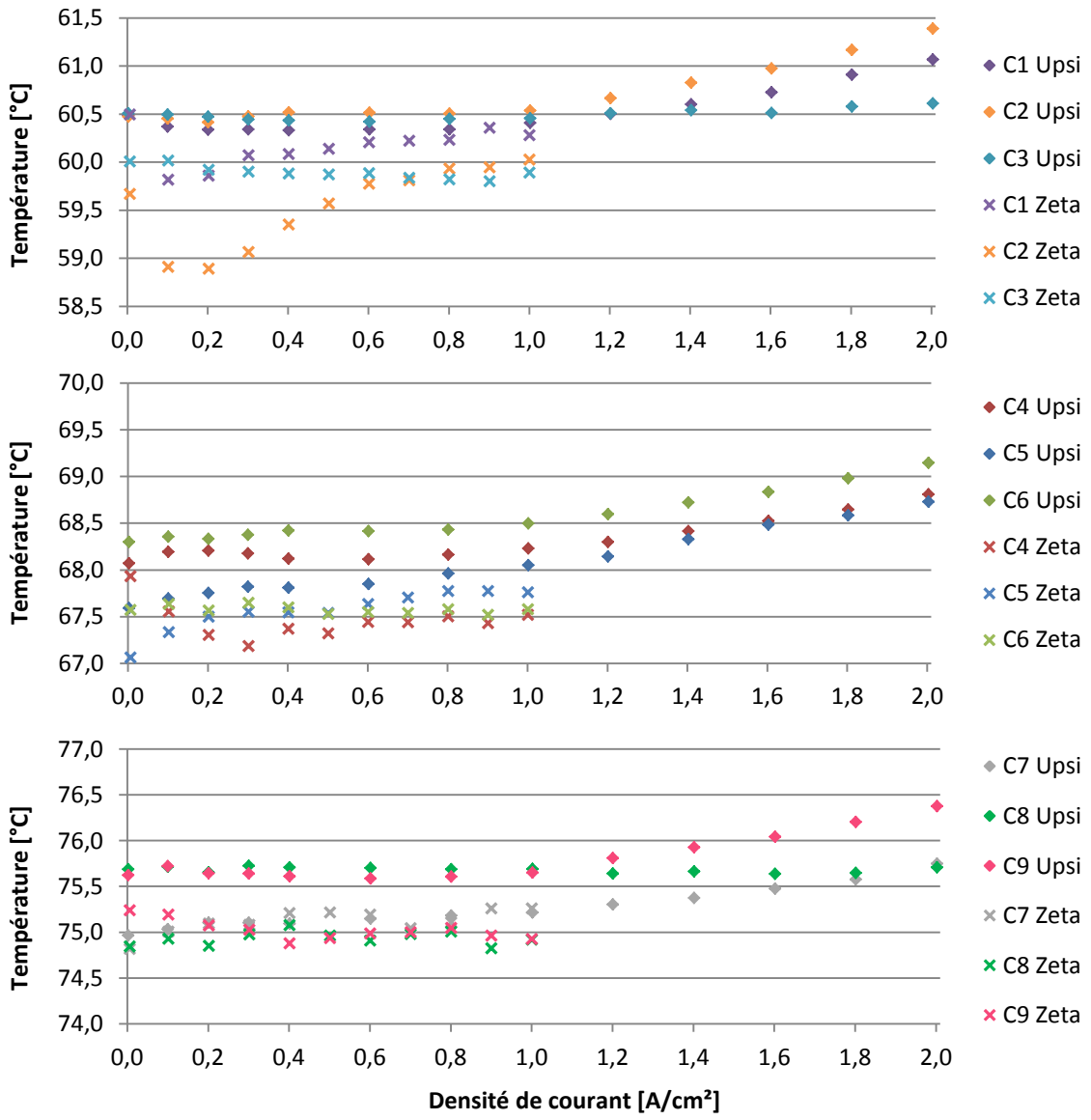


FIGURE 3.42 : EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DES CELLULES ELYZ AU COURS DES TRACES DES 9 COURBES DE POLARISATION

3.4.3 Stabilité de la cellule

Comme cette campagne a été menée intégralement sur une journée, le suivi de l'état de la cellule se résume à une courbe de référence en début de journée et une en fin de journée. Elles sont présentées sur la Figure 3.43 : la courbe de fin de journée se situe très légèrement au-dessus de celle du début, indiquant que la cellule ne s'est pas dégradée au cours de la série d'essais.

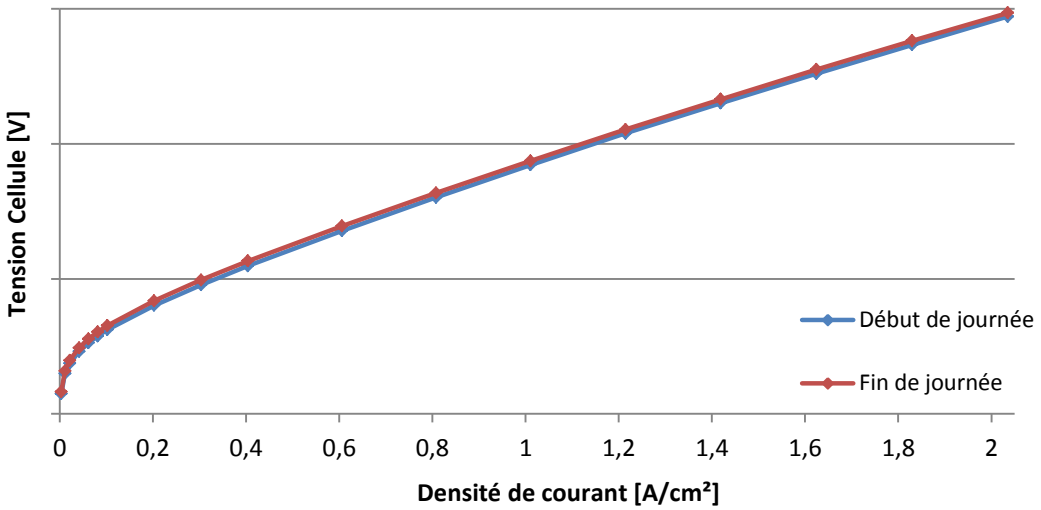


FIGURE 3.43 : EVOLUTION DE LA COURBE DE REFERENCE DE LA CELLULE UPSI

3.5 Conclusion

La partie expérimentale a occupé une place prépondérante dans le déroulement de ces travaux de thèse. Le développement, la construction, l'amélioration et la mise en route des bancs d'essais ont constitué une première tâche ardue. Cela a permis au laboratoire d'acquérir de nouveaux savoir-faire importants : notamment sur le fonctionnement H_2/air en PAC et le montage/démontage des monocellules pour le changement des AME. Cependant, la combinaison de cet ensemble de nouveautés, à la fois sur les bancs d'essais et sur les composants, a entraîné une longue période de mise au point. De plus, pour les deux types de composant, nous avons dû faire face à des dégradations prématurées dont il était difficile de donner l'origine : un problème sur le banc, une procédure inadaptée, des conditions opératoires dégradantes, un mauvais assemblage ? D'autre part, les limites des équipements des bancs (débitmètres liquides par exemple) et des instruments de mesure ne nous ont pas permis de réaliser les mesures dans des conditions optimales. En effet, il est compliqué de couvrir de grandes plages de variations des conditions opératoires avec les mêmes auxiliaires et la même instrumentation.

Malgré ces déboires, une base de données expérimentales riche a été créée. Le bilan des données recueillies et exploitables pour la modélisation est le suivant :

Pour la PEMFC,

- PEX16 : 16 courbes de polarisation avec 11 points entre 0 et 1 A/cm²
  16 relevés de résistances ohmiques associés avec 10 points entre 0,1 et 1 A/cm²
  2 courbes de polarisation de validation avec 15 points entre 0 et 1 A/cm²
  2 relevés de résistances ohmiques associés avec 14 points entre 0,1 et 1 A/cm²

- PEX4 : 4 courbes de polarisation avec 15 points entre 0 et 1 A/cm²
  4 jeux de 9 spectres d'impédance entre 0,2 et 1 A/cm²
  4 spectres d'impédance à l'OCV
  4 voltammogrammes cycliques.

Pour les PEMWE, les résultats sont :

- Cellule 25cm² : 9 courbes de polarisation avec 15 points entre 0 et 1 A/cm²
  16 relevés de R_{ohm} associés, avec 10 points entre 0,1 et 1 A/cm²
  4 jeux de 10 spectres d'impédance entre 0,1 et 1 A/cm²
  (au lieu de 9 à cause de la dégradation)

- Cellule 50 cm² : 9 courbes de polarisation avec 18 points entre 0 et 2 A/cm²
  9 relevés de R_{ohm} associés, avec 12 points entre 0,1 et 2 A/cm².

Au final, nous avons réussi à obtenir un ensemble de données variées et reproductibles pour la modélisation des deux composants.

Chapitre 4

Analyse des résultats et paramétrisation du modèle pile à combustible

Sommaire

4.1 Etude des effets factoriels et des interactions entre facteurs 191

4.1.1 Influence sur la tension de la PAC 191

4.1.2 Influence sur la résistance électrique 194

4.2 Modélisation et prédiction en QS : exploitation du PEX16 196

4.2.1 Modèle utilisé et paramètres associés 196

4.2.2 Identification paramétrique et validation du modèle 197

4.2.3 Lois de variation des paramètres en fonction des conditions opératoires 202

4.2.3.1 Courants d'échange 202

4.2.3.2 Courants de cross-over d'hydrogène 204

4.2.3.3 Courants limites de diffusion 205

4.2.3.4 Résistances ohmiques 206

4.2.4 Evaluation du caractère prédictif du modèle 207

4.2.4.1 En interpolation 207

4.2.4.2 En extrapolation 209

4.3 Eléments nouveaux et prospectifs dans la modélisation des PEMFC 210

4.3.1 Potentiel mixte 211

4.3.2 Impédance de canal 218
4.4 Modélisation QS et DPS couplées : exploitation du PEX4 223
4.4.1 Calcul des potentiels mixtes 223
4.4.2 Identification paramétrique en quasi-statique 226
4.4.3 Biais entre la dérivée première de la V(I) et la résistance de polarisation 229
4.4.4 Manifestations de l'impédance de canal sur les spectres d'impédance 233
4.4.5 Modèle d'impédance modifié incluant l'impédance de canal 237
4.4.6 Méthodologie utilisée pour l'identification des paramètres dynamiques petit signal 238
4.4.7 Modèle final et résultats 241
4.4.8 Comparaison des pertes reconstituées calculées à partir des modèles QS et DPS 249
4.5 Conclusion 252

Les différentes campagnes d'essais expérimentaux menées sur la monocellule PAC ont permis de générer une base de données riche que nous exploitons en plusieurs étapes dans ce chapitre, en essayant progressivement d'améliorer notre modèle. Dans un premier temps, une analyse simple des effets factoriels sur les performances du composant est effectuée. Une modélisation QS des 16 courbes de polarisation issues du PEX16 est ensuite réalisée avec l'introduction d'une loi de type loi d'Arrhenius pour la modélisation des phénomènes d'activation. Cette évolution permet de prédire des courbes courant-tension à l'intérieur et à l'extérieur du domaine expérimental. Deux nouveaux phénomènes sont ensuite introduits pour la modélisation QS et PS des courbes de polarisation du PEX4 : le potentiel mixte et l'impédance de canal. Les deux modèles sont modifiés en conséquence et les paramètres correspondants sont identifiés pour aboutir à une modélisation judicieuse et homogène.

4.1 Etude des effets factoriels et des interactions entre facteurs

4.1.1 Influence sur la tension de la PAC

L'analyse des effets et des interactions des quatre facteurs sur la tension pile a été menée en deux points remarquables de la courbe de polarisation :

- à 0,6 A/cm², qui est le point de fonctionnement nominal de cette PAC
- à 1 A/cm², la densité de courant maximale où l'impact des changements de conditions opératoires sur les performances de la PAC est le plus notable.

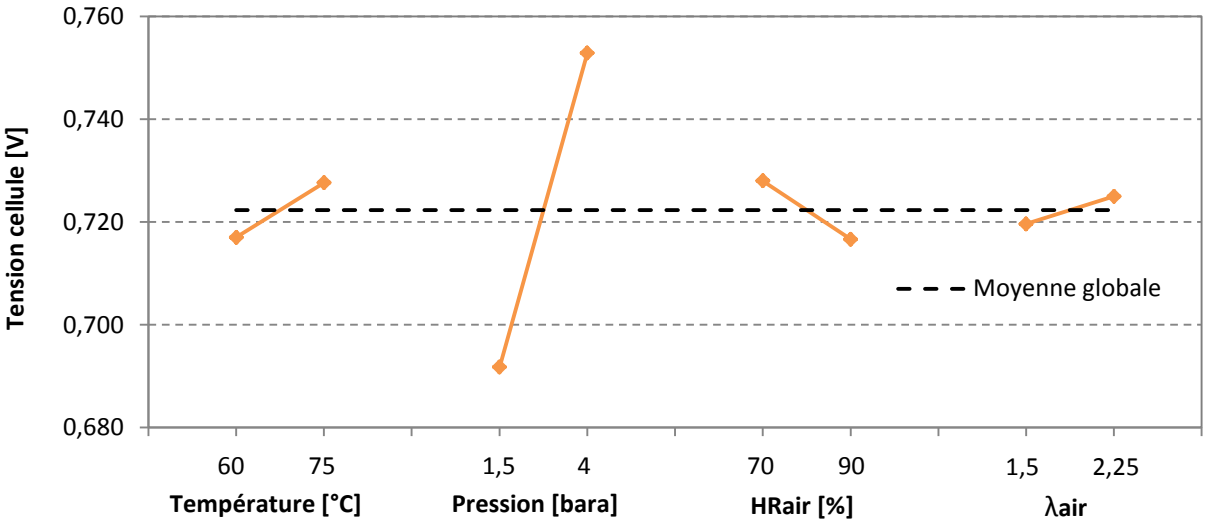
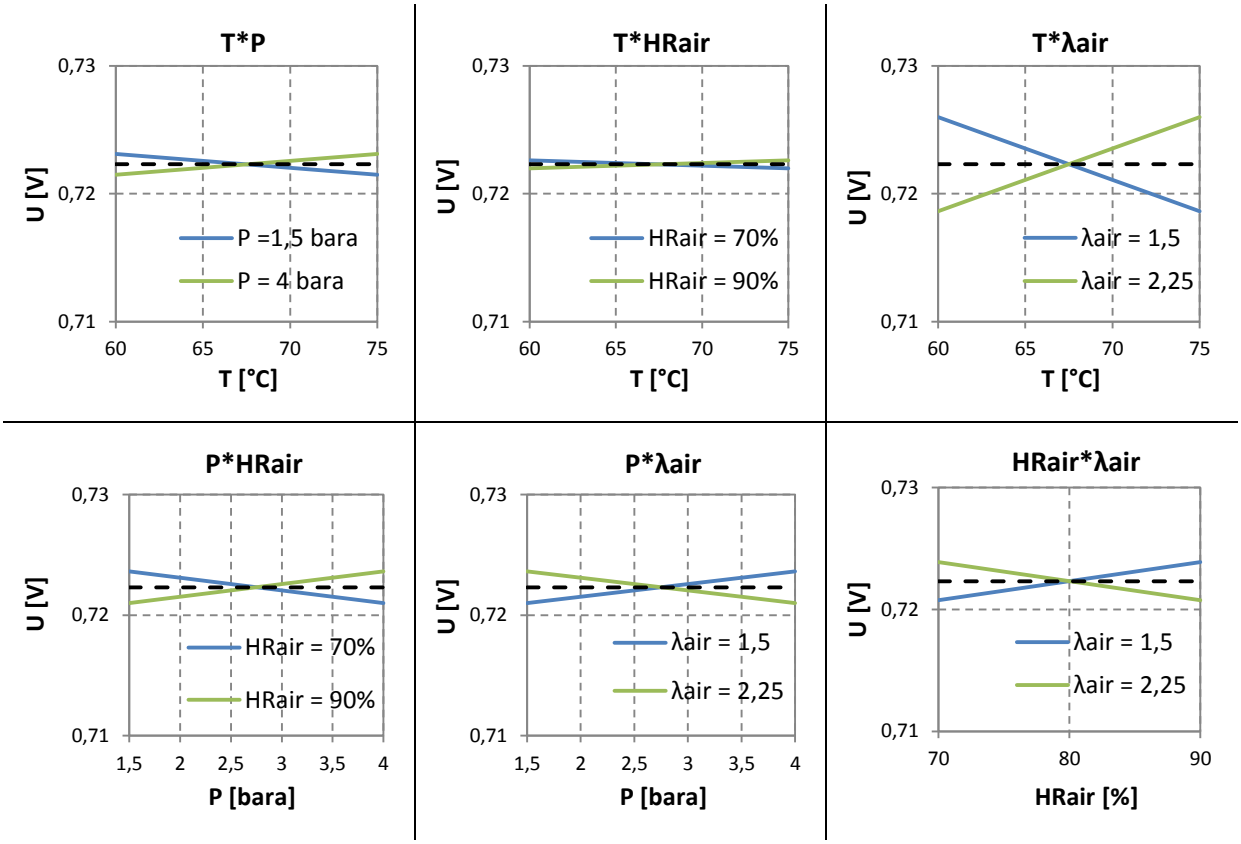


FIGURE 4.1 : EFFETS PRINCIPAUX DES FACTEURS SUR LA TENSION CELLULE A 0,6 A/CM²

La Figure 4.1 confirme l'effet positif prépondérant de la pression, constaté de visu par la superposition des 16 courbes de polarisation (chapitre 3 figure 3.16). Classiquement, la température a aussi un effet positif sur le comportement de la PAC, tandis que, pour cette plage de fonctionnement, l'augmentation de l'humidité relative de l'air a un effet négatif. Enfin, la stœchiométrie de l'air est le facteur le moins impactant, avec un léger accroissement de la tension avec le débit cathodique (rappelons que le débit anodique a été maintenu constant pendant ces essais).

TABLEAU 4.1 : IMPACT DES INTERACTIONS ENTRE FACTEURS SUR LA TENSION CELLULE A 0,6 A/CM²



Le Tableau 4.1 présente les graphiques des six interactions possibles entre les quatre facteurs. Les interactions sont toutes de type fortes mais leur impact sur la tension est faible : échelle de ± 40 mV sur le graphique des effets principaux, et de ± 10 mV sur ceux des interactions. Il convient donc de comparer ces valeurs à l'erreur expérimentale pour évaluer la signification des interactions. Au chapitre 3 paragraphe 3.2.4.2, une étude statistique sur trois courbes répétées pendant la première campagne a donné un écart-type moyen de 2 mV et maximal de 5 mV à 0,5 A/cm². On en déduit que la seule interaction influente est celle entre la température et le débit d'air (T*λ_{air}). Les interactions P*HR_{air}, P* λ_{air} et HR_{air}* λ_{air} ont un effet léger ou pas d'effet. Tandis que les interactions T*P et T*HR_{air} ne sont pas significatives.

Ces informations sont intéressantes pour optimiser le point de fonctionnement nominal de la PAC et obtenir les meilleures performances dans une gamme donnée de conditions opératoires. Cependant elles sont insuffisantes pour appréhender l'influence des facteurs sur les phénomènes physico-chimiques mis en jeu.

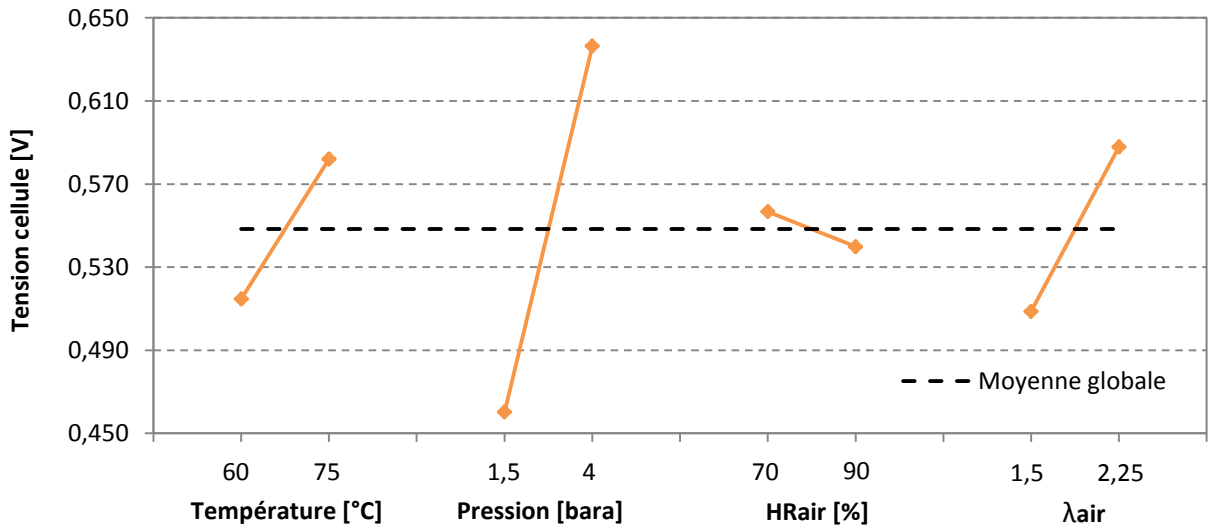
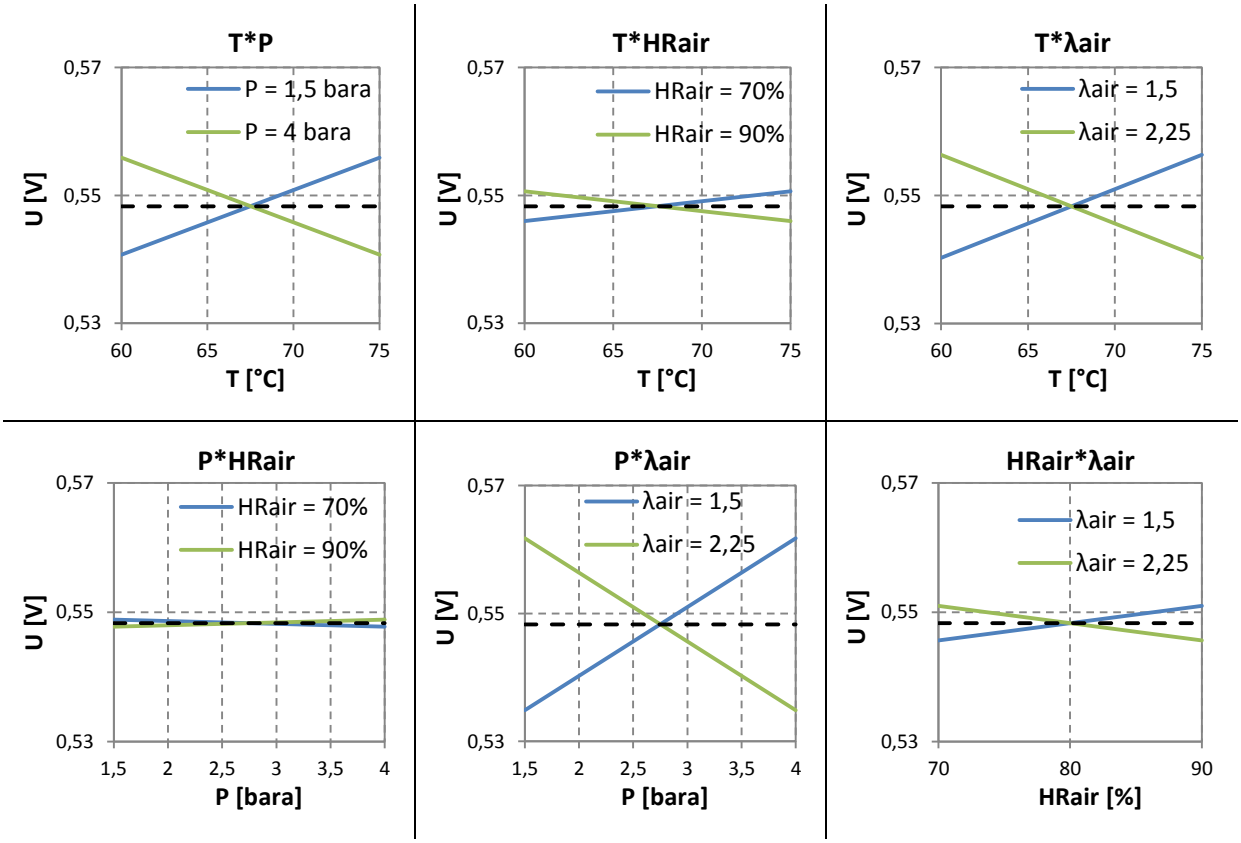


FIGURE 4.2 : EFFETS PRINCIPAUX DES FACTEURS SUR LA TENSION CELLULE A $1\ A/CM^2$

L'observation des mêmes effets à fort courant (1 A/cm²) apporte un point de vue complémentaire au précédent. Les tendances des effets principaux sont les mêmes : la pression a un fort effet positif, la température et le débit d'air également, mais environ moitié moindre, et l'humidité relative de l'air a un léger effet négatif. Par contre, le débit cathodique qui était le facteur le moins influent à 0,6 A/cm² a un impact plus fort que celui de la température. Cela s'explique probablement par la nécessité d'évacuer la plus grande quantité d'eau produite par la réaction à 1 A/cm². Si le débit cathodique est insuffisant, la pile s'engorge et la tension chute.

TABLEAU 4.2 : IMPACT DES INTERACTIONS ENTRE FACTEURS SUR LA TENSION CELLULE A $1\ A/CM^2$



Comme à 0,6 A/cm², toutes les interactions sont fortes mais les impacts sont totalement différents. L'évaluation statistique du chapitre 3 paragraphe 3.2.4.2 donne un écart-type moyen de 6 mV et maximal de 12 mV à 1 A/cm². C'est l'interaction entre la pression et le débit d'air (P* λ_{air}) qui est la plus importante, puis de manière équivalente T*P et T*λ_{air}. Il est à noter que l'influence de T*λ_{air} est inversée : à 0,6 A/cm², un fort débit et une haute température ont un effet positif, à 1 A/cm², c'est un faible débit combiné à une haute température qui ont un effet positif. L'évacuation de l'eau produite est alors probablement favorisée. Les interactions T* HR_{air} et HR_{air}* λ_{air} ont un effet faible voire pas d'effet (même ordre de grandeur que l'écart-type moyen), et P*HR_{air} est sans influence.

Les interactions fortes entre les facteurs et leurs variations entre deux points de courant confirment la complexité des phénomènes physico-chimiques ayant lieu et leurs forts couplages. Cependant, dans les plages de variation considérées, leur impact sur la tension finale reste limité : < ± 10 mV à 0,6 A/cm² et < ± 20 mV à 1 A/cm².

4.1.2 Influence sur la résistance électrique

L'analyse des effets et des interactions des quatre facteurs sur la résistance ohmique n'a été menée qu'à 0,6 A/cm², car l'évolution de ces résistances avec le courant est quasiment linéaire (voir chapitre 3 figure 3.17). Comme expliqué au paragraphe 2.1.5.4 chapitre 2, la résistance ohmique est majoritairement due à la résistance protonique de la membrane dont la conductivité dépend de son contenu en eau. Plus la membrane est hydratée, meilleure est la conduction ionique. Rappelons qu'elle est souvent calculée grâce à des corrélations empiriques comme celle communément citée de Springer et al. [Spr91] (cf. chapitre 2 paragraphe 2.1.5.4 équation (2.82)) :

$$\sigma = (0{,}005139\lambda_m - 0{,}00326)exp\left[1268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right]$$

En concordance avec cette relation, la Figure 4.3 valide l'effet prépondérant de la température observé sur les relevés expérimentaux (figure 3.17 du chapitre 3) : plus la température augmente, plus la résistance électrique diminue. Elle diminue aussi logiquement lorsque l'humidité relative de l'air augmente. En revanche, l'augmentation du débit d'air aura tendance à assécher la membrane et donc à en augmenter la résistance. La pression n'a par contre aucun effet sur la résistance ohmique à ce point de courant.

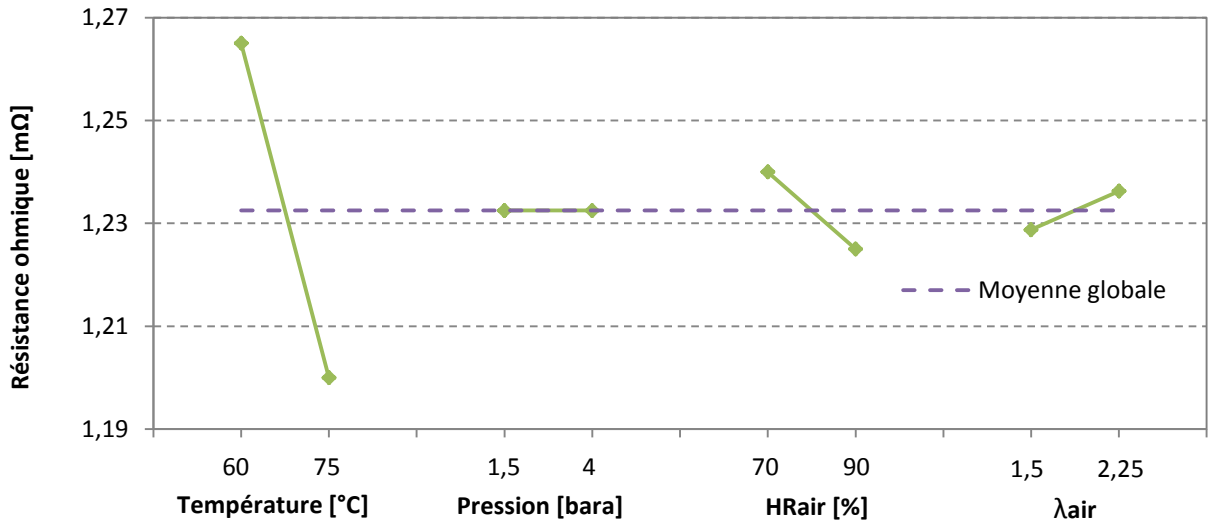
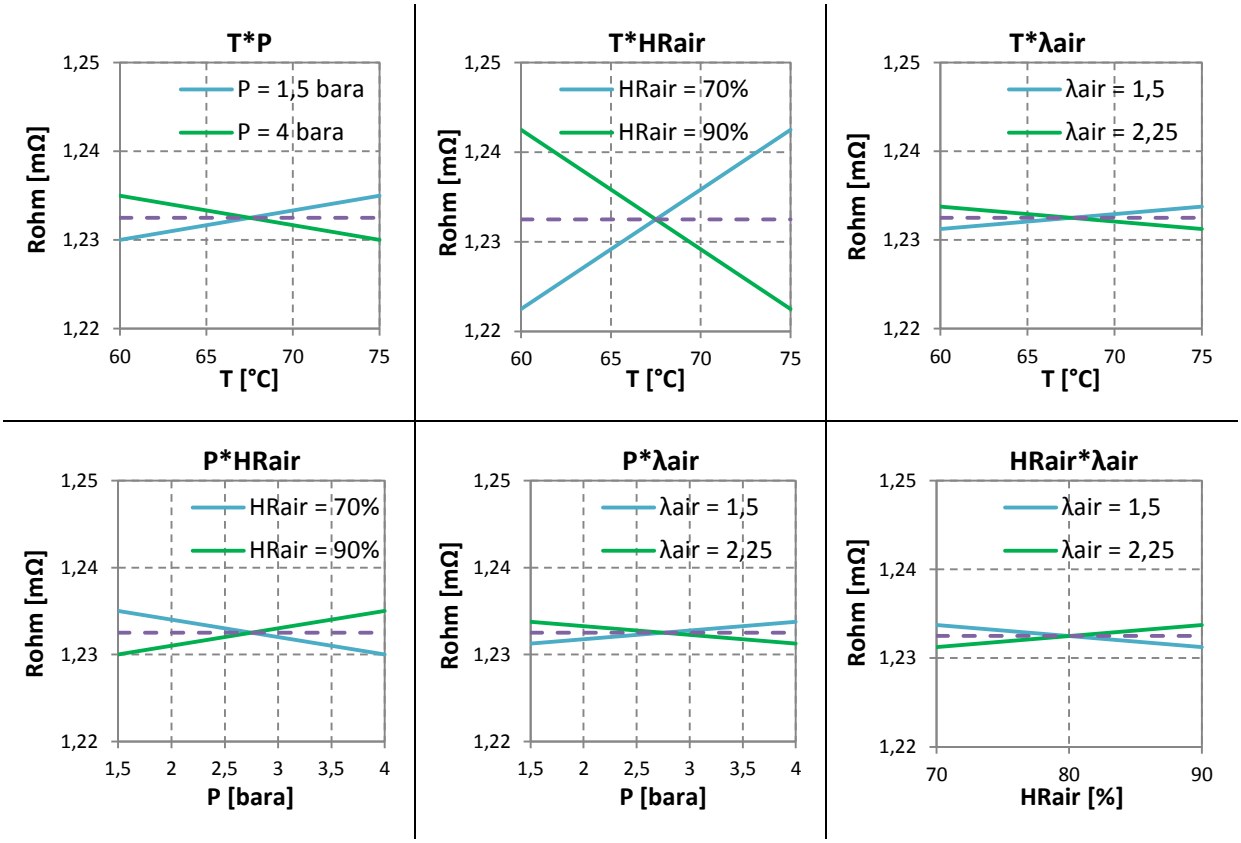


FIGURE 4.3 : EFFETS PRINCIPAUX DES FACTEURS SUR LA RESISTANCE OHMIQUE A 0,6 A/CM²

La température et l'humidité relative de l'air sont les deux facteurs ayant l'incidence la plus forte sur la résistance ohmique, de par leurs effets principaux, mais aussi leur interaction qui est la plus significative des six.

TABLEAU 4.3 : IMPACT DES INTERACTIONS ENTRE FACTEURS SUR LA RESISTANCE OHMIQUE A 0,6 A/CM²



Cette analyse graphique des résultats expérimentaux valide et renforce les constatations effectuées au chapitre 3 paragraphe 3.2.3.1, et entérine le choix des quatre facteurs comme étant déterminants des performances de la PAC. C'est une première approche utile, surtout si l'objectif est l'optimisation du point de fonctionnement de la pile, cependant elle reste superficielle. Dans la suite de ce chapitre, nous tentons d'aller plus loin en modélisant l'impact des conditions opératoires sur les différents paramètres représentant les phénomènes physico-chimiques se déroulant dans une PEMFC.

4.2 Modélisation et prédiction en QS : exploitation du PEX16

4.2.1 Modèle utilisé et paramètres associés

Le modèle de la courbe de polarisation proposé est celui établi au chapitre 2 paragraphe 2.3.6 et exprimé au travers des équations (2.106) et (2.103) :

$$U_{PAC} = E_{rev}(T,P,HR_{air}) - \frac{RT}{\alpha nF} ln\left(\frac{I + I_n(T,P)}{I_0(T,P)}\right) - \left|\frac{RT}{\beta nF} ln\left(1 - \frac{I}{I_{lim}(T,P,HR_{air},\lambda_{air})}\right)\right| - R_{ohm}(T,P,HR_{air},\lambda_{air},I) * I$$

$$\text{avec} \quad I_0(T,P) = I_0^{ref}\left(\frac{P}{P_{ref}}\right)^{\gamma} exp\left[-\frac{E_a}{RT}\left(1 - \frac{T}{T_{ref}}\right)\right]$$

Les paramètres à identifier figurent en rouge et sont au nombre de 20 : il s'agit du coefficient de diffusion, du courant d'échange de référence, de l'ordre de la réaction par rapport à l'oxygène, de l'énergie d'activation et des 16 courants limites de diffusion.

- La tension théorique E_{rev} est calculée selon les équations présentées au paragraphe 2.1.3.3 du chapitre 2, en prenant en compte le taux d'humidité des gaz dans le calcul de leurs pressions partielles respectives.

- Le coefficient de transfert de charge α est fixé à 0,5 (voir chapitre 2 paragraphe 2.3.6).

- Les quatre paramètres I_n représentant le cross-over des gaz et les courants de fuite interne sont assimilés au seul courant de cross-over de l'hydrogène. Ils sont issus des mesures par voltammétrie cyclique du PEX4 (chapitre 3 paragraphe 3.2.3.3.3) et sont fixes.

- Les quatre courants d'échange sont modélisés grâce à une loi du type loi d'Arrhenius (équation (2.103)) introduite au chapitre 2 paragraphe 2.1.5.1.1). Le courant d'échange de référence est arbitrairement choisi comme étant celui de la courbe ayant les conditions opératoires les plus proches des conditions standards : la courbe 16 (60,9 °C/1,5 bara).

- Comme expliqué au chapitre 3 paragraphe 3.2.2, la résistance ohmique est mesurée à chaque palier via l'intersection à haute fréquence du spectre d'impédance avec l'axe des réels.

- Les pertes par diffusion sont modélisées grâce à une loi à deux paramètres : le coefficient de diffusion β commun aux 16 courbes, et un courant limite de diffusion propre à chaque courbe.

La méthode de résolution choisie (chapitre 2 paragraphe 2.3.10) nécessite de fixer des bornes à chaque paramètre, le Tableau 4.4 les liste. Pour mémoire, la surface active de la monocellule PAC est de 50 cm².

TABLEAU 4.4 : BORNES DES 3 PARAMETRES POUR L'OPTIMISEUR

	Borne Inférieure	**Borne Supérieure**
$\mathbf{j_0^{ref}}$ **(A/cm²)**	10^{-9}	10^{-3}
γ	0,5	1
$\mathbf{E_a}$ **(kJ/mol)**	0	100
β	0	1
$\mathbf{j_{lim}}$ **(A/cm²)**	1,02	5

4.2.2 Identification paramétrique et validation du modèle

A l'exception des paramètres liés au courant d'échange qui seront donnés dans le paragraphe suivant, les paramètres identifiés pour les 16 courbes sont regroupés dans le Tableau 4.5. Les Figure 4.4 et Figure 4.5 permettent de comparer les courbes expérimentales aux courbes modélisées. Les résultats sont satisfaisants avec une erreur relative maximale de 8,2 % (38 mV à 0,9 A/cm² courbe C16) et une erreur relative moyenne de 1 %.

TABLEAU 4.5 : PARAMETRES DU MODELE QUASI-STATIQUE IDENTIFIES POUR LE PEX16

	C1	**C2**	**C3**	**C4**	**C5**	**C6**	**C7**	**C8**
$T/P/HR_{air}/\lambda_{air}$	75/4/90/2,25	75/4/90/1,5	75/4/70/2,25	75/4/70/1,5	75/1,5/90/2,25	75/1,5/90/1,5	75/1,5/70/2,25	75/1,5/70/1,5
E_{rev} (V)	1,205	1,205	1,205	1,205	1,178	1,178	1,179	1,179
j_n (A/cm²)	0,006	0,006	0,006	0,006	0,002	0,002	0,002	0,002
j_0 (A/cm²)	$3{,}91.10^{-6}$	$3{,}93.10^{-6}$	$3{,}96.10^{-6}$	$3{,}91.10^{-6}$	$2{,}44.10^{-6}$	$2{,}41.10^{-6}$	$2{,}42.10^{-6}$	$2{,}44.10^{-6}$
β	0,122							
j_{lim} (A/cm²)	1,85	1,54	2,11	1,58	1,23	1,10	1,39	1,15

	C9	**C10**	**C11**	**C12**	**C13**	**C14**	**C15**	**C16**
$T/P/HR_{air}/\lambda_{air}$	60/4/90/2,25	60/1,5/90/2,25	60/1,5/70/2,25	60/1,5/90/1,5	60/4/70/2,25	60/4/90/1,5	60/4/70/1,5	60/1,5/70/1,5
E_{rev} (V)	1,217	1,194	1,194	1,194	1,217	1,217	1,217	1,194
j_n (A/cm²)	0,005	0,001	0,001	0,001	0,005	0,005	0,005	0,001
j_0 (A/cm²)	$1{,}59.10^{-6}$	$9{,}76.10^{-7}$	$9{,}70.10^{-7}$	$9{,}76.10^{-7}$	$1{,}58.10^{-6}$	$1{,}56.10^{-6}$	$1{,}56.10^{-6}$	$9{,}70.10^{-7}$
β	0,122							
j_{lim} (A/cm²)	1,37	1,12	1,14	1,04	1,58	1,23	1,33	1,04

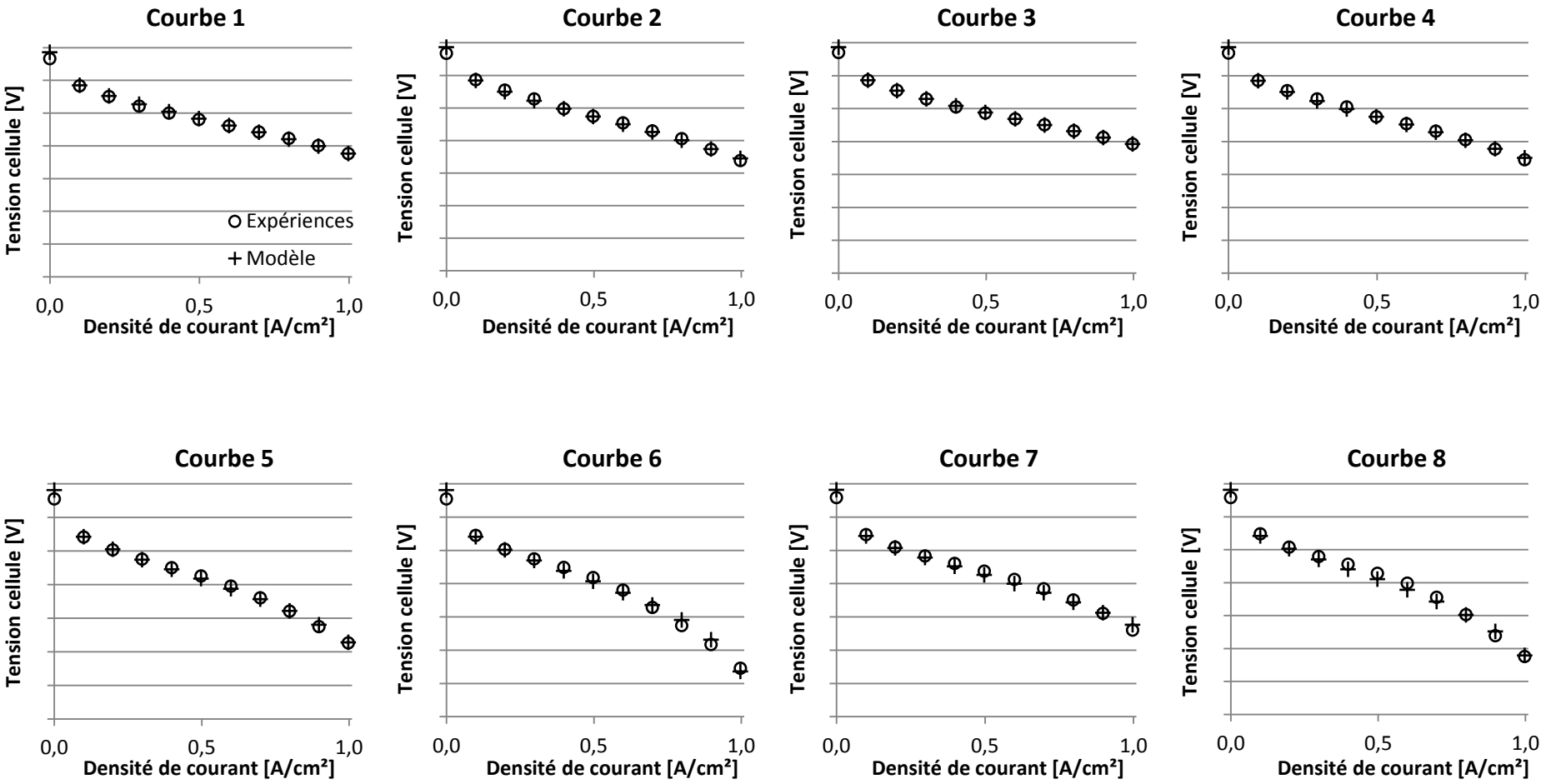


FIGURE 4.4 : COMPARAISON ENTRE LES COURBES EXPERIMENTALES ET LES COURBES MODELISEES DU PEX16 (C1 A C8)

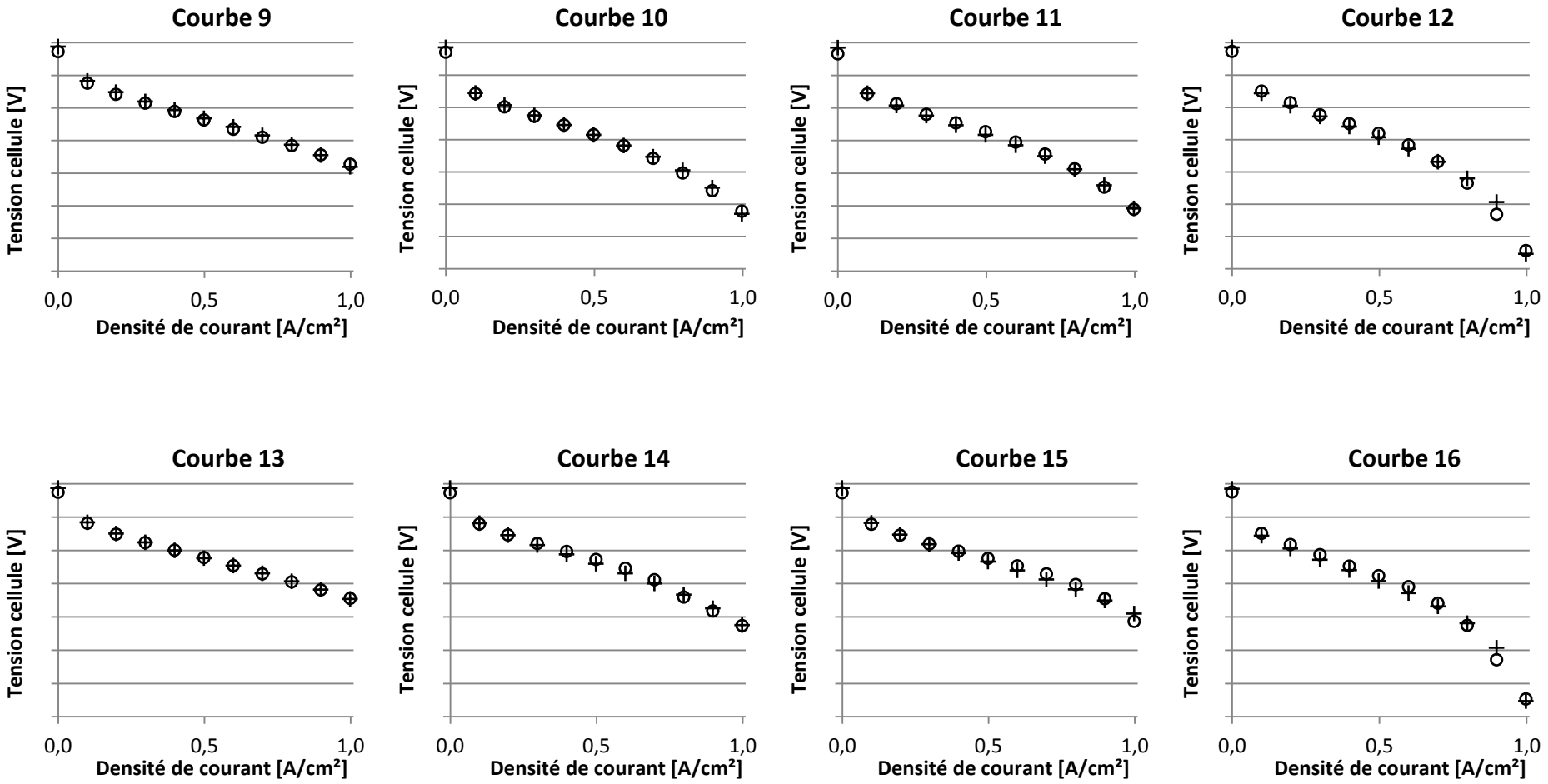


FIGURE 4.5 : COMPARAISON ENTRE LES COURBES EXPERIMENTALES ET LES COURBES MODELISEES DU PEX16 (C9 A C16)

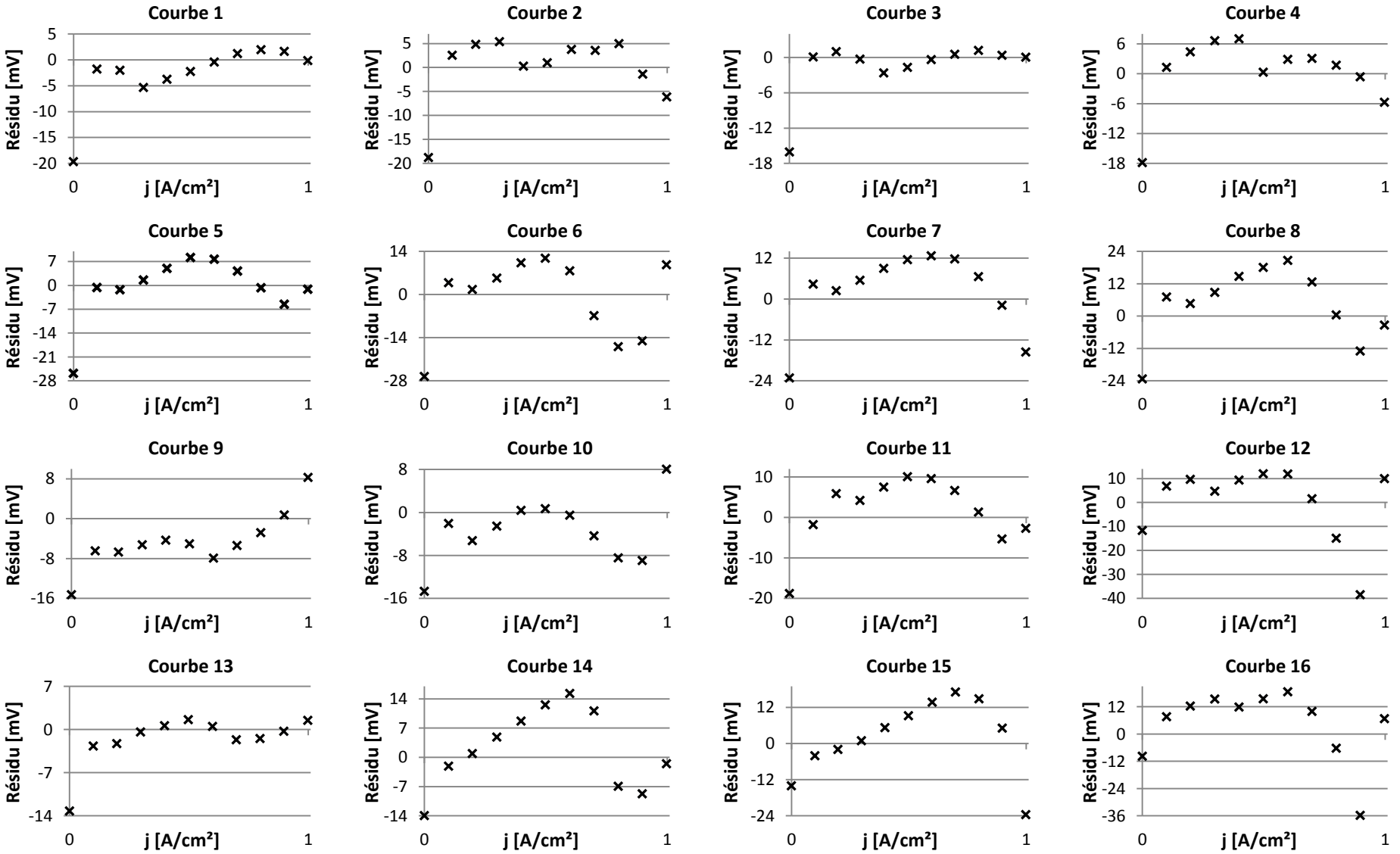


FIGURE 4.6 : GRAPHIQUES DES RESIDUS DU PEX16

Les graphiques des résidus (Figure 4.6) et le graphique de parité ci-dessous (Figure 4.7) montrent que le modèle s'écarte le plus des relevés expérimentaux à l'OCV et aux fortes densités de courant. Dans le voisinage du point de fonctionnement de la PAC (autour de 0,7 V), le modèle a plutôt tendance à sous-estimer ses performances. Même si la répartition des résidus n'est pas aléatoire, l'allure formée par les points diffère pour chaque courbe, ce qui est positif quant à la qualité de l'identification paramètrique (chapitre 2 paragraphe 2.3.1).

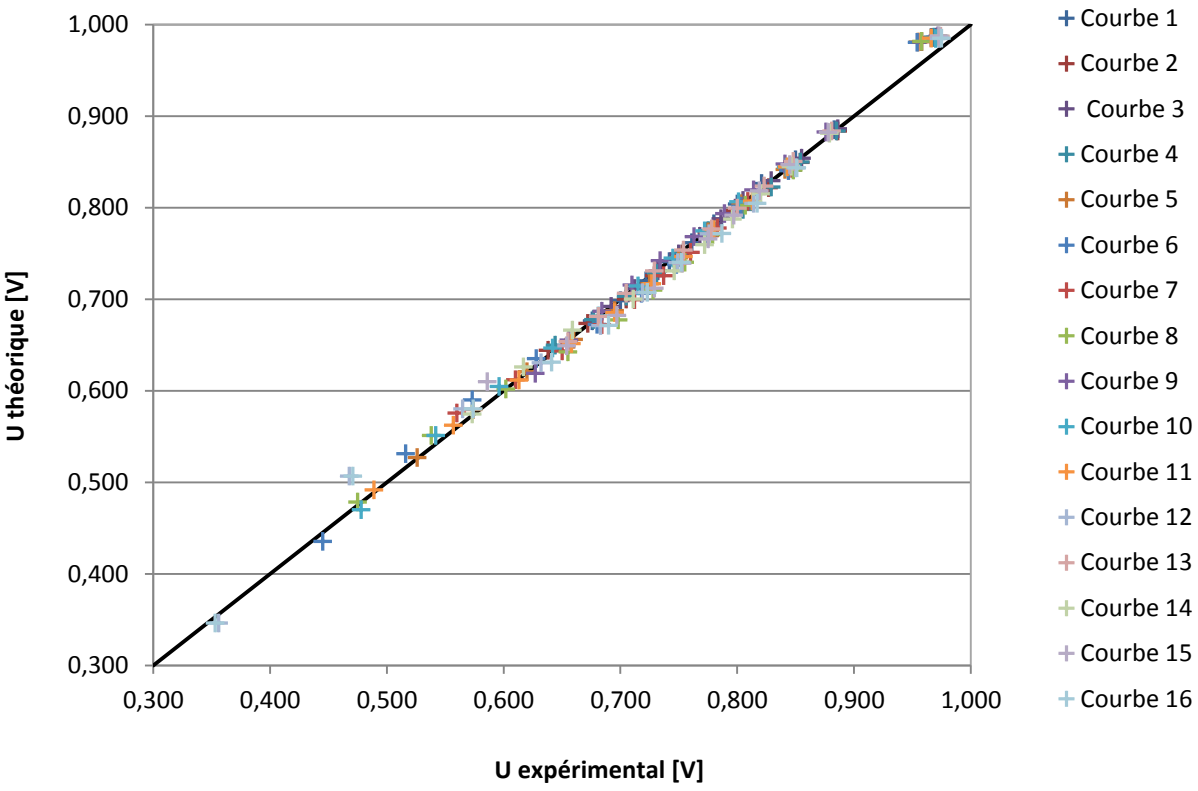


FIGURE 4.7 : GRAPHIQUE DE PARITE DU PEX16

4.2.3 Lois de variation des paramètres en fonction des conditions opératoires

4.2.3.1 Courants d'échange

Les valeurs des paramètres obtenus pour la loi d'Arrhenius sont les suivantes : γ = 0,5, E_a= 58,8 kJ/mol et j_0^{ref} = 9,7.10^{-7} A/cm². Elles sont proches des valeurs données par Neyerlin et al. pour les paramètres cinétiques de l'ORR dans une PEMFC : γ = 0,54 $\pm$ 0,02, E_a= 67 $\pm$ 1 kJ/mol [Ney06]. Ces résultats sont issus de 27 courbes V(I) d'une monocellule alimentée en H_2/O_2, tracées entre 0,03 et 0,5 A/cm², avec une température variant entre 35 °C et 90 °C et une pression entre 1 bar et 4 bar. Subramanian et al., avec un modèle cinétique identique, identifient un ordre de réaction γ = 0,56 $\pm$ 0,03 [Sub12].

Trois voies ont été explorées pour l'identification de ces paramètres :

- utiliser les paramètres déterminés par Neyerlin et al.
- identifier les paramètres en bornant γ entre 0,5 et 1 comme indiqué dans [Bar13] ; c'est la solution qui a été retenue
- identifier les paramètres en bornant γ entre 0 et 2.

Les paramètres identifiés pour ces 3 cas sont listés dans cet ordre dans le

Tableau 4.6.

TABLEAU 4.6 : JEUX DE PARAMETRES IDENTIFIES POUR LA MODELISATION DES COURANTS D'ECHANGE

	Solution n°1	Solution n°2	Solution n°3
$\mathbf{j_0^{ref}}$ **(A/cm²)**	$1{,}05.10^{-6}$	$9{,}70.10^{-7}$	$9{,}01.10^{-7}$
$\boldsymbol{\gamma}$	0,52	0,50	0,37
$\mathbf{E_a}$ **(kJ/mol)**	66	58,8	58,0

La solution n°2 est prise comme référence pour les comparaisons. La variation du courant d'échange de référence est de 7 % pour la solution n°1 et de 8 % pour la solution n°3. Cela affecte peu la modélisation des 16 courbes (Tableau 4.7), ainsi que les prédictions des 3 courbes.

TABLEAU 4.7 : ECARTS POUR LE PEX16 EN FONCTION DES PARAMETRES UTILISES POUR LA MODELISATION DES COURANTS D'ECHANGE

	Erreur absolue (mV)		Erreur relative (%)	
	Maximale	Moyenne	Maximale	Moyenne
$\gamma = 0{,}52$	37	7,2	7,9	1,0
$\gamma = 0{,}50$	38	7,3	8,2	1,0
$\gamma = 0{,}37$	39	7,2	8,3	1,0

De plus, si l'on compare les pertes reconstituées, par exemple pour la courbe C7 (Figure 4.8), la répartition se trouve inchangée. Les indices 1,2 et 3 correspondent respectivement aux trois solutions du Tableau 4.6.

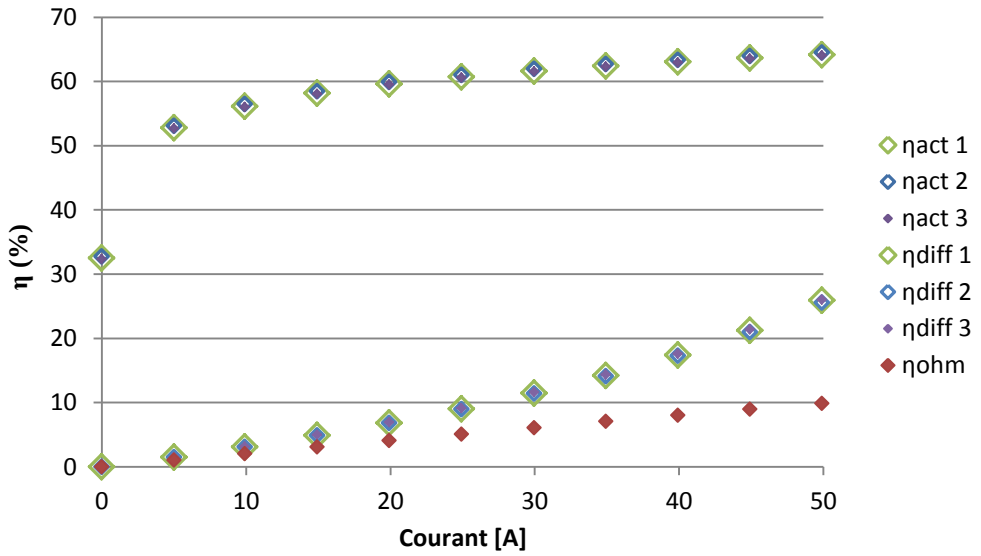
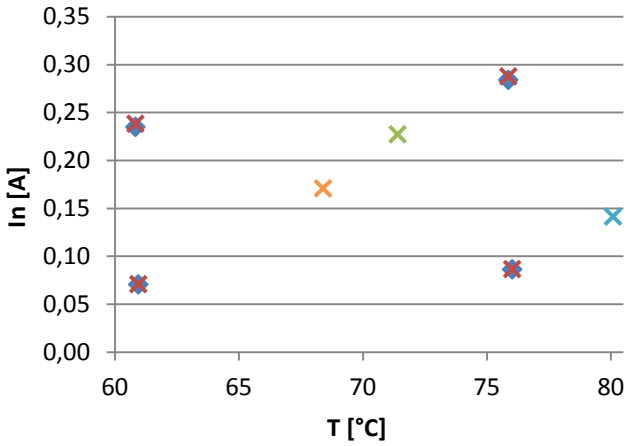


FIGURE 4.8 : COMPARAISON DES PERTES RECONSTITUEES DE LA COURBE C7 EN FONCTION DES PARAMETRES UTILISES POUR LA MODELISATION DES COURANTS D'ECHANGE

4.2.3.2 Courants de cross-over d'hydrogène

Les variations d'I_n avec les conditions opératoires sont modélisées par un modèle affine avec interaction double où les coefficients a, b et c sont à identifier :

$$I_n(T,P) = < I_n > + a * t + b * p + c * t * p \qquad (4.1)$$



$< I_n >$ (A)	0,169
a	0,016
b	0,091
c	0,008

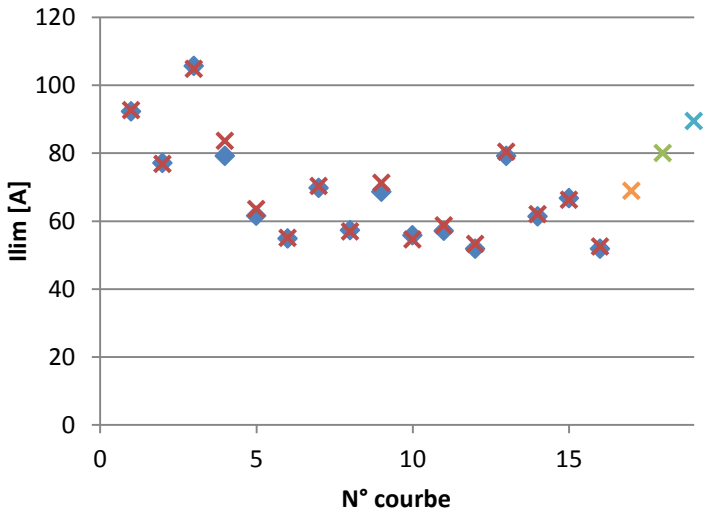
FIGURE 4.9 : MODELISATION DU COURANT DE CROSS-OVER D'H_2

Sans surprise, comme l'atteste la valeur du coefficient b par rapport aux deux autres coefficients, la pression a l'effet le plus fort sur les variations d'I_n. Sur la Figure 4.9 sont aussi affichées les valeurs prédites par la relation (4.1) ainsi paramétrée pour les courbes C17, C18 et C19 qui seront utilisées par la suite pour la validation du modèle (paragraphe 4.2.4).

4.2.3.3 Courants limites de diffusion

Les variations d'I_{lim} en fonction des quatre conditions opératoires sont également modélisées par un modèle affine avec interaction double avec 10 coefficients à identifier (a à j) :

$$I_{lim}(T,P,HR_{air},\lambda_{air}) = < I_{lim} > + a*t + b*p + c*hr + d*\lambda + e*t*p + f*t*hr + g*t*\lambda + h*p*hr + i*p*\lambda + j*hr*\lambda \quad (4.2)$$



$< I_{lim} >$ (A)	68,1
a	6,55
b	10,48
c	-2,71
d	5,35
e	3,19
f	-0,64
g	1,77
h	-1,27
i	1,91
j	-1,24

FIGURE 4.10 : MODELISATION DES COURANTS LIMITES DE DIFFUSION DU PEX16

Là encore, la pression a l'effet le plus important, puis la température et le débit d'air. Il est intéressant de noter que l'on retrouve ici l'ordre et la tendance des effets factoriels principaux observés à 1 A/cm² (Figure 4.2) : un fort effet positif de la pression (coefficient b), des effets positifs de la température et du coefficient de sur-stœchiométrie de l'air du même ordre de grandeur (coefficients a et d) et un effet négatif mineur de l'humidité de l'air (coefficient c). Cela renforce la vraisemblance de la paramétrisation obtenue. Aucun coefficient ne prend de valeur qui puisse être négligée devant les autres. Ils sont donc tous nécessaires à une représentation fidèle des variations du courant limite de diffusion. Cela n'a rien d'étonnant puisque l'ensemble des phénomènes de diffusion, qui sont complexes et divers, ne sont décrits que grâce à une loi à deux paramètres (β et I_{lim}) dont un est fixe par rapport aux conditions opératoires, ce qui constitue une hypothèse forte.

Sur ce graphique également sont représentées les valeurs de courant limite de diffusion prédites pour les courbes C17, C18 et C19 (Figure 4.10).

4.2.3.4 Résistances ohmiques

Les résistances ohmiques sont supposées varier linéairement avec le courant (figure 3.17 chapitre 3). le coefficient directeur et l'ordonnée à l'origine sont modélisés par un modèle affine avec interaction double en fonction des quatre conditions opératoires.

$$R_{ohm} = a(T,P,HR_{air},\lambda_{air}) * I + b(T,P,HR_{air},\lambda_{air}) \tag{4.3}$$

$$\begin{aligned} a(T,P,HR_{air},\lambda_{air}) = &< a > + a_1 * t + a_2 * p + a_3 * hr + a_4 * \lambda + a_5 * t * p \\ &+ a_6 * t * hr + a_7 * t * \lambda + a_8 * p * hr + a_9 * p * \lambda + a_{10} * hr * \lambda \end{aligned} \tag{4.4}$$

$$\begin{aligned} b(T,P,HR_{air},\lambda_{air}) = &< b > + b_1 * t + b_2 * p + b_3 * hr + b_4 * \lambda + b_5 * t * p \\ &+ b_6 * t * hr + b_7 * t * \lambda + b_8 * p * hr + b_9 * p * \lambda + b_{10} * hr * \lambda \end{aligned} \tag{4.5}$$

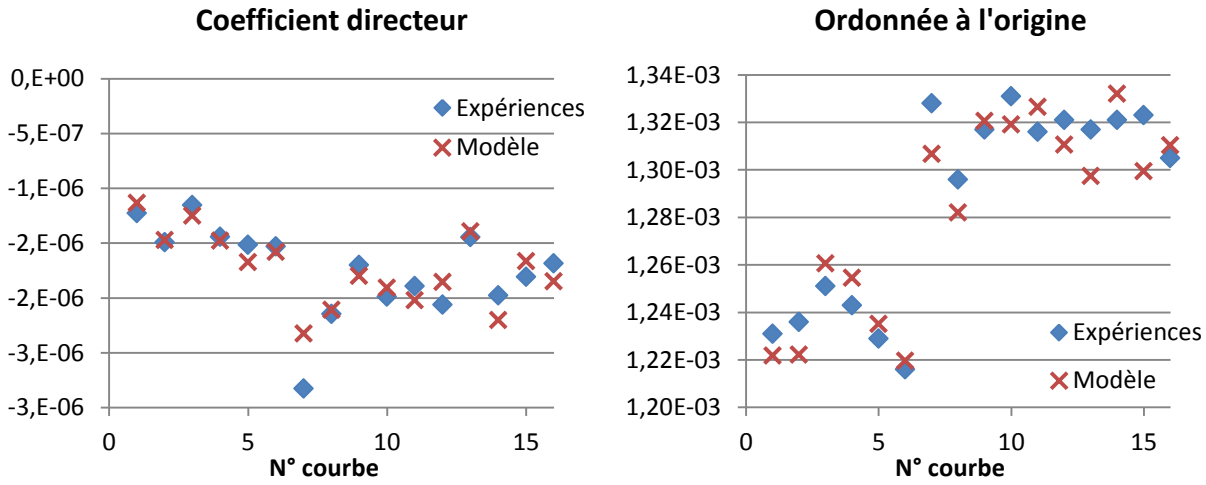


FIGURE 4.11 : MODELISATION DES COEFFICIENTS DU MODELE LINEAIRE DES RESISTANCES OHMIQUES

Les valeurs des 20 coefficients identifiés sont listées en Annexe A. L'écart entre les valeurs modélisées et les valeurs mesurées est plus important que lors de la modélisation du courant équivalent de cross-over et du courant limite de diffusion (Figure 4.9 et Figure 4.10). Néanmoins, nous savons que la conductivité ionique de la membrane, qui constitue la majeure partie de la résistance ohmique, varie de manière non linéaire avec sa température et son taux d'hydratation (équation (2.82)). Il n'est donc pas étonnant que ce modèle simple ne parvienne pas complètement à reproduire l'impact des conditions opératoires sur la résistance électrique.

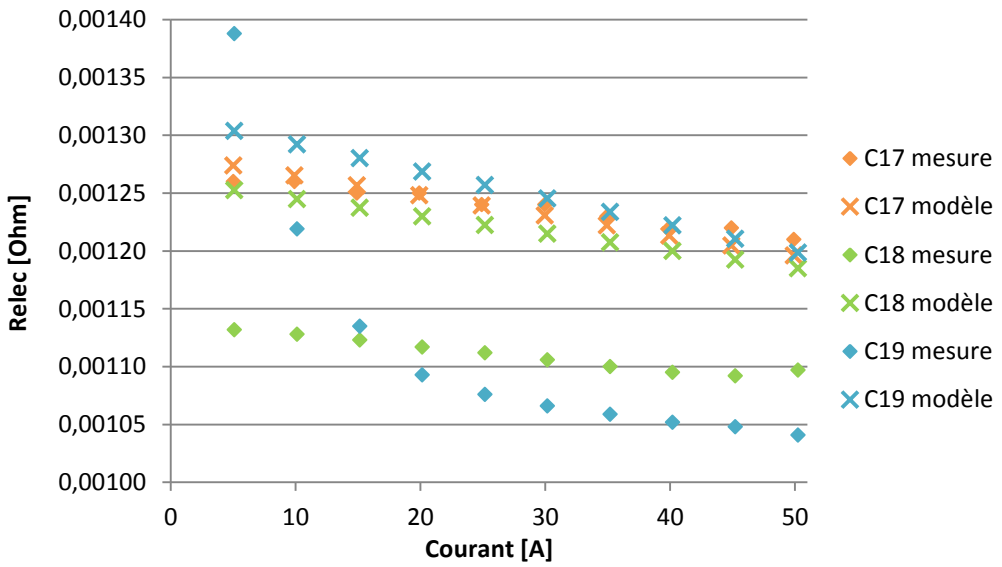


FIGURE 4.12 : PREDICTION DES RESISTANCES OHMIQUES POUR LES COURBES C17, C18 ET C19

Le modèle prédit correctement la résistance ohmique de la courbe C17, mais est très éloigné des valeurs mesurées par SIE pour les courbes C18 et C19. Cela s'explique presqu'intégralement par le fait que la courbe 17 ait été tracée pendant la même campagne que les 16 autres courbes et donc sur la même MEA (MEA5), tandis que les courbes C18 et C19 ont été tracées sur une autre MEA (MEA8). Pour la courbe C3, la résistance électrique moyenne mesurée sur la MEA5 était de 1,22 mΩ, alors qu'elle était de 1,10 mΩ avec la MEA8, soit 0,12 mΩ de moins. L'écart moyen entre mesure et modèle est de 0,11 mΩ pour C18 et 0,17 mΩ pour C19.

4.2.4 Evaluation du caractère prédictif du modèle

Dans les paragraphes précédents, les paramètres du modèle pour les 16 courbes ont été identifiés, et des lois de variations de ces paramètres en fonction des conditions opératoires en ont été déduites. Nous abordons à présent la phase de validation du modèle sur des données n'appartenant pas au PEX16 issues de la troisième campagne d'essais (chapitre 3 paragraphe 3.2.3.3).

4.2.4.1 En interpolation

Le caractère prédictif du modèle à l'intérieur du domaine expérimental a été évalué sur deux courbes : la courbe de référence C17 (67,5/2,75/80/1,875) et la C18 (71,3/3,4/85/2,1). La C17 a été tracée chaque jour de la campagne : nous avons donc un faisceau de courbes dont la meilleure est celle du 1er jour, la moins bonne celle du 4ème, et celle du 6ème jour est utilisée pour la comparaison car elle se situe entre les deux.

	C17
E_{rev} (V)	1,202
j_n (A/cm²)	0,00342
j_0 (A/cm²)	$2{,}09.10^{-6}$
β	0,122
j_{lim} (A/cm²)	1,38

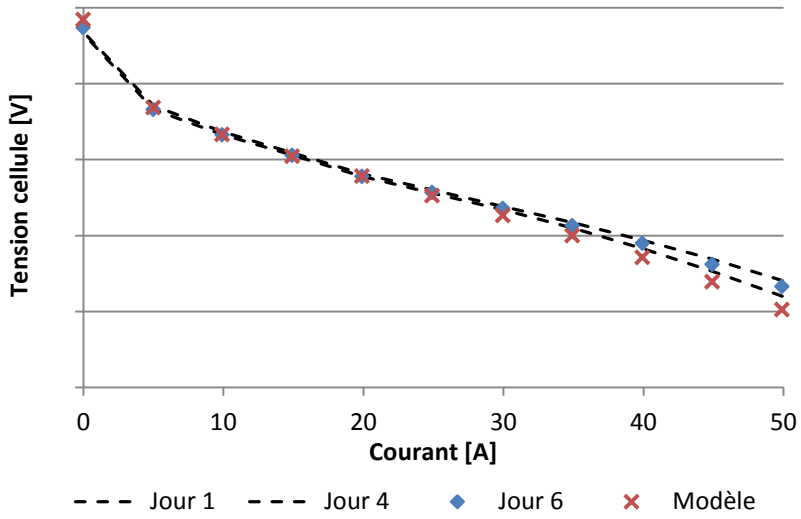


FIGURE 4.13 : COMPARAISON ENTRE PREDICTION ET DONNEES EXPERIMENTALES DE LA COURBE C17

La prédiction est très bonne jusqu'à 0,5 A/cm² (25 A) (écart inférieur à 5 mV), puis l'écart augmente progressivement jusqu'à 1 A/cm² (50 A) où le modèle prédit une tension inférieure de 30 mV à la tension mesurée sur la courbe du 6ème jour. Le modèle surestime donc les pertes dues aux phénomènes de diffusion. Si l'on compare le modèle à la courbe du 4ème jour, l'écart à 1 A/cm² est de 17 mV, et de 38 mV par rapport à celle du 1er jour. Ces valeurs restent cependant dans la fourchette de reproductibilité des mesures de ± 10 mV à 0,5 A/cm² et ± 20 mV à 1 A/cm² (soit un delta maximum de 40 mV). L'erreur moyenne sur la courbe est de 10 mV.

	C18
E_{rev} (V)	1,204
j_n (A/cm²)	0,00445
j_0 (A/cm²)	$2{,}78.10^{-6}$
β	0,122
j_{lim} (A/cm²)	1,60

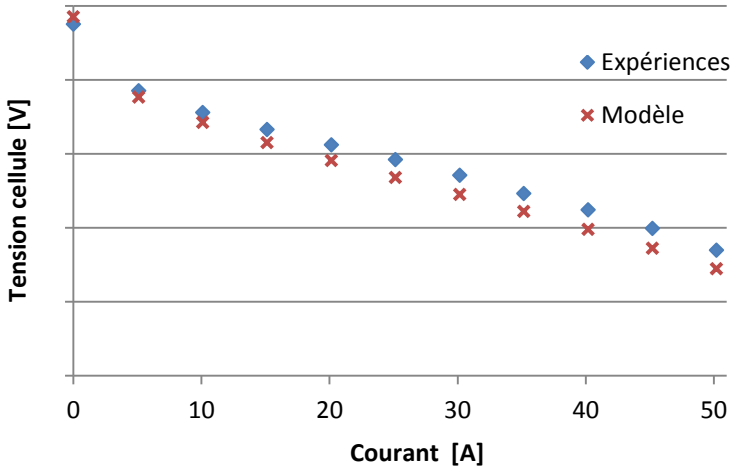


FIGURE 4.14 : COMPARAISON ENTRE PREDICTION ET DONNEES EXPERIMENTALES DE LA COURBE C18

En revanche, on observe un décalage presque constant pour la courbe C18 et donc une erreur moyenne assez élevée de 20 mV et une erreur maximale de 27 mV. Deux paramètres peuvent produire un tel effet sur la courbe de polarisation : le courant d'échange et la résistance ohmique. Si on utilise les R_{ohm}

mesurés à la place des courbes modélisées en 4.2.3.4, cela modifie peu les résultats, l'erreur moyenne diminue légèrement à 18 mV. Une autre explication possible est celle de la stœchiométrie minimale qui est élevée pour cette courbe : 0,7 A/cm², quand celles des courbes C17 et C19 sont à 0,4 A/cm². Or il a été constaté au chapitre 3 paragraphe 3.2.4.3 sur la courbe C17 que lorsque la stœchiométrie minimale était à 1A/cm², les performances de la PAC étaient supérieures de 10 mV à ses performances habituelles. Cette piste est la plus plausible car les deux autres courbes ne mettent pas en évidence de décalage imputable au courant d'échange calculé.

4.2.4.2 En extrapolation

Le caractère prédictif du modèle en dehors du domaine expérimental a été évalué sur la courbe C19 (78,8/2,1/65/2,44). A noter que la pression a été maintenue à l'intérieur du domaine expérimental car il n'était pas possible sur le banc d'essais d'aller au-delà des bornes initialement fixées.

	C19
E_{rev} (V)	1,184
j_n (A/cm²)	0,00283
j_0 (A/cm²)	$3{,}63.10^{-6}$
β	0,122
j_{lim} (A/cm²)	1,79

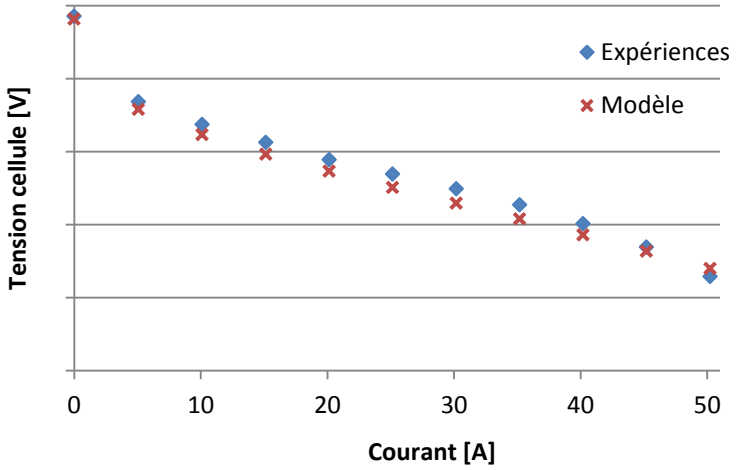


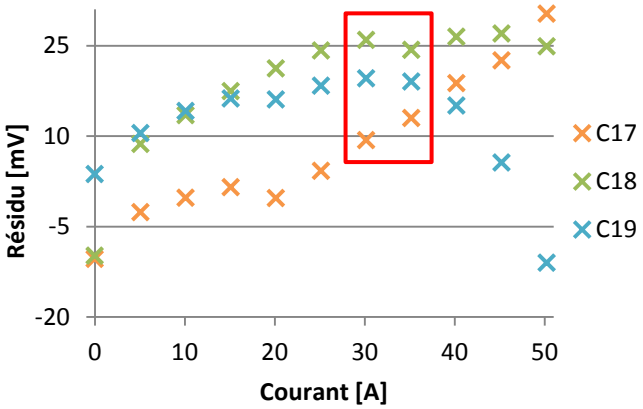
FIGURE 4.15 : COMPARAISON ENTRE PREDICTION ET DONNEES EXPERIMENTALES DE LA COURBE C19

Les prédictions en extrapolation sont satisfaisantes avec un écart maximum entre modèle et données de 20 mV et une erreur moyenne de 14 mV. Dans ce cas également, si on utilise les R_{ohm} mesurés à la place des courbes modélisées en 4.2.3.4, cela modifie quelque peu les résultats : l'erreur moyenne diminue à 11 mV.

Au final les résidus des 3 courbes prédites ne montrent pas de biais particulier du modèle (Figure 4.16). Dans le cas de la courbe C17, l'erreur est croissante avec le courant et les pertes par diffusion surestimées. Pour la courbe C18, on observe un décalage de toute la courbe vers le bas et enfin pour la courbe C19, un décalage similaire jusqu'à 40 A, puis une sous-estimation des pertes par diffusion. Il apparaît donc difficile de diagnostiquer un défaut évident, même si l'on peut en déduire que les phénomènes de diffusion ne semblent pas être décrits de manière assez précise pour être reproduits.

Si l'on considère que le point de fonctionnement nominal de la monocellule se situe vers 0,6 - 0,7 A/cm², alors les prédictions du modèle sont bonnes pour la courbe C17, mais plutôt mauvaises pour les courbes C18 et C19 (25 mV et 20 mV d'écart respectivement, Figure 4.16). Cette différence dans la qualité des prédictions du modèle entre la courbe C17 et les courbes C18 et C19 est certainement liée au changement de MEA comme évoqué précédemment, mais aussi à l'amélioration continue des protocoles expérimentaux qui s'est déroulée tout au long des campagnes d'essais

successives, amenant probablement à de meilleurs résultats sur les campagnes les plus récentes. Cependant, pour les trois courbes, le modèle sous-estime les performances de la PAC.



	$U_{exp} - U_{mod}$ (mV)		
	C17	C18	C19
0,6 A/cm² (30 A)	9	26	20
0,7 A/cm² (35 A)	13	24	19

FIGURE 4.16 : GRAPHIQUE DES RESIDUS DES 3 COURBES PREDITES

4.3 Eléments nouveaux et prospectifs dans la modélisation des PEMFC

Aussi surprenant que cela puisse paraître, il n'existe pas de consensus dans la communauté scientifique pour expliquer l'OCV des PEMFC, dont les valeurs en H_2/air se situent entre 0,95 et 1,05 V. En se basant sur un point de fonctionnement nominal à 0,7 V, une tension réversible à 1,183 V (80 °C/1 bara) et un OCV à 1V, l'écart entre ces deux derniers est responsable de plus d'un tiers de la chute de tension de la PAC. Plusieurs hypothèses sont avancées pour élucider ce fait : les cross-over de gaz voire d'électrons à travers la membrane, la présence d'un potentiel mixte à la cathode causé par l'oxydation du platine ou d'autres réactions secondaires, dont l'oxydation du carbone.

D'autre part, concernant la caractérisation fréquentielle des PEMFC, les SIE, bien qu'étant un outil communément utilisé pour l'étude des PAC, posent des problèmes dans leur interprétation et leur modélisation (chapitre 2 paragraphes 2.2.2.2 et 2.2.2.3). Le postulat selon lequel cette mesure ne contiendrait que la réponse de l'AME commence à être remis en question pour certaines conditions opératoires.

Cette partie présente une brève étude bibliographique sur ces deux thématiques, avant de tenter de les implémenter dans notre modèle dans la section suivante.

4.3.1 Potentiel mixte

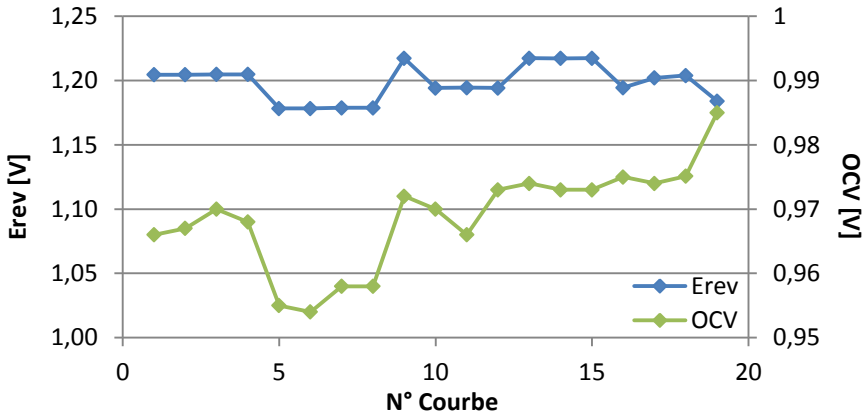


FIGURE 4.17 : COMPARAISON DES E_{REV} THEORIQUES ET DES OCV MESURES LORS DE LA 1ERE CAMPAGNE

Quelles que soient les conditions opératoires, on constate un écart d'au moins 200 mV entre les tensions théoriques et les OCV relevés sur les courbes du PEX16. De plus, les variations de ces deux grandeurs semblent peu corrélées (Figure 4.17).

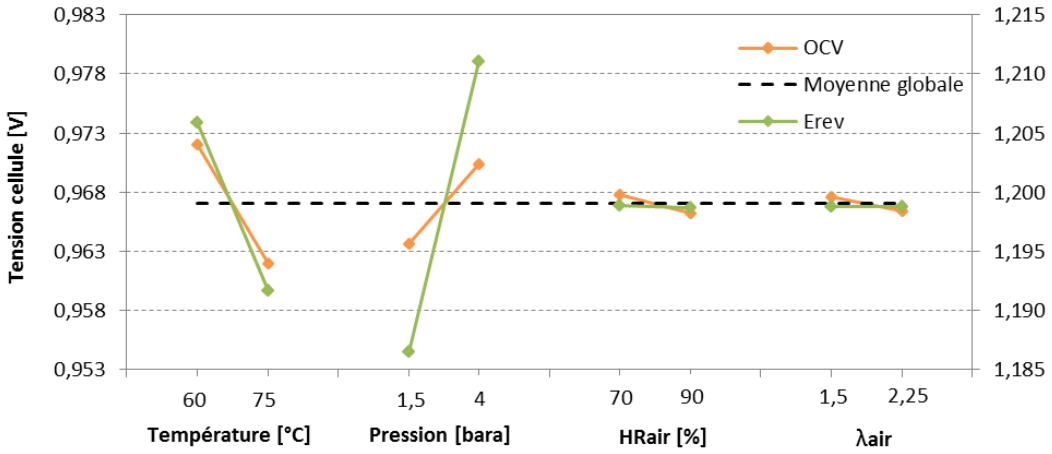


FIGURE 4.18 : SUPERPOSITION DES EFFETS PRINCIPAUX DES 4 FACTEURS DU PEX16 SUR LA TENSION REVERSIBLE E_{REV} ET L'OCV

En effet, si l'on compare les effets des conditions opératoires sur les deux grandeurs, on constate que :

- l'effet de la température est légèrement inférieure à l'OCV
- l'effet de la pression est bien moins important à l'OCV
- les effets de l'humidité relative et du débit d'air ne modifient que peu ou pas la tension théorique, ont un faible impact négatif sur l'OCV.

Comme déjà évoqué, les phénomènes susceptibles d'être impliqués sont les processus parasites décrits au chapitre 2 paragraphe 2.1.5.5 :

- perméation des gaz réactifs à travers la membrane
- courts-circuits internes
- oxydation du catalyseur

- corrosion du support catalytique en carbone

A l'unanimité, la perméation d'H_2 à travers la membrane joue un rôle prépondérant dans la valeur de l'OCV [Bar13, Lar03]. Les résultats expérimentaux obtenus par Zhang et al. avec deux membranes d'épaisseur différentes (Nafion 112 et Nafion 117), mais des électrodes identiques, confirment qu'avec une membrane plus fine, et donc un cross-over gazeux plus important, la valeur de l'OCV est plus basse (Figure 4.19).

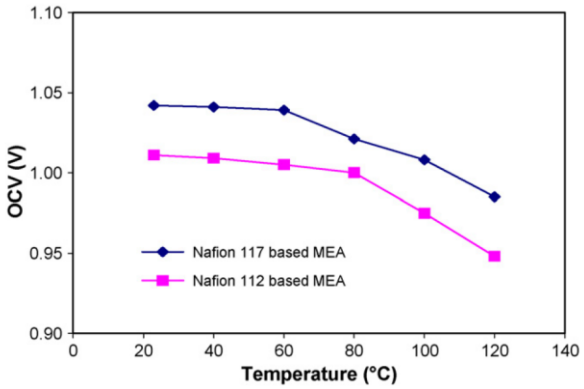


FIGURE 4.19 : OCV MESURES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DANS LES MEMES CONDITIONS OPERATOIRES ET AVEC DES AME IDENTIQUES EXCEPTEE L'EPAISSEUR DE LA MEMBRANE [ZHA06]

Les publications sur le sujet divergent cependant sur l'intervention d'un ou plusieurs autres phénomènes dans la chute de potentiel. Zhang et al. concluent, d'après leurs mesures et leurs calculs, que le potentiel mixte causé par l'oxydation du Pt et le cross-over d'H_2 sont les facteurs principaux à prendre en compte [Zha06]. Alors que Vilekar et al. reproduisent les mêmes données expérimentales avec un modèle simple où le cross-over d'H_2 (calculé théoriquement) suffit à expliquer entièrement la différence entre la tension réversible et l'OCV [Vil10]. Ils excluent la possibilité d'un potentiel mixte, arguant que les réactions mises en jeu ne pourraient avoir lieu indéfiniment. Jung et al., en revanche, étudient l'OCV avec un modèle analytique 2D incluant la perméation des gaz réactifs et la réaction d'oxydation du carbone [Jun12].

Comme rapporté au chapitre 2 paragraphe 2.1.5.5, pour une AME saine, le courant de court-circuit et la perméation de l'O_2 entraînent des courants internes bien moins importants que la perméation d'H_2. La corrosion du carbone aurait une dynamique très lente, bien qu'elle soit accélérée par le haut potentiel de l'OCV. Nous n'avons cependant pas trouvé de données sur la cinétique de cette réaction dans ces conditions pour appuyer cette hypothèse. De plus, elle entraîne une dégradation irréversible des couches catalytiques, contrairement à l'oxydation du Pt qui est réversible. Ce peu d'éléments font de l'oxydation du Pt un candidat plus probable que celle du carbone pour établir un potentiel mixte. La corrosion du carbone est présente à l'OCV, mais nous considèrerons que sa contribution à la modification de la tension à vide est négligeable.

Deux phénomènes semblent donc les plus susceptibles d'intervenir lorsqu'aucun courant ne circule entre les bornes de la PAC : le cross-over d'H_2 et un potentiel mixte à la cathode due à l'oxydation du Pt [Bar13, Son07, Zha06]. La participation des autres phénomènes parasites est considérée comme mineure.

Par ailleurs, le modèle quasi-statique employé jusqu'ici (équation (2.106)), basé sur la tension théorique réversible de la formation de l'eau et la loi de Butler-Volmer, suppose que la cathode ne

change pas d'état le long de la courbe de polarisation [Man06]. Or comme on le constate sur les voltamogrammes cycliques (chapitre 2 paragraphe 2.2.5 figure 2.30) et comme l'affirment plusieurs groupes de recherches [Liu10, Sub12, Zha14], l'état de la cathode en Pt en présence d'eau et d'oxygène dépend de son potentiel. Trois zones entre 0 et 1V peuvent être distinguées, correspondant à trois états différents de la surface du Pt :

- entre 1 et 0,8-0,6 V : mélange de PtOH, PtO et Pt
- entre 0,8-0,6 V et 0,4-0,3 V : Pt pur
- en dessous de 0,3 V : Pt-H

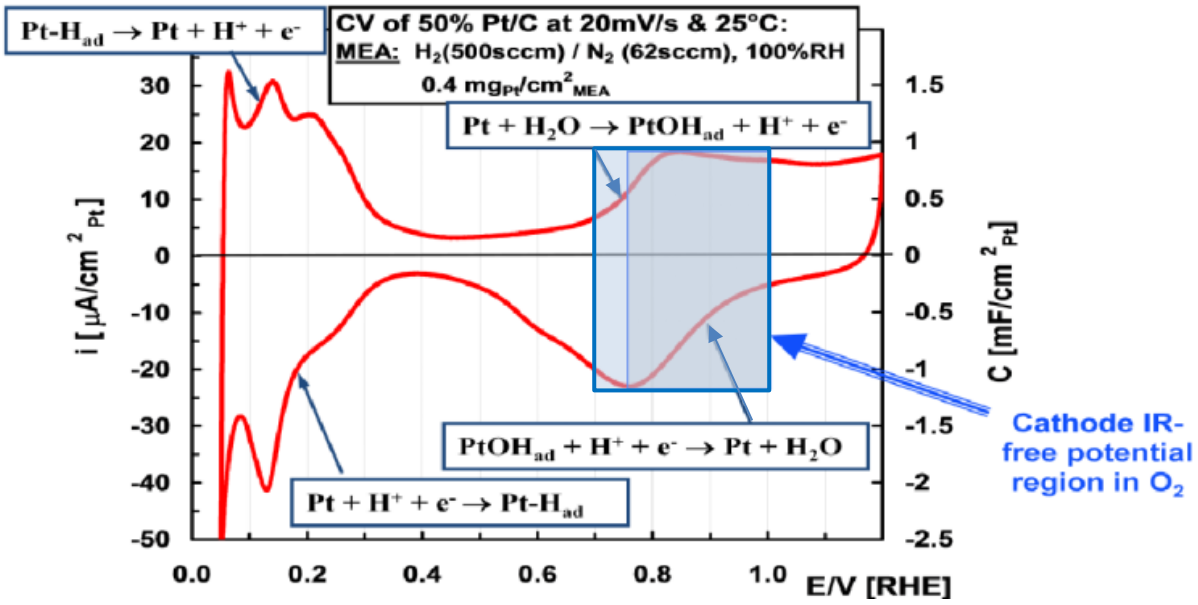


FIGURE 4.20 : VOLTAMMOGRAMME CYCLIQUE TYPIQUE D'UNE PEMFC [MAT08]

La Figure 4.20 met en évidence les réactions successives se déroulant au cours d'une voltammétrie cyclique. La zone bleue correspond à la région de potentiel dans laquelle la cathode fonctionne : elle se chevauche avec celle où le Pt est au moins partiellement oxydé [Mat08].

L'état de la cathode changeant avec son potentiel et donc avec le courant, tous les paramètres liés à la cinétique de la réaction sont susceptibles de varier au cours du tracé d'une courbe de polarisation. Les oxydes de platine peuvent interférer de deux manières :

- comme un poison pour le catalyseur en occupant des sites catalytiques : le courant d'échange apparent diminue car la surface catalytique disponible est réduite.

- comme des intermédiaires de la réaction : le mécanisme réactionnel est potentiellement modifié, et le coefficient de transfert de charge, le nombre d'électrons échangés et l'ordre de la réaction le sont aussi conjointement.

Dans les deux cas, la présence des oxydes de Pt explique très vraisemblablement le fameux doublement de la pente de Tafel [Mai14, Sub12]. Tant que la plage de fonctionnement de la pile se situe entre 1 V et 0,7 V, $\alpha^*n = 1$ est approprié pour représenter les pertes d'activation. Pour des potentiels inférieurs cela est moins adapté (chapitre 2 paragraphe 2.1.5.1.3).

Trois manières d'inclure l'oxydation du Pt dans la modélisation de la courbe de polarisation de manière macroscopique ont été proposées dans la littérature :

- Scinder la courbe courant-tension en deux parties pour refléter le changement de surface du catalyseur et identifier des paramètres pour chacune [Son07]. Dans ce cas, les auteurs ont fixé la séparation à 0,4 A/cm². A basse densité de courant, la surface de la cathode est partiellement couverte d'oxyde de platine créant un potentiel mixte, le COV d'H_2 est important, et les pertes dues au transport de matière sont négligées. A forte densité de courant, le catalyseur est sous forme de platine pur et le COV négligeable donc la tension théorique réversible est prise comme référence, les pertes par diffusion sont modélisées.

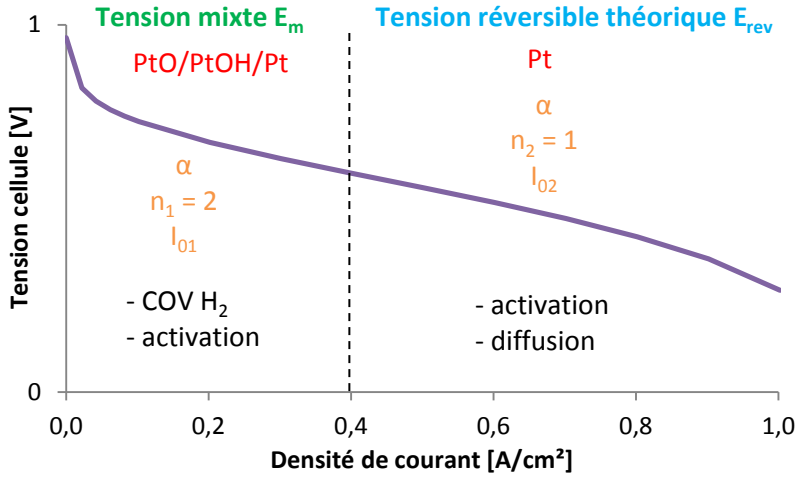


FIGURE 4.21 : PHENOMENES MODELISES PAR SONG ET AL. DANS CHAQUE ZONE DE LA V(I) [SON07]

- Mettre un terme fonction du taux de recouvrement en oxyde de Pt dans l'équation de Butler-Volmer (chapitre 2 équation (2.38)) pour reproduire la transition de la pente de Tafel [Sub12].

$$I = I_0^{ref}(1-\theta)exp\left(-\frac{\omega_T\theta}{RT}\right)\left(\frac{P}{P_{ref}}\right)^{\gamma} exp\left(\frac{-\alpha nF}{RT}\eta\right) \quad (4.6)$$

Avec θ le taux de recouvrement en oxyde de Pt qui est fonction du potentiel de l'électrode et ω le paramètre énergétique de l'isotherme de Temkin. Subramanian et al. font l'hypothèse que le taux de recouvrement dépend seulement du potentiel de l'électrode et pas de la pression partielle d'O_2. Il est mesuré par voltammétrie cyclique. Le CTC est fixé à 0,25 (rapporté à n = 2) correspondant à la seconde pente de Tafel lorsque le taux de recouvrement en oxyde de Pt est nul.

- Avoir un CTC qui varie avec le courant avec un nombre d'électrons fixe, ce qui permet de modifier la pente de Tafel. Mainka et al. suggèrent d'utiliser les SIE pour extraire le CTC via l'estimation de R_{act} [Mai14]. Le nombre d'électrons est fixé à 2 quel que soit le courant car il se réfère à la réaction globale d'ORR par mole d'eau produite. Ils identifient un CTC cathodique qui diminue de 0,8 à bas courant à 0,1 à 1 A/cm², soit bien plus qu'une division

par deux. Le CTC variable n'est pas introduit dans un modèle de courbe QS, mais cela paraît tout à fait envisageable.

Une autre solution est proposée dans nos travaux, proche de la première, mais valable sur l'intégralité de la courbe de polarisation et sans ajout de paramètres supplémentaires à identifier, à la différence des seconde et troisième solutions.

Rappelons que la pente de Tafel est liée directement au CTC et au nombre d'électrons échangés dans l'étape cinétiquement limitante de la réaction globale. Une courbe de polarisation classique (1 V < U < 0,4 V) peut être divisée en deux parties en fonction de l'état du catalyseur comme proposé par Song et al. mais en basant la limite sur la tension et non pas le courant, par exemple 0,7 V. A 80 °C, la première pente de Tafel est estimée à 70 mV/dec soit un produit α*n de 1 et la seconde 140 mV/dec soit un produit α*n de 0,5. Le mécanisme réactionnel changeant possiblement entre les deux zones, il est plus juste de raisonner en terme de pente ou de produit α*n, et cela permet d'éviter des confusions.

Le choix a été fait précédemment (chapitre 2 paragraphe 2.1.5.1.1) de maintenir ces deux paramètres constants pour toute la courbe de polarisation : α = 0,5 et n = 2 le nombre d'électrons échangés dans la réaction globale (ces valeurs correspondent à la pente de Tafel à bas courants).

Ici apparaît clairement toute la difficulté à améliorer la précision de notre modèle tout en conservant son caractère global et sa cohérence. Si l'on souhaite préserver la simplicité du modèle tout en incluant le changement de pente de Tafel, il nous est possible d'agir soit sur le courant d'échange I_0 (comme Subramanian et al. équation (4.6)) soit sur la tension théorique réversible E_{rev}, qui est l'option que nous avons choisie.

Song et al. commutent du potentiel mixte à bas courant à la tension réversible à fort courant et changent même globalement de modèle entre les deux parties de la courbe (Figure 4.21) [Son07]. Dans notre modèle, au contraire, le potentiel mixte est pris comme potentiel de référence pour toute la courbe de polarisation et tous les paramètres cinétiques sont maintenus constants avec le courant : ce qui constitue une démarche originale. Cette méthode est cohérente puisque le modèle décrira plus fidèlement la réalité physique à bas courant, là où les phénomènes d'activation sont déterminants dynamiquement parlant. Ce point est crucial si l'on souhaite aboutir à un modèle qui soit aussi dynamique, et donc notamment mettre en commun des paramètres entre le modèle QS et le modèle DPS. Il est alors indispensable d'être le plus précis possible à bas courant pour rester cohérent : en effet le CTC détermine le rayon de l'arc des spectres d'impédance dans cette zone.

Le choix (habituel) de maintenir un courant d'échange constant sur toute la courbe de polarisation implique que le doublement de la pente de Tafel entraîne une augmentation de la surtension d'activation en-dessous de 0,7 V. En conservant le potentiel mixte sur toute la courbe, cette augmentation de la surtension d'activation est artificiellement transférée sur la chute de tension provoquée par le potentiel mixte.

Nous souhaitons maintenant vérifier qu'il est possible numériquement d'appliquer les hypothèses de E_m, α*n et I_0 constants avec le courant, tout gardant la cohérence avec le constat du doublement de la pente de Tafel. La première approximation de ce raisonnement est de considérer les pertes d'activation comme constantes à forts courants, ce qui est acceptable car elles augmentent effectivement peu au-delà de 0,4 A/cm². D'autre part, pour valider l'hypothèse de transfert des pertes d'activation au potentiel mixte, il faut vérifier que la chute de tension due au potentiel mixte peut égaler les pertes

d'activation à forts courants (équation (4.7)). Dans cette optique, nous avons cherché les courants d'échange qui permettaient cette égalité pour les quatre courbes du PEX4 (le calcul des potentiels mixtes sera détaillé dans la suite du développement 4.4.1). Pour chaque courbe, le calcul a été mené au point de courant correspondant à une tension de 0,7 V.

$$E_{rev} - E_m = \eta_{act} = \frac{RT}{\alpha n F} ln\left(\frac{j + j_n}{j_0}\right) \tag{4.7}$$

TABLEAU 4.8 : COURANTS D'ECHANGE PERMETTANT L'EGALITE A FORTS COURANTS ENTRE LA CHUTE DE TENSION DUE AU POTENTIEL MIXTE ET LES PERTES D'ACTIVATION

	$(E_{rev}-E_m) = \eta_{act}$(0,7 V) (V)	**j_0 (A/cm²)**	**j_0 (A/cm²) modèle QS PEX4**
C3	0,178	$5{,}42.10^{-5}$	$1{,}05.10^{-3}$
C7	0,137	$2{,}96.10^{-4}$	$2{,}14.10^{-4}$
C11	0,155	$1{,}53.10^{-4}$	$1{,}51.10^{-4}$
C13	0,171	$5{,}75.10^{-5}$	$4{,}15.10^{-4}$

La démonstration fonctionne bien pour les courbes BP (C7 et C11) : les courants d'échange calculés sont proches de ceux identifiés par la suite lors de la modélisation QS (4.4.2). En revanche, les courants d'échange obtenus pour les courbes HP (C3 et C13) sont bien inférieurs à ceux identifiés, et inférieurs à ceux des courbes BP, ce qui n'est pas cohérent avec l'équation (2.103) employée précédemment pour le PEX16. Le décalage provient peut-être du calcul des potentiels mixtes qui fait intervenir plusieurs grandeurs mesurées et donc susceptibles d'être erronées (4.4.1), ou du choix arbitraire de 0,7 V comme tension de démarcation des deux zones : selon la littérature cette valeur est comprise entre 0,8 et 0,6 V.

Au bilan, le raisonnement est tout de même validé : il existe des courants d'échange tels que l'augmentation des pertes d'activation à fort courant due au doublement de la pente de Tafel, si l'on suppose un courant d'échange constant, soit compensée numériquement par la chute de tension introduite par le potentiel mixte dans notre approche.

Suite à ces manipulations modélistiques, il faut garder à l'esprit que l'objectif de notre démarche est de reproduire et prédire des courbes de polarisation et non pas d'accéder aux propriétés physiques intrinsèques du composant (notamment de la couche catalytique).

L'emploi du potentiel mixte dans le modèle quasi-statique permet finalement de traiter deux problématiques simultanément : la modélisation de l'OCV et la prise en compte de l'oxydation du Pt dans la cinétique de l'ORR.

La Figure 4.22 (a) illustre de manière schématique l'évolution des paramètres avec le courant, qui probablement changent progressivement, mais dont on ne connaît pas les profils. En comparaison, la Figure 4.22 (b) représente le modèle QS auquel nous avons abouti et dans lequel tous les paramètres sont constants.

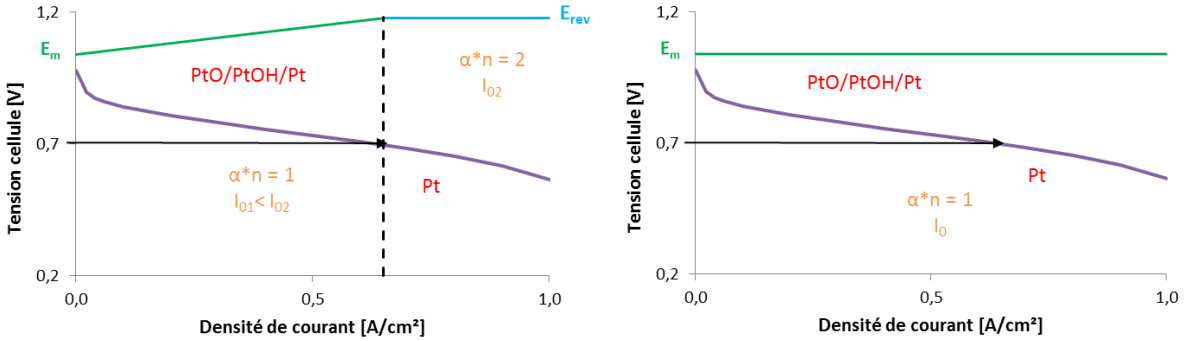


FIGURE 4.22 : (A) COURBE TENSION-COURANT EN DEUX PARTIES AVEC TOUS LES PARAMETRES D'ACTIVATION ET LE POTENTIEL THEORIQUE VARIANT AVEC LE COURANT (B) MODELE DE COURBE TENSION-COURANT PROPOSE DANS CETTE THESE AVEC TOUS CES PARAMETRES CONSTANTS

Le potentiel mixte d'abandon ou potentiel de repos d'une électrode est le potentiel pris par cette électrode en présence de plusieurs couples rédox avec des vitesses de réaction significatives [Dev07]. Il est compris entre les potentiels d'équilibres E_{eq} de chacune des réactions (Figure 4.23). Il se calcule en écrivant que la somme des deux contributions au courant est nulle. Ainsi pour le cas simple de deux réactions dont les étapes cinétiquement déterminantes sont monoélectroniques et ayant chacune un coefficient de transfert de charge égal à 0,5, on obtient :

$$E_m = \frac{1}{2}\left(E_{eq1} + E_{eq2}\right) + \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{I_{02}}{I_{01}}\right) \qquad (4.8)$$

Si de plus on suppose leurs courants d'échange égaux, alors le potentiel mixte est simplement la moyenne des potentiels théoriques des deux réactions :

$$E_m = \frac{1}{2}\left(E_{eq1} + E_{eq2}\right) \qquad (4.9)$$

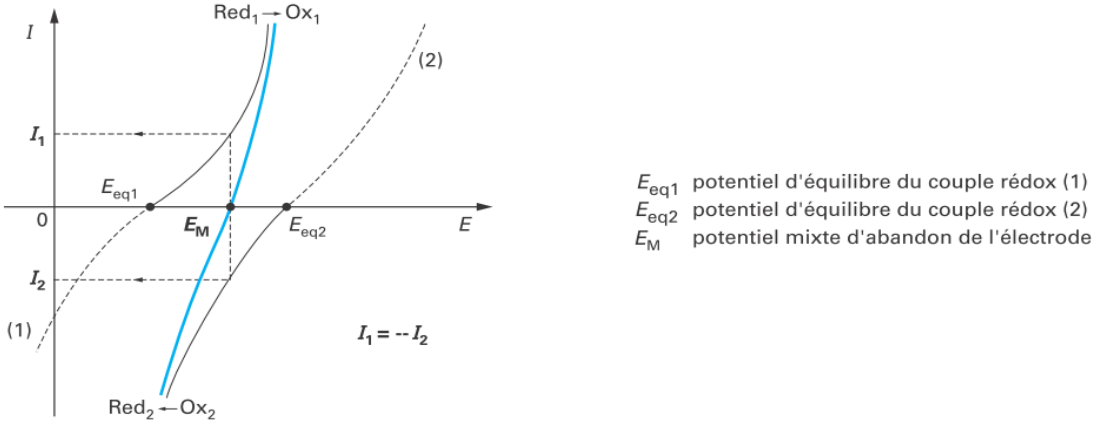


FIGURE 4.23 : POTENTIEL MIXTE D'UNE ELECTRODE EN PRESENCE DE DEUX COUPLES REDOX [DEV07]

En plus de la réaction de réduction de l'O_2 (équation (2.4)) :

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2O \qquad E^0 = 1{,}229 \text{ V vs ESH}$$

deux réactions pourraient intervenir dans l'établissement d'un potentiel mixte à la cathode :

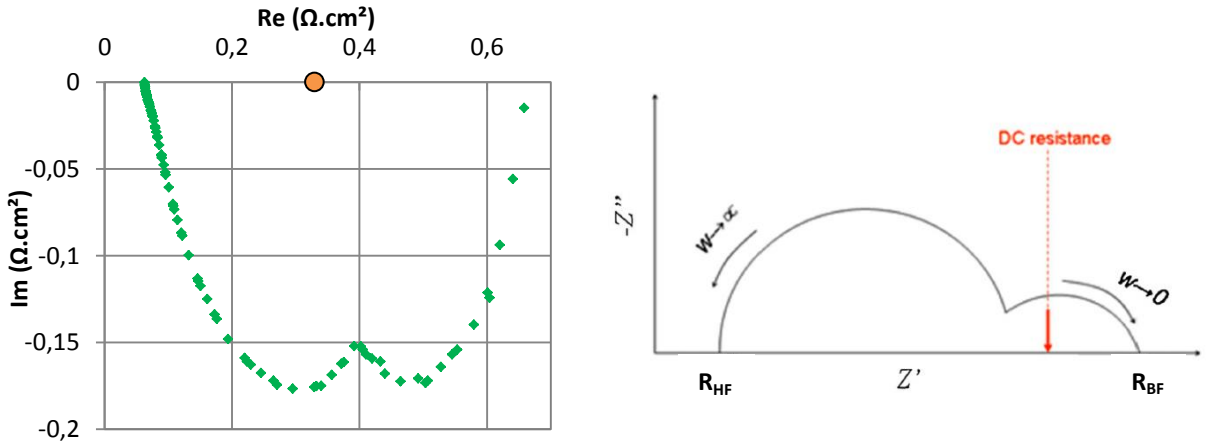
$$Pt + H_2O \leftrightarrow PtO + 2H^+ + 2e^- \qquad E^0 = 0{,}88 \text{ V vs ESH} \qquad (4.10)$$

$$Pt + H_2O \leftrightarrow PtOH + H^+ + e^- \qquad E^0 = 0{,}62 \text{ V vs ESH} \qquad (4.11)$$

Etant donné le nombre important d'hypothèses formulées pour arriver au résultat simple de l'équation (4.9), il ne paraît pas possible d'accéder à des valeurs théoriques du potentiel mixte. Cependant Zhang et al. se sont basés sur la valeur de 1,06 V (25 °C, 1 atm) pour leurs calculs, qui est issue d'essais en solution acide saturée en O_2 [Zha06].

4.3.2 Impédance de canal

Pour les piles PEM alimentées en air, les diagrammes d'impédance à moyennes et fortes densités de courant présentent deux arcs principaux (Figure 4.24). Le premier est généralement attribué aux phénomènes ayant lieu dans les électrodes (cinétique électrochimique, transport des protons), et le second aux phénomènes de transport des espèces dans les couches de diffusion (chapitre 2 paragraphe 2.2.2.2). Plus la stœchiométrie de l'air est faible, plus le diamètre du second arc augmente ; il disparaît en général complètement en fonctionnement H_2/O_2. Ces observations sont communément expliquées par une évacuation de l'eau produite par la réaction accélérée par un débit d'air plus important, et une diffusion plus lente de l'O_2 dans l'N_2 dans les GDL. Cela sous-entend que les oscillations de concentration en O_2 créées au niveau des sites réactifs par l'ondulation en courant de la SIE restent confinées dans les couches de diffusion.



(a) **(b)**

FIGURE 4.24 : (A) SPECTRE D'IMPEDANCE A 35 A DE LA COURBE C11
(B) SCHEMA D'UN SPECTRE TYPIQUE DE PEMFC ALIMENTEE EN H_2/AIR [MAR12]

Les spectres d'impédance sont théoriquement le reflet du comportement intrinsèque de la PAC. Cependant un décalage entre la pente locale de la courbe de polarisation, R_{DC} (point orange sur la Figure 4.24 (a)), et la résistance basse fréquence du spectre d'impédance, R_{BF}, a été observé à plusieurs reprises (Figure 4.24 (b)). Il a été constaté sur des cellules segmentées [Mai11, Zam13], mais également sur des monocellules [Mak05, Set15], et des cellules de stack séparément [Cha15a]. La géométrie des canaux n'affecte pas le phénomène puisqu'il a été observé sur des cellules avec des canaux en configuration parallèle [Mai11] aussi bien qu'en configuration serpentin [Cha15a, Mak05, Set15, Zam13]. Comme le souligne Chandesris et al., à courant modéré (près du point de fonctionnement d'une PAC : 0,4 - 0,6 A/cm²), la pente de la courbe de polarisation est peu affectée par les variations de stœchiométrie, alors que le pseudo-diamètre du spectre d'impédance change notablement [Cha15a].

De plus, une ou plusieurs boucles à la transition entre les deux arcs ont été observées expérimentalement sur des spectres d'impédance [Zam13], et reproduites numériquement [Che13, Kul12, Mar12]. Dans les deux cas, il s'agit de spectres d'impédance locaux effectués sur des piles segmentées. Les boucles sont en général visibles sur les spectres des segments les plus proches de la sortie d'air, mais n'apparaissent pas sur les spectres globaux (de la cellule en entier). Pourtant elles sont présentes sur plusieurs de nos relevés expérimentaux (paragraphe 4.4.3 Figure 4.37). Dans les mesures de Zamel et al., leur taille varie avec l'humidité relative cathodique et elles se forment autour d'une fréquence de 2,4 Hz [Zam13].

Toutes ces constatations seraient la conséquence de l'occurrence de deux phénomènes intempestifs lors de la SIE :

- Généralement, les SIE sont effectuées à débits fixes et donc à stœchiométrie variable, alors que les courbes de polarisation sont tracées à stœchiométrie fixe. Ainsi il ne peut pas y avoir convergence vers la réponse en stationnaire à basse fréquence sur les spectres d'impédance car les conditions opératoires ne sont pas les mêmes. Cela impliquerait un biais systématique entre R_{DC} et R_{BF} [Cha15a, Mar12]. Il serait intéressant de vérifier cette assertion en adaptant les débits de gaz à basse fréquence lors du tracé de la SIE, pour voir si cela modifie le spectre. Cependant, cette manipulation semble difficile à mettre en place techniquement à cause de la limitation imposée par la dynamique de la boucle de régulation des débits.

- Les oscillations de courant (en galvanostatique) imposées lors de la SIE créent une oscillation de la concentration en O_2 qui se répercute jusqu'à l'interface GDL/canal. Cette onde se propage via la convection forcée d'air dans les canaux. Elle s'amplifie au fur et à mesure de sa progression vers la sortie de la pile, et interagit avec les ondes générées localement au fil des canaux [Che13, Kul12, Mar12, Sch07a, Zam13]. De plus, la consommation de réactif entraîne un appauvrissement en O_2 le long des canaux et une diminution de la densité de courant. Cela explique pourquoi l'écart entre R_{DC} et R_{BF} est faible voire inexistant pour un fonctionnement en O_2 pur et sera le plus accentué pour des stœchiométries faibles : plus la concentration moyenne dans le canal est faible, plus la différence de concentration entre l'entrée et la sortie sera grande [Kul12, Mar12, Sch07b].

Schneider et al. ont, les premiers, mis en évidence des oscillations de la phase gaz dans les canaux cathodiques en réalisant des mesures d'impédance locale sur une monocellule de 200 cm² avec 28 canaux parallèles et une électrode segmentée en 10 parties. Pour cela, ils ont mesuré les oscillations de

la concentration en O_2 en sortie de la cellule en la connectant fluidiquement à une seconde pile faisant office de capteur (Figure 4.25 (a)). Les variations de tension enregistrées sur cette dernière ont la même fréquence que la perturbation imposée par la SIE sur la première, mettant en évidence le couplage entre les deux composants via le flux d'air (Figure 4.25 (b)). Il y a donc une oscillation de la concentration en O_2 à l'interface GDL/canal qui se propage de l'entrée vers la sortie par la circulation d'air à la cathode, créant un couplage entre les segments de la pile par la phase gaz [Sch07a]. Celui-ci affecte l'impédance locale le long du canal et donc déforme le spectre d'impédance global de la cellule en dessous de 10 Hz. L'impédance des canaux les plus proches de l'évacuation d'air est la plus perturbée, car elle cumule les oscillations d'O_2 générées par tous les segments en amont, et car la concentration en O_2 y est la plus faible [Sch07b]. Ils ont également montré expérimentalement dans la première partie de leurs travaux que l'amplitude du courant d'excitation de la SIE n'avait pas d'impact sur la manifestation du phénomène sur le spectre global. Cette observation a été reproduite par Chandesris et al. à 0,4 A/cm² pour 4 sur-stœchiométries d'air différentes et trois amplitudes de perturbation : 5 %, 10 % et 20 % [Cha15b]. Nous avons fait un constat identique au cours d'essais exploratoires qui ne sont pas rapportés dans cette thèse.

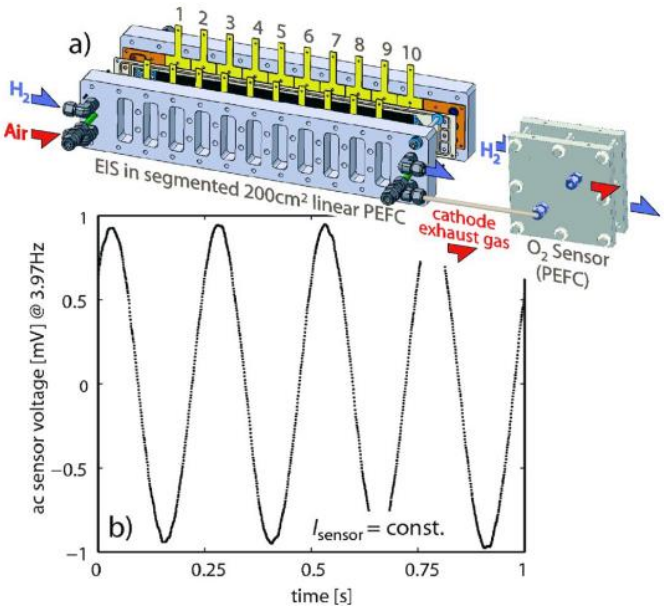


FIGURE 4.25 : (A) DISPOSITIF EXPERIMENTAL UTILISE PAR SCHNEIDER ET AL.
(B) REPONSE EN TENSION DE LA CELLULE CAPTEUR A COURANT CONSTANT [SCH07A]

Suite à ces premières études, plusieurs modèles pseudo 2D ont vu le jour pour valider de manière théorique les hypothèses formulées par Schneider et al. [Kul12, Mar12]. Ils prennent en compte à la fois la diffusion usuelle de l'O_2 à travers les couches de la MEA, son transport perpendiculairement dans les canaux à vitesse constante, et un profil de concentration décroissant (Figure 4.26). Les simulations montrent toutes que sur les spectres d'impédance locaux, le second arc augmente progressivement vers la sortie du canal, au fur et à mesure que la concentration en O_2 diminue. Une limitation de ces modèles est que, de par leur conception, ils ne s'appliquent qu'à des configurations de canaux en parallèle. Ces travaux confirment le rôle des oscillations en O_2 dans la présence du biais sur les spectres d'impédance, ainsi que l'influence de la stœchiométrie en air sur l'ampleur du phénomène.

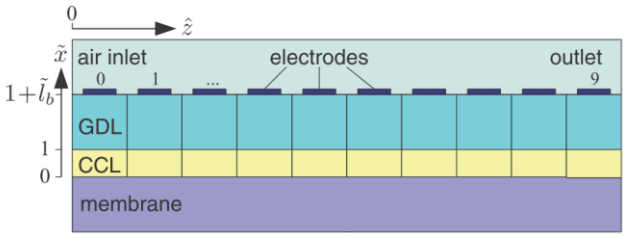


FIGURE 4.26 : EXEMPLE DE SCHEMA UTILISE POUR LA MODELISATION PSEUDO-2D OU 1+1D DE LA CATHODE D'UNE PEMFC A ELECTRODE SEGMENTEE [KUL12]

Maranzana et al. ont développé un modèle analytique avec une couche de diffusion globale équivalente (CL + GDL), et proposent à l'issue de leur raisonnement, un nombre adimensionnel fonction des constantes de temps de la convection dans le canal et de la diffusion dans l'AME pour quantifier l'impact du phénomène $\left(M = \frac{\tau_{conv}}{\tau_{diff}}\right)$ [Mar12].

Le modèle quasi-2D de Kulikovsky reproduit le fonctionnement de la cathode en prenant en compte la cinétique de la réaction et le transport de l'O_2 dans l'AL, la GDL et le canal [Kul12]. Les simulations aboutissent à des spectres locaux avec une à plusieurs boucles à l'intersection des deux lobes. Il suggère qu'elles soient le résultat de l'interférence entre les oscillations de gaz provoquées localement par la SIE et celles transportées par le flux d'air, celles-ci étant en déphasage. Indépendamment de la stœchiométrie d'air, ses calculs donnent une intersection des deux arcs autour de 2 Hz. La Figure 4.27 met en évidence la part relative de chaque phénomène au spectre d'impédance global. L'impédance du canal occupe la partie droite du spectre.

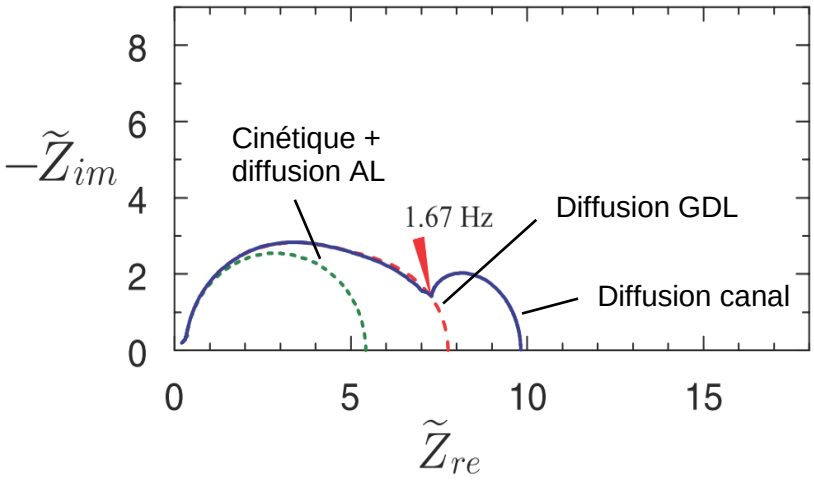


FIGURE 4.27 : SPECTRE D'IMPEDANCE GLOBAL SIMULE PAR KULIKOVSKY [KUL12]

Chevalier et al. ont extrait le coefficient de diffusion effectif d'un même spectre expérimental avec un modèle 1D classique, et un modèle pseudo-2D prenant en compte l'impédance de canal [Che13]. Les deux modèles sont capables de reproduire fidèlement le tracé ; pourtant la valeur du coefficient de diffusion effectif, D_{eff}, obtenue avec le premier est trois fois plus faible que celle obtenue avec le second. En effet, dans le premier cas, les pertes basses fréquences sont totalement attribuées à une mauvaise diffusion de l'O_2. Cet exemple illustre l'erreur qui peut-être commise dans l'extraction

paramétrique si ce phénomène n'est pas intégré dans la modélisation. La fréquence caractéristique des oscillations de gaz calculée se situe autour de 1 - 5 Hz.

En prenant comme point de départ le déphasage entre le débit d'air constant dans les canaux et la stœchiométrie variable à l'interface réactionnelle, Chandesris et al. ont, très récemment, proposé un modèle physique 0D reliant la stœchiométrie de l'air à l'écart entre la résistance en quasi-statique et la résistance BF [Cha15a]. La formule simple est la suivante :

$$R_{BF} - R_{DC} = R_{act} \frac{\gamma}{2\lambda_{air} - 1} \tag{4.12}$$

Où γ est l'ordre de la réaction par rapport à l'O_2. Leur identification paramétrique lui attribue une valeur de 3,66, qui peut paraître élevée.

Le modèle reproduit les tendances des spectres expérimentaux, mais il n'a été validé qu'à un point de courant (0,4 A/cm²) pour 4 stœchiométries différentes. L'écart entre les deux résistances étant directement proportionnel à la résistance d'activation, il prédit que celui-ci diminuerait avec le courant. Or, nos relevés expérimentaux montrent un écart qui augmente avec le courant ou reste stable (4.4.3). Cette contradiction apparente résulte probablement du fait que ce modèle ne prenne pas en compte les phénomènes de diffusion qui sont naturellement liés aux oscillations de gaz, et que les mesures soient réalisées à courant modéré.

Jusqu'ici l'interprétation des spectres d'impédance des PEMFC a été réalisée sous l'hypothèse que cette technique de mesure ne perturbait pas le fonctionnement du composant. En d'autres termes, il est supposé que seul l'AME est caractérisé par la SIE. Or les résultats expérimentaux précédemment rapportés, ainsi que plusieurs études théoriques, tendent à montrer qu'on ne peut exclure l'impédance des canaux de distribution des gaz de l'interprétation des spectres, car c'est le phénomène prépondérant à basse fréquence avec une alimentation H_2/air. Le caractère non-intrusif de la mesure sur la réponse de la PAC est donc remis en question. Ainsi la présence d'un second lobe sur le spectre d'impédance d'une PEMFC fonctionnant en H_2/air dans des conditions normales et saines serait exclusivement due à la caractérisation des canaux. En conséquence, les modèles 1D aboutiraient à une valeur erronée des paramètres de diffusion, notamment D_{eff}. En effet la diffusion des gaz dans les couches de diffusion et la convection dans les canaux se manifestent à des fréquences très proches, autour de quelques Hz. Un point évoqué par Schneider et al., mais qui n'est a priori pas considéré dans les modèles développés, est le phénomène analogue qui se produit avec l'eau dont la concentration oscillera également et augmentera en direction de la sortie de pile. Il semble qu'à ce jour, aucune étude n'ait validé la présence de ce processus simultanément d'un point de vue expérimental et théorique.

Bien que cette impédance soit générée par plusieurs phénomènes, dans la suite et pour plus de praticité, cette part des spectres d'impédance sera désignée sous l'appellation « impédance de canal ».

4.4 Modélisation QS et DPS couplées : exploitation du PEX4

La démarche d'identification paramétrique des courbes de polarisation diffère de celle menée pour le PEX16. Le changement principal réside dans l'emploi d'un potentiel mixte comme tension théorique à la place de la tension réversible. Ce nouveau potentiel est calculé grâce aux essais complémentaires réalisés lors de la troisième campagne (chapitre 3 paragraphe 3.2.3.3) : SIE à l'OCV et voltammétries cycliques. La Figure 4.28 illustre les mesures et les méthodes employées pour obtenir l'ensemble des paramètres du modèle.

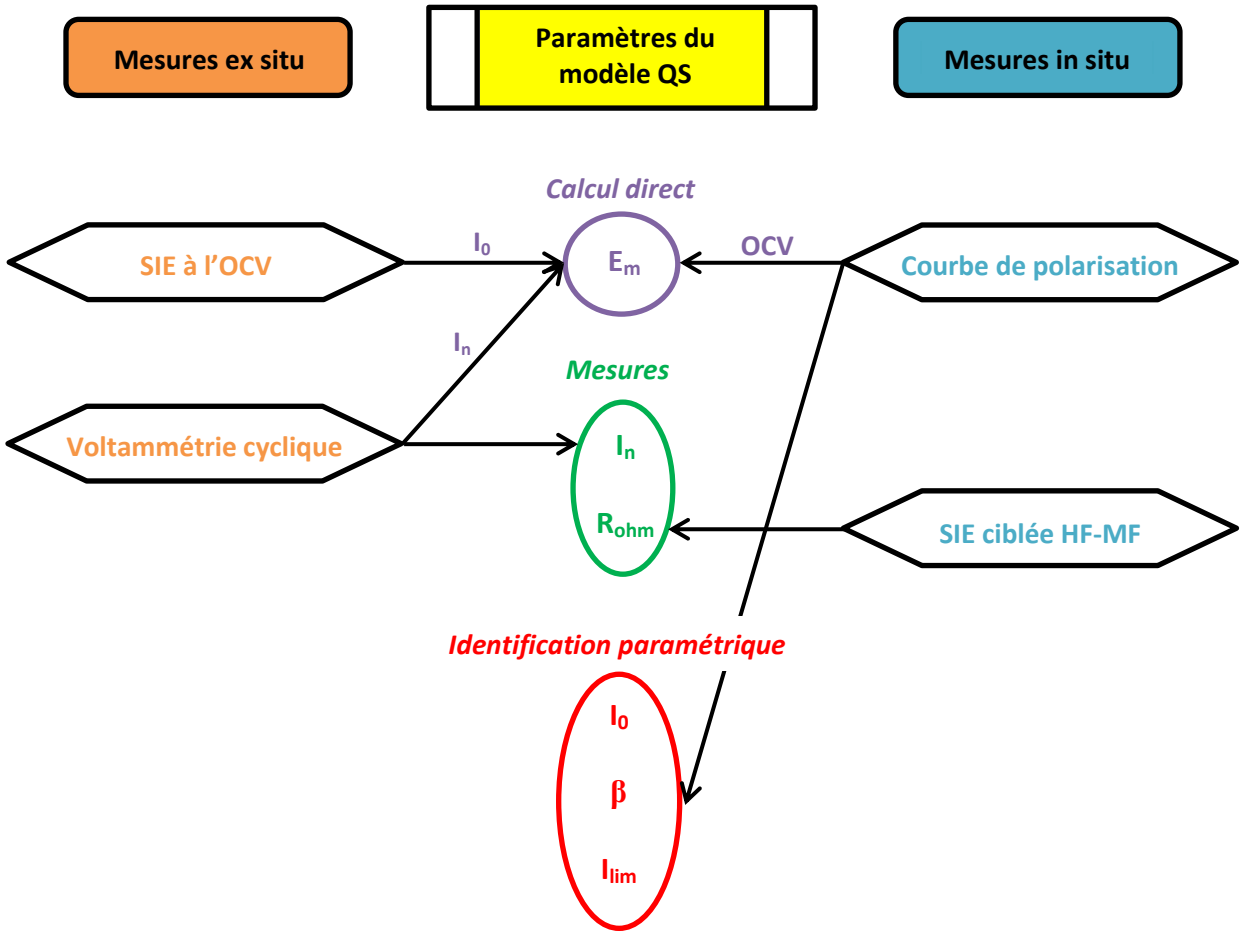


FIGURE 4.28 : SCHEMA SYNOPTIQUE DE LA DEMARCHE DE PARAMETRISATION QS DU PEX4

4.4.1 Calcul des potentiels mixtes

Afin d'estimer les potentiels mixtes pour les quatre conditions opératoires, une démarche inspirée de celle de Zhang et al. a été suivie [Zha06]. Dans cette publication, les auteurs considèrent que la différence entre la tension théorique et l'OCV est principalement due à deux phénomènes : le potentiel mixte causé par l'oxydation du platine et la perméation d'hydrogène à travers la membrane. Etant donnée l'impossibilité d'accéder à des valeurs théoriques du E_m, il a été estimé à partir des valeurs des OCV et du COV d'H_2.

Rappelons que les pertes à la cathode sont largement majoritaires, et donc que celles à l'anode ne sont donc pas prises en compte. La loi de Butler-Volmer généralisée s'écrit pour la cathode (chapitre 2 paragraphe 2.1.5.1.1) :

$$j = j_0\left(\left(\frac{[H_2O]}{[H_2O]^{eq}}\right)^{\gamma_{H_2O}} exp\left(\frac{\alpha_{Ox}nF}{RT}\eta\right) - \left(\frac{[O_2]}{[O_2]^{eq}}\right)^{\gamma_{O_2}}\left(\frac{[H^+]}{[H^+]^{eq}}\right)^{\gamma_{H^+}} exp\left(-\frac{\alpha_{Red}nF}{RT}\eta\right)\right) \quad (4.13)$$

Le courant étant très faible :

- les concentrations des espèces au niveau des sites réactifs sont considérées égales à celles des canaux : elles sont équilibrées.
- les pertes liées au transport des espèces sont négligeables

d'ou $\eta = \eta_{act}$.

Pour un courant pratiquement nul, l'approximation de Tafel n'est pas valable et cette relation n'est pas simplifiable sauf dans le cas particulier où $\alpha_{Ox} + \alpha_{Red} = 1$. Or nous avons vu au chapitre 2 paragraphe 2.1.5.1.1 que cette condition n'est pas systématiquement vérifiée puisqu'elle dépend du mécanisme réactionnel des réactions impliquées - mécanismes n'étant pas clairement identifiés et étant susceptibles de varier avec le courant. Cependant cette hypothèse est couramment employée dans la littérature. La démonstration suivante sera donc uniquement utilisée pour obtenir une estimation des courants d'échange pour le calcul des potentiels mixtes. Comme dans notre modèle le coefficient de transfert de charge est fixé à 0,5, nous sommes de plus dans le cas particulier où $\alpha_{Ox} = \alpha_{Red}$ et donc l'équation (4.13) se réduit à :

$$j = 2j_0 sh\left(\frac{\alpha nF}{RT}\eta\right) \quad (4.14)$$

Cette expression est directement inversible et dérivable, on en déduit :

$$\frac{\partial\eta}{\partial j} = \frac{RT}{\alpha n 2F j_0}\left[\frac{1}{\sqrt{1+\left(\frac{j}{2j_0}\right)^2}}\right] \quad (4.15)$$

$$\frac{\partial\eta}{\partial j} = R_{act} \quad (4.16)$$

$$R_{act}(0) = \frac{RT}{nFj_0} = \frac{RT}{2Fj_0} \quad (4.17)$$

$$j_0 = \frac{RT}{2FR_{act}(0)} \quad (4.18)$$

A courant nul, la résistance d'activation est donc indépendante du coefficient de transfert de charge, mais dépend du nombre d'électrons échangés dans la réaction globale.

Dans le cas général où $\alpha_{Ox} \neq \alpha_{Red}$, deux raisonnements permettent d'arriver au même résultat :

- à très faible courant, la surtension sera également faible, les termes en exponentiel peuvent être approximés par un développement limité d'ordre 1 : $e^x = 1 + x$.
- en utilisant le théorème de dérivation des fonctions composées, comme proposé par M. Zeidan en Annexe B de sa thèse [Zei11].

Si à courant nul la tension théorique est égale au potentiel mixte et non pas à la tension réversible, l'équation du modèle quasi-statique devient :

$$OCV = E_m - \frac{RT}{\alpha nF} ln\left(\frac{j_n}{j_0}\right) \tag{4.19}$$

d'où :

$$E_m = OCV + \frac{RT}{\alpha nF} ln\left(\frac{j_n}{j_0}\right) \tag{4.20}$$

Le rayon des spectres d'impédance à l'OCV permet d'obtenir les valeurs pour les quatre courants d'échange. Tandis que les voltammétries donnent les valeurs des courants équivalents du cross-over d'H_2 (chapitre 3 figure 3.22).

TABLEAU 4.9 : VALEURS UTILISEES POUR LA CALCUL DES POTENTIELS MIXTES

	OCV_{exp} (V)	**j_n (mA/cm²)**	**j_0 (A/cm²)**	**E_m (V)**
C3 (75 °C/4 bara)	0,978	5,68	$1{,}11.10^{-3}$	1,027
C7 (75 °C/1,5 bara)	0,984	1,73	$2{,}55.10^{-4}$	1,041
C11 (60 °C/1,5 bara)	0,988	1,41	$2{,}36.10^{-4}$	1,040
C13 (60 °C/4 bara)	0,983	4,70	$5{,}23.10^{-4}$	1,046

Le Tableau 4.9 regroupe les données expérimentales intervenant dans le calcul des potentiels mixtes et les résultats obtenus. Celles-ci sont comprises entre 1,02 et 1,05 V. Les courants d'échange comme les courants de cross-over augmentent avec la pression et la température. Dans l'article de Zhang et al., les valeurs de potentiel mixtes calculées à partir d'une relation empirique issue de la littérature sont légèrement plus élevées : 1,059 V à 60 °C/3 bara et 1,056 V à 80 °C/3 bara (à comparer aux valeurs de C13 60 °C/4 bara et C3 75 °C/4 bara) [Zha06].

Les valeurs des quatre potentiels mixtes sont proches les unes des autres exceptée celle de la courbe C3. Il est donc légitime de se demander si la valeur de l'OCV de cette courbe n'est pas un point de mesure aberrant. Cependant si on la compare aux valeurs relevées dans les mêmes conditions durant la première campagne d'essais et durant la SIE à l'OCV, elle semble tout à fait cohérente (Figure 4.29). En revanche, pour les deux courbes à basse pression (C11 et C7), la disparité est bien plus importante.

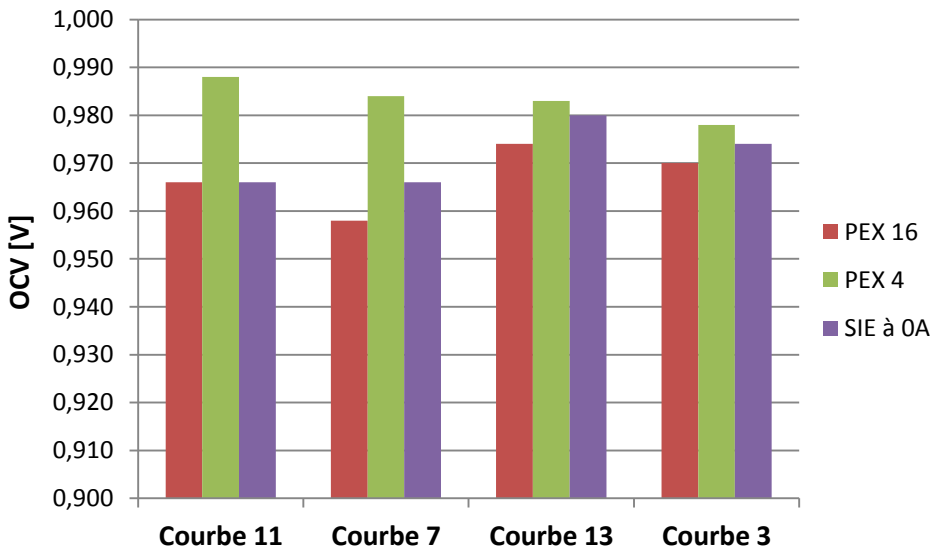


FIGURE 4.29 : COMPARAISON DES OCV AU COURS DES CAMPAGNES DE MESURE SUCCESSIVES

4.4.2 Identification paramétrique en quasi-statique

$$U_{th} = E_m(T,P) - \frac{RT}{\alpha nF} ln\left(\frac{I + I_n(T,P)}{I_0(T,P)}\right) - \left|\frac{RT}{\beta nF} ln\left(1 - \frac{I}{I_{lim}(T,P,HR_{air},\lambda_{air})}\right)\right| - R_{ohm}(T,P,HR_{air},\lambda_{air},I) * I \quad (4.21)$$

Les paramètres à identifier figurent en rouge et sont au nombre de 9 : il s'agit du coefficient de diffusion, des 4 courants d'échange et des 4 courants limites de diffusion. L'optimiseur utilisé ainsi que les bornes des paramètres sont les mêmes que pour le PEX16.

Remarque : contrairement au modèle QS du PEX16 (équation (2.106)), la loi d'Arrhenius n'a pas été employée pour la modélisation des courants d'échange, faute d'un nombre suffisant de points.

Les paramètres identifiés pour les 4 courbes sont regroupés dans le Tableau 4.10.

TABLEAU 4.10 : PARAMETRES DU MODELE QUASI-STATIQUE IDENTIFIES POUR LE PEX4

	C3	C7	C11	C13
E_{pm} (V)	1,027	1,041	1,040	1,046
j_n (A/cm²)	$5{,}68.10^{-3}$	$1{,}73.10^{-3}$	$1{,}41.10^{-3}$	$4{,}70.10^{-3}$
j_0 (A/cm²)	$1{,}05.10^{-3}$	$2{,}14.10^{-4}$	$1{,}51.10^{-4}$	$4{,}15.10^{-4}$
β	0,194			
j_{lim} (A/cm²)	1,89	1,14	1,07	1,46

La Figure 4.30 permet de comparer les courbes expérimentales aux courbes modélisées. Les résultats sont satisfaisants avec une erreur relative maximale de 2 % (13 mV à l'OCV de la courbe C11) et une erreur relative moyenne de 0,4 % (3 mV). La répartition des résidus est différente pour chaque courbe et ne montre pas de tendance particulière, ce qui écarte un défaut évident du modèle (Figure 4.31).

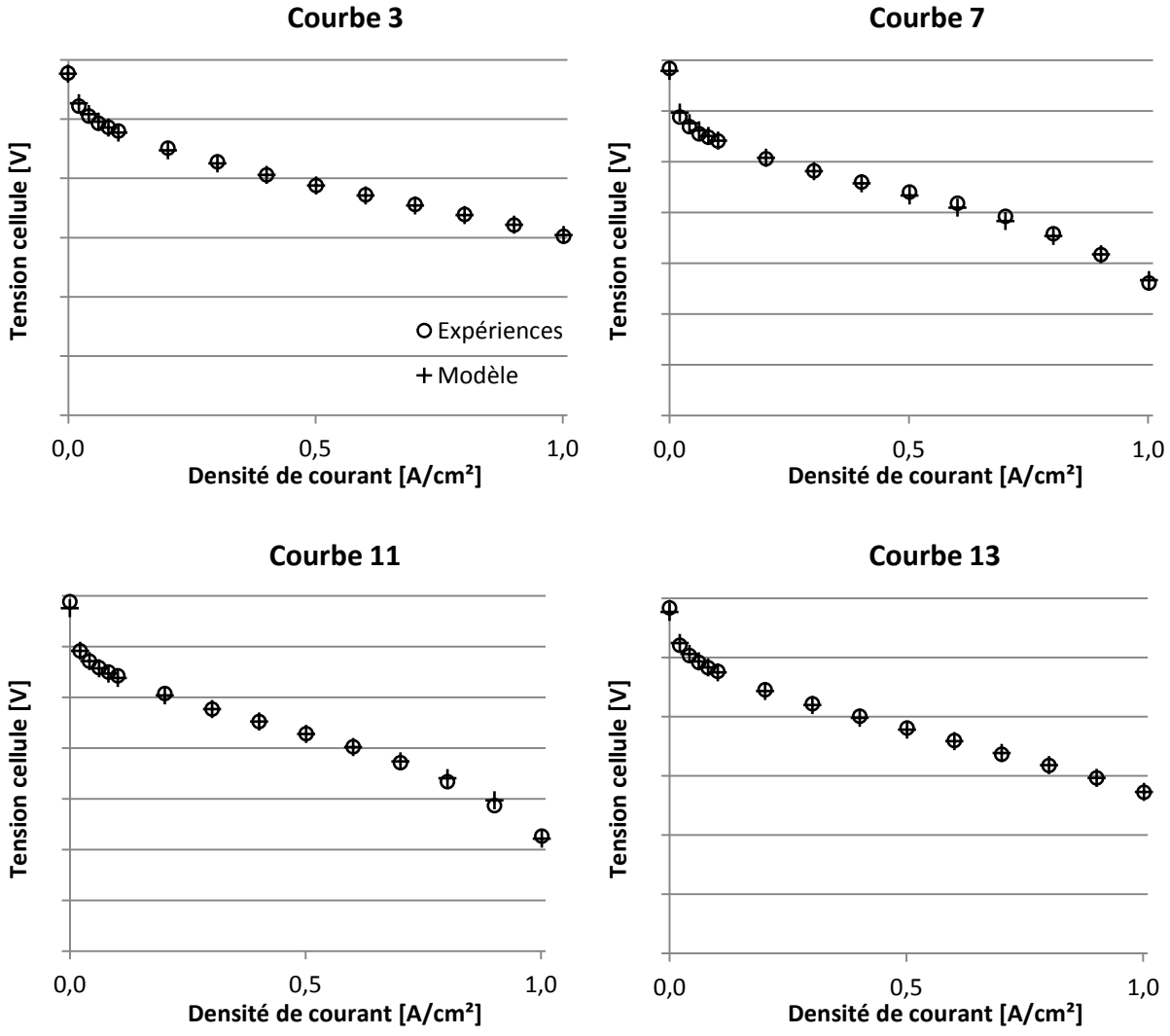


FIGURE 4.30 : COMPARAISON ENTRE LES COURBES EXPERIMENTALES ET MODELISEES DU PEX4

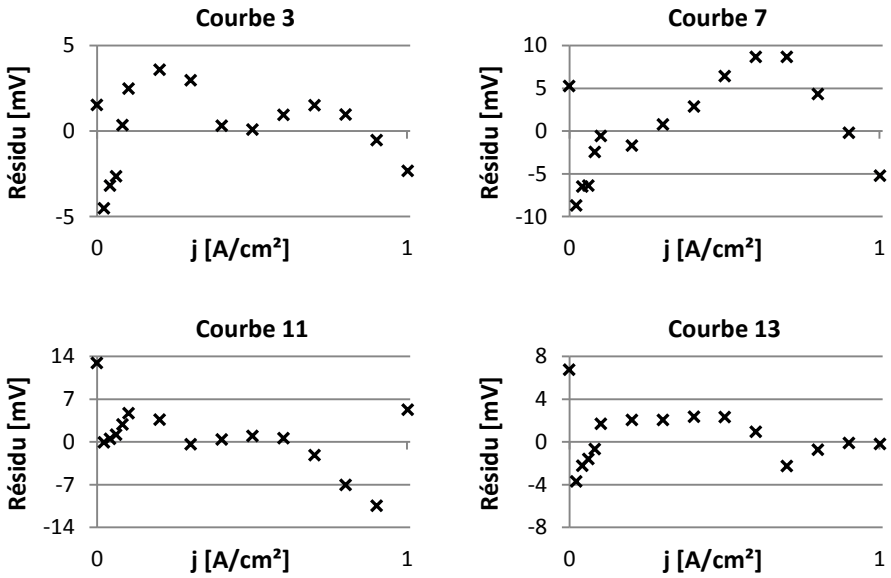


FIGURE 4.31 : GRAPHIQUES DES RESIDUS DU PEX4

Les courants d'échange étant ici des paramètres identifiés, les OCV calculés sont différents des OCV mesurés puisque les potentiels mixtes sont obtenus à partir des OCV mesurés et des courants d'échange déduits des SIE à l'OCV. Cependant, le Tableau 4.11 met en évidence que ces écarts restent faibles, excepté pour la courbe C11. Pour autant, cela a peu d'importance étant donné que l'OCV est un point qui est instable et dont la mesure est donc très variable.

TABLEAU 4.11 : ECART ENTRE LES OCV MESURES ET MODELISES

	C3	**C7**	**C11**	**C13**
Ecart OCV (mV)	1,5	5,3	12,9	6,8

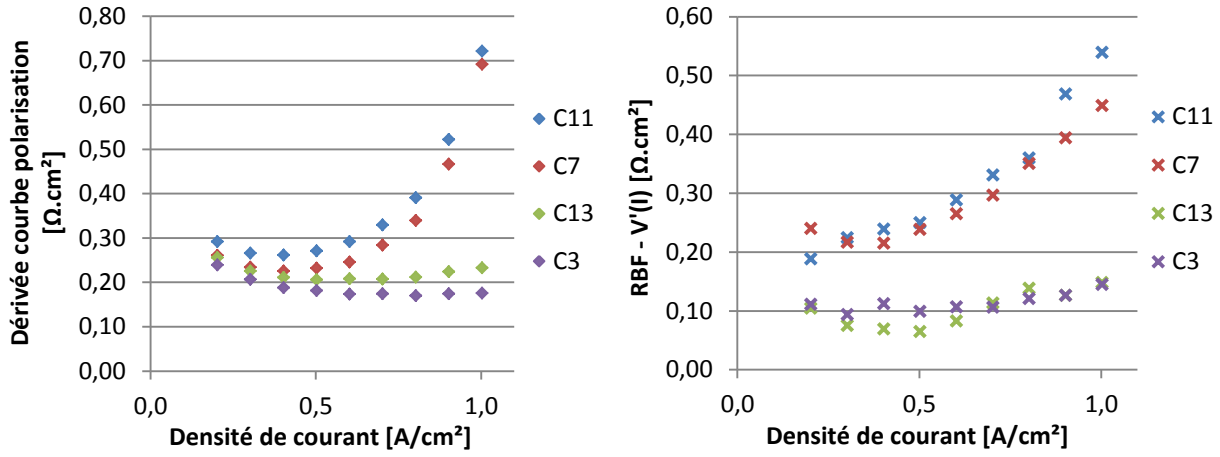
Bien que les campagnes d'essais du PEX4 et du PEX16 aient été menées avec des MEA différentes, au regard de la reproductibilité des expériences (chapitre 3 paragraphe 3.2.4), il est correct de comparer les paramètres extraits par les deux approches pour les quatre courbes en commun. Les valeurs des courants d'échange sont multipliées par au moins un facteur 100 entre le PEX4 et le PEX16 (Tableau 4.12). En effet, en abaissant la tension réversible théorique de la pile avec les potentiels mixtes, on diminue la surtension d'activation qui est prépondérante à bas courant et donc les courants d'échange identifiés sont plus élevés et changent d'ordre de grandeur. Le coefficient de diffusion est plus important et les courants limites de diffusion plus faibles pour le PEX4 que pour le PEX16.

TABLEAU 4.12 : COMPARAISON DES PARAMETRES IDENTIFIES POUR LE PEX4 ET LE PEX16

	j_0 (A/cm²)		β		j_{lim} (A/cm²)	
	PEX 4	**PEX16**	**PEX 4**	**PEX16**	**PEX 4**	**PEX16**
C3	$1{,}05.10^{-3}$	$3{,}96.10^{-6}$	0,194	0,122	1,89	2,11
C7	$2{,}14.10^{-4}$	$2{,}42.10^{-6}$			1,14	1,39
C11	$1{,}51.10^{-4}$	$9{,}7.10^{-7}$			1,07	1,14
C13	$4{,}15.10^{-4}$	$1{,}58.10^{-6}$			1,46	1,58

4.4.3 Biais entre la dérivée première de la V(I) et la résistance de polarisation

Le calcul de la pente de la courbe de polarisation est effectué par dérivée numérique centrée excepté pour les deux points extrêmes. Pour les besoins de la comparaison avec les spectres, et puisqu'elle est négative, sa valeur absolue est considérée. La résistance de polarisation est assimilée à la partie réelle du point à plus basse fréquence du spectre d'impédance, ou de l'avant dernier point si la partie réelle de celui-ci est la plus grande, c'est-à-dire si une nouvelle boucle semble s'amorcer à la fin du spectre.



(a) **(b)**

FIGURE 4.32 : (A) DERIVEE NUMERIQUE DES COURBES DE POLARISATION
(B) EVOLUTION DE L'ECART ENTRE LA DERIVEE ET LA RESISTANCE DE POLARISATION AVEC LE COURANT

Pour les courbes HP (C3 et C13), l'écart entre la dérivée numérique R_{DC} et la résistance de polarisation R_{BF} varie peu avec le courant, il augmente légèrement à fort courant. En revanche pour les courbes BP (C7 et C11), l'écart s'accroît avec le courant. En annexe A figurent les tracés, pour chaque courbe, de R_{DC} et R_{BF} en fonction du courant.

Le décalage entre R_{DC} et R_{BF} a pour l'instant été mis en évidence expérimentalement sur des cellules segmentées, sur des monocellules, et des cellules de stack séparément. En général, les mesures sont menées à un point de courant pour plusieurs stœchiométries [Cha15a] et/ou en fonction de la position des segments entre l'entrée et la sortie de gaz dans le cas des cellules segmentées [Mar12]. Setzler et al. ont réalisé une étude sur une monocellule en H_2/air pour quatre courants différents à conditions opératoires fixes [Set15]. Ainsi l'ampleur des résultats présentés sur les Figure 4.33 à Figure 4.36, et en annexe A pour C7 et C13, est à notre connaissance inédite dans la littérature de plusieurs points de vue. Tout d'abord par le nombre de points de courant (9 par courbe), ensuite par le fait que la monocellule soit placée en conditions de fonctionnement réelles, et enfin car les conditions opératoires sont variées. Cependant, dans le PEX4, le débit et l'humidité relative de l'air sont maintenus constants, alors que ces deux facteurs semblent avoir un impact fort sur le phénomène.

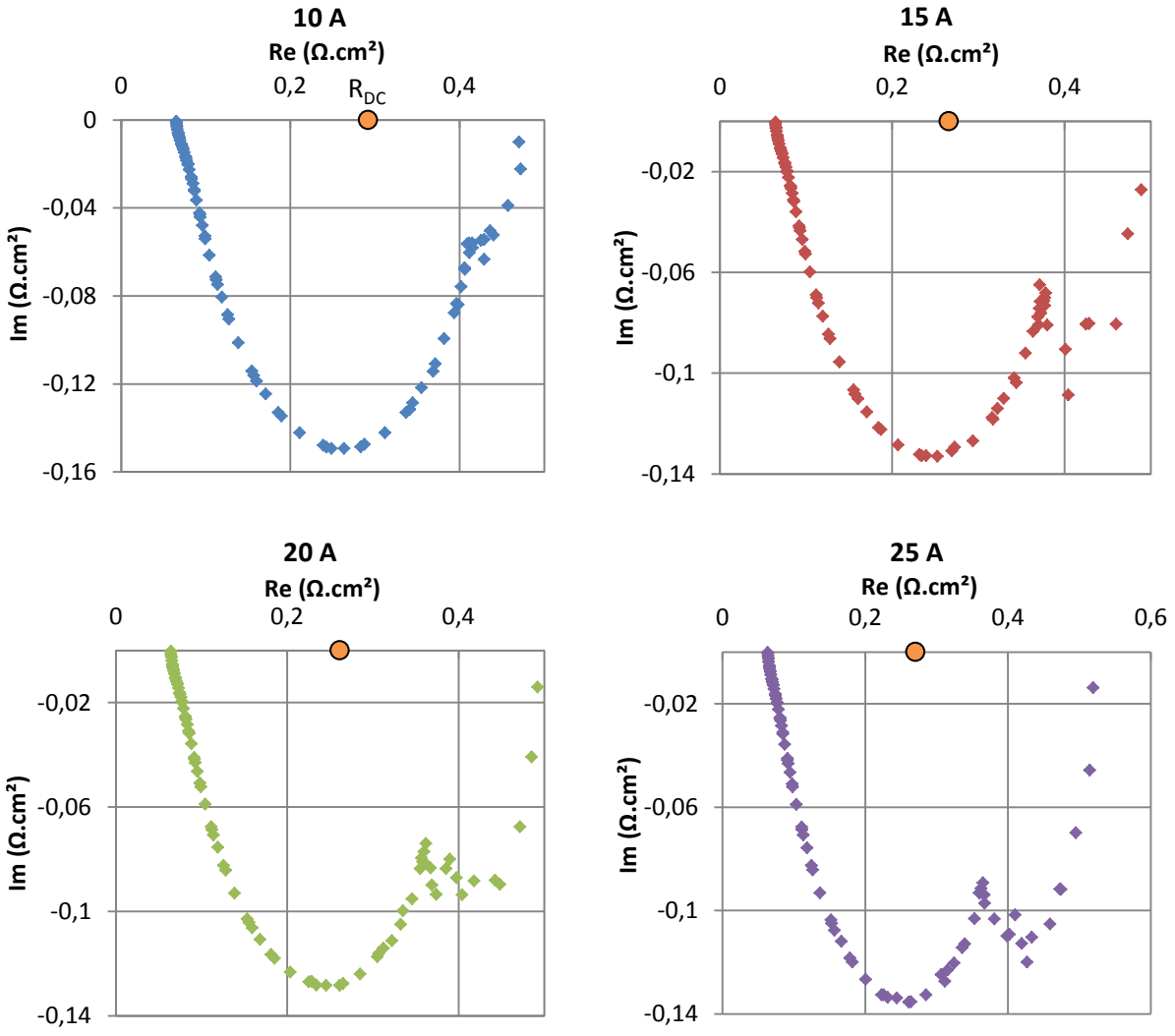


FIGURE 4.33 : SPECTRES D'IMPEDANCE DE LA COURBE C11 DE 10 A 25 A AVEC R_{DC}

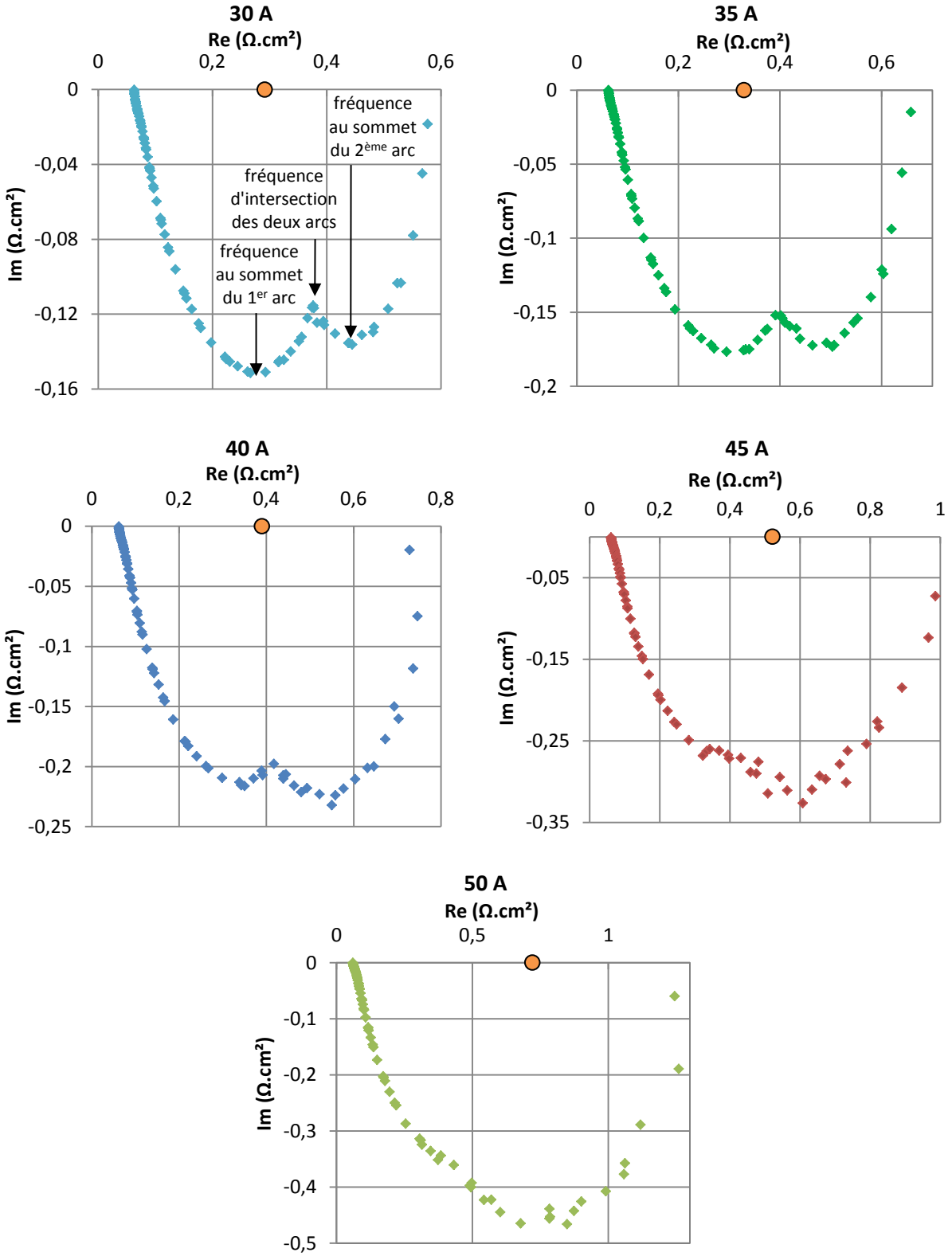


FIGURE 4.34 : SPECTRES D'IMPEDANCE DE LA COURBE C11 DE 30 A 50 A AVEC R_{DC}

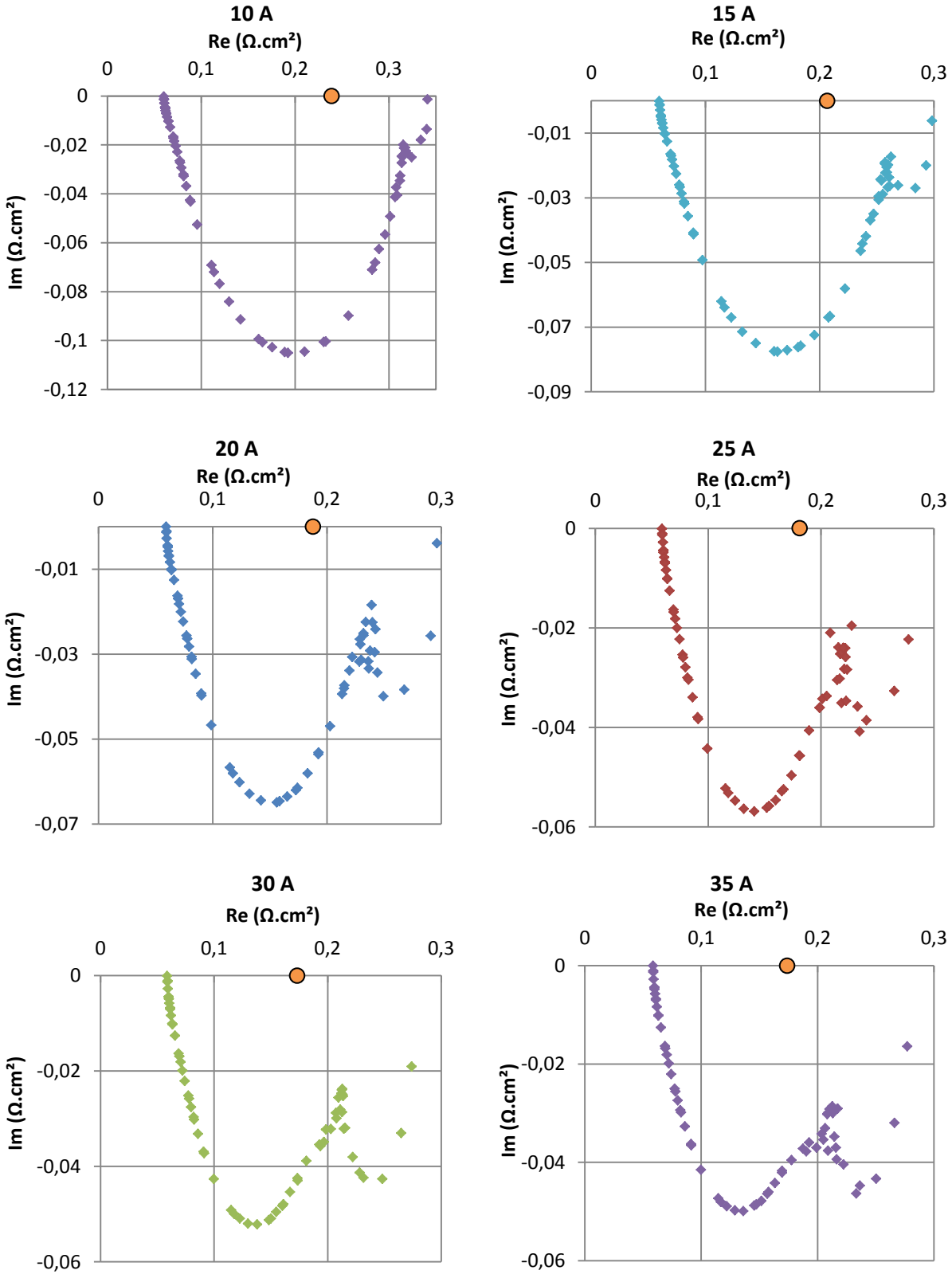


FIGURE 4.35 : SPECTRES D'IMPEDANCE DE LA COURBE C3 DE 10 A 35 A AVEC R_{DC}

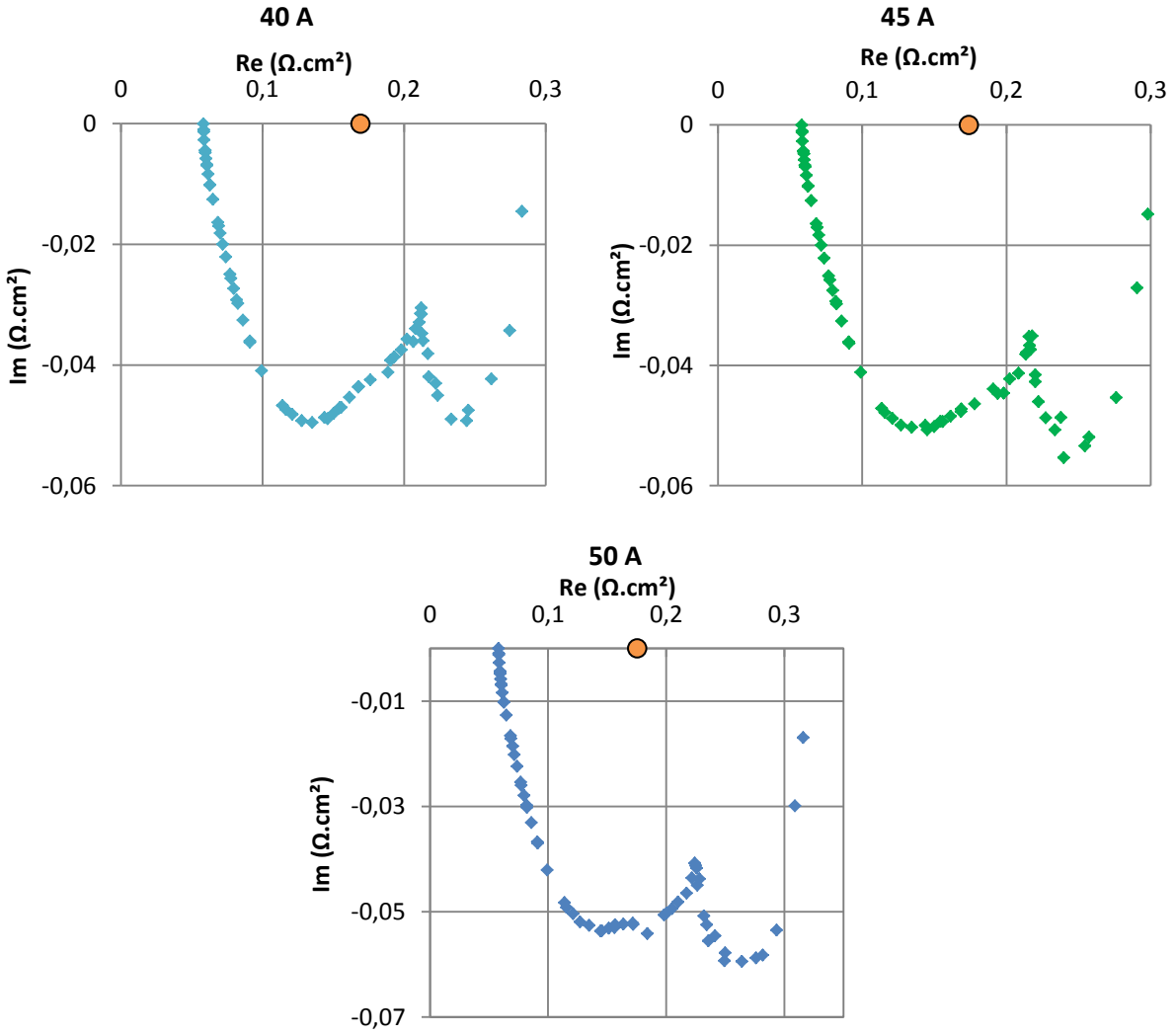


FIGURE 4.36 : SPECTRES D'IMPEDANCE DE LA COURBE C3 DE 40 A 50 A AVEC R_{DC}

Pour les quatre courbes et tous les courants, la part attribuée à l'impédance de canal correspond (en calculant le rapport des résistances R_{DC} et R_{BF}) à 25 % au minimum et jusqu'à 50 % du spectre d'impédance.

4.4.4 Manifestations de l'impédance de canal sur les spectres d'impédance

Comme annoncé au paragraphe 4.3.2, plusieurs diagrammes d'impédance présentent des boucles à moyenne fréquence à l'intersection des deux lobes. Ces boucles sont exposées sur la Figure 4.37 pour la courbe C13. Dans les quatre conditions opératoires, on les observe entre 10 et 35 A et à une fréquence de quelques Hz (Figure 4.39). Leur taille semble augmenter avec le courant, mais vue l'instabilité présente dans cette zone des tracés, cette tendance est à prendre avec prudence.

A priori, aucune autre étude ne fait état expérimentalement de ces boucles sur des spectres d'impédance de PAC H_2/air (non segmentée). Cela peut s'expliquer par le fait que ces points soient considérés comme des instabilités et donc qu'ils soient exclus des spectres, ou que les données

subissent un filtrage automatique. Une autre explication possible est une résolution insuffisante des spectres d'impédance pour voir ces boucles.

Les Figure 4.38, Figure 4.39, et Figure 4.40 montrent l'évolution de trois fréquences remarquables des spectres d'impédance avec le courant : la fréquence au sommet du premier arc, la fréquence d'intersection des deux arcs et la fréquence au sommet du second arc (voir le spectre à 30 A de C11 sur la Figure 4.34). En sachant qu'à cause de la présence des boucles, la fréquence d'intersection des deux arcs est difficile à déterminer et donc approximative. L'élément le plus frappant sur ces trois graphiques est que les courbes sont à chaque fois regroupées par pression. Les valeurs des fréquences et leurs évolutions sont très proches pour les courbes C7 et C11 (BP : 1,5 bara) et C3 et C13 (HP : 4 bara).

La fréquence au sommet du premier arc diminue légèrement avec le courant pour les courbes BP, tandis qu'elle augmente puis diminue pour les courbes HP. Dans les quatre conditions opératoires, les fréquences d'intersection des deux arcs augmentent avec le courant, mais plus fortement pour les courbes à basse pression. Elle se situe autour de 2 Hz pour les courbes HP et entre 2 et 6 Hz pour les courbes BP. Enfin, la fréquence au sommet du second arc est à peu près constante entre 0,5 et 1 Hz pour les courbes HP ; par contre, elle augmente de 0,7 à 2 Hz pour les courbes BP.

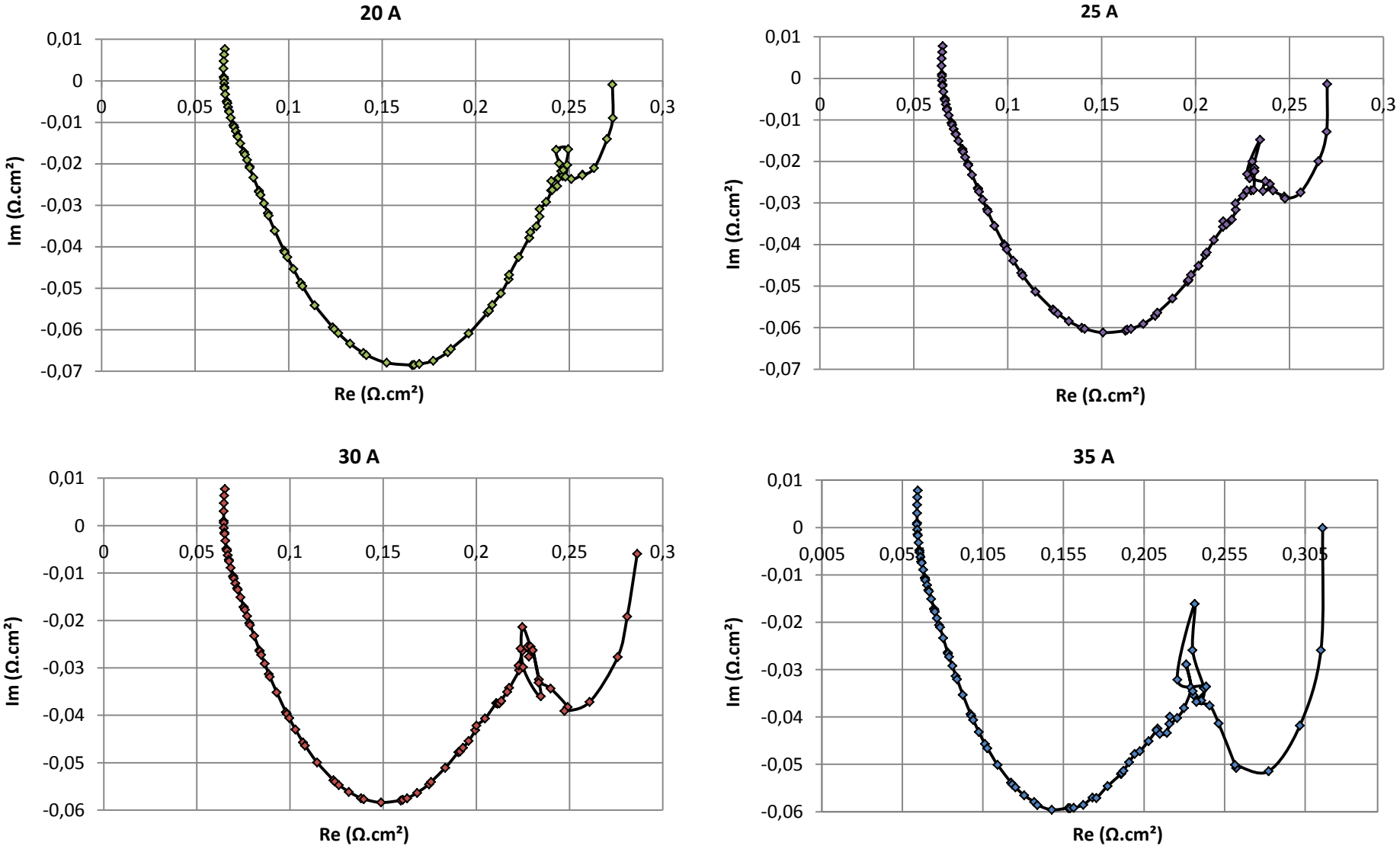


FIGURE 4.37 : DIAGRAMMES D'IMPEDANCE DE LA COURBE C13 PRESENTANT UNE BOUCLE A MF

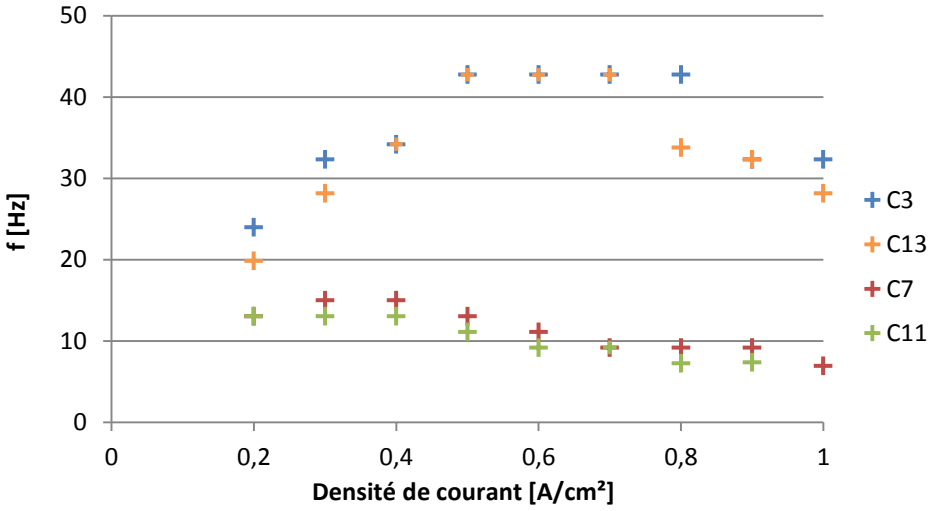


FIGURE 4.38 : FREQUENCE AU SOMMET DU 1ER ARC

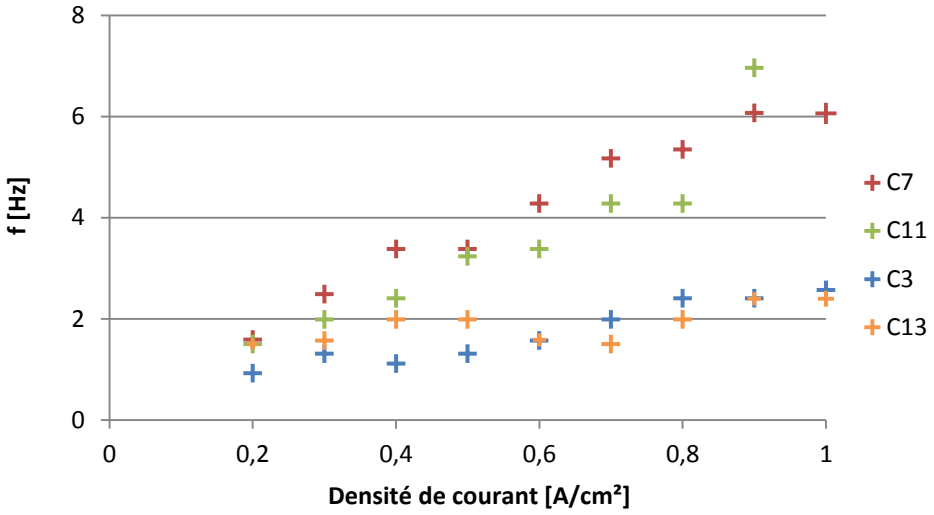


FIGURE 4.39 : FREQUENCE D'INTERSECTION DES DEUX ARCS

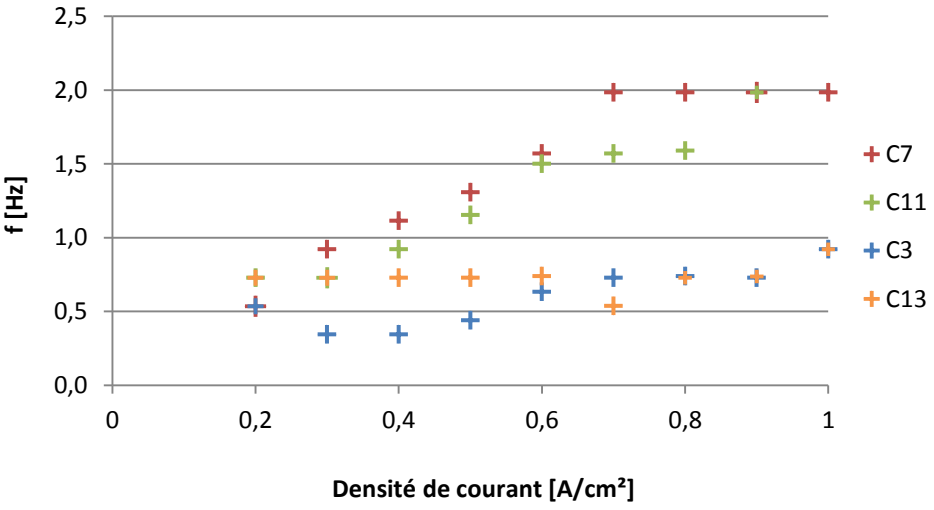


FIGURE 4.40 : FREQUENCE AU SOMMET DU 2ND ARC

Cette analyse suggère un regroupement possible des paramètres du modèle décrivant l'impédance de canal pour les courbes à même pression opératoire (C7 et C11, C3 et C13).

4.4.5 Modèle d'impédance modifié incluant l'impédance de canal

« With four parameters I can fit an elephant, and with five I can make him wiggle his trunk. » John von Neumann.

Afin de pouvoir extraire les paramètres petit signal des spectres d'impédance (en rouge sur la Figure 4.41), deux dipôles RC parallèle ont été adjoints au circuit électrique équivalent de base pour représenter l'impédance de canal. Cet artifice permet de modéliser sans a priori le biais constaté entre R_{DC} et R_{BF}. Il s'agit d'une première approche rudimentaire pour isoler la partie des spectres contenant les informations qui nous intéressent. En effet, il n'y pas de justification physique à l'emploi de ces éléments électriques, ce choix est basé sur la manière la plus simple de reproduire l'allure de cette portion des diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist.

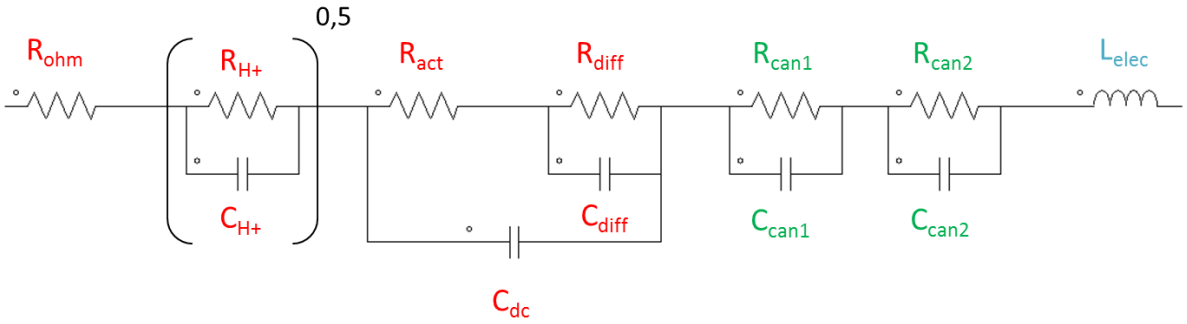


FIGURE 4.41 : MODELE D'IMPEDANCE D'UNE PAC H_2/AIR INCLUANT L'IMPEDANCE DE CANAL

Les paramètres du modèle d'impédance d'origine, qui sont les paramètres recherchés, seront par la suite désignés par l'expression « paramètres physiques » puisqu'ils sont issus de la mise en équation des phénomènes physico-chimiques ayant lieu dans la PAC. Ils suivent les lois présentées au chapitre 2 paragraphe 2.3.7 par les équations (2.109) à (2.113) :

$$R_{H^+} = k * R_{ohm}$$

$$R_{act} = \frac{RT}{\alpha nF}\frac{1}{I}$$

$$R_{diff} = \frac{RT}{\beta nF}\frac{1}{I_{lim} - I}$$

$$C_{diff} = \frac{\delta^2 / D_{eff}}{2R_{diff}}$$

$$D_{eff} = \frac{I_{lim}\delta RT}{nFSP_{O_2}}$$

4.4.6 Méthodologie utilisée pour l'identification des paramètres dynamiques petit signal

« Malditos parámetros ! »

Javier Martin Cabello, 2015.

La méthode d'extraction multispectres (MSP) exposée au chapitre 2 paragraphe 2.2.2.4 a été mise en œuvre simultanément sur les 36 spectres d'impédance expérimentaux : pour chacune des quatre courbes, 9 spectres ont été tracés entre 10 et 50 A (chapitre 3 paragraphe 3.2.3.2). On travaille donc en multispectres-multiconditions opératoires (MSP-MCO), qui est le pendant en petit signal de la méthode multicourbes V(I) en quasi-statique.

L'ajout d'une extension empirique au modèle phénoménologique augmente considérablement les degrés de liberté du modèle et amène en conséquence à une multiplicité de solutions mathématiques. Cela crée une difficulté supplémentaire à converger vers une solution cohérente physiquement. La motivation principale a donc été de réduire globalement le nombre de paramètres à identifier et plus particulièrement les paramètres « parasites », c'est-à-dire ceux correspondant à l'impédance de canal. Cependant, n'ayant pas d'interprétation physique du sous-circuit ajouté et donc de lois de variation à implémenter comme pour les autres paramètres (4.4.5), il a été difficile de faire des hypothèses réductrices pertinentes. L'analyse des fréquences remarquables des spectres (4.4.4) a plaidé pour un regroupement des paramètres entre les courbes ayant la même pression opératoire. Ensuite, une approche empirique pas à pas a permis de constater qu'il était possible de fixer les paramètres R_{can1} et C_{can1} à une valeur pour tous les courants sans dégrader la qualité des résultats et tout en réduisant grandement la complexité du problème. Ce souci primordial de simplification a aussi amené à une linéarisation des résistances ohmiques avec le courant :

$$R_{ohm} = a * I + b \tag{4.22}$$

Les paramètres du modèle final sont classés en trois catégories :

- Paramètres invariants avec les conditions opératoires et avec le courant :

- épaisseur équivalente des couches de diffusion (AL, GDL et éventuellement MPL) : δ (µm)
- capacité de double couche : C_{dc} (F)
- capacité de transport des protons dans le ionomère : C_{H+} (F)
- coefficient de diffusion : β
- ratio entre R_{H+} et R_{ohm} : k

Ils décrivent la géométrie et les propriétés de l'AME et de la cellule.

- Paramètres variables avec les conditions opératoires mais invariants avec le courant :

- coefficients du modèle linéaire des R_{ohm} : a et b (Ω)
- courants limites de diffusion : I_{lim} (A)

- résistance de canal 1 : R_{can1} (Ω) une pour les courbes BP, une pour celles HP

- capacité de canal 1 : C_{can1} (F) idem R_{can1}

- inductance du câblage : L_{elec} (H)

- Paramètres variables avec les conditions opératoires et avec le courant :

- résistance de canal 2 : R_{can2} (Ω) 9 pour les courbes BP, 9 pour celles HP

- capacité de canal 2 : C_{can2} (F) idem R_{can2}

Au total, 61 paramètres sont recherchés : 21 correspondent aux paramètres étudiés et 40 servent à la modélisation de l'impédance de canal, qui, rappelons-le, peut être considérée comme un artefact de mesure…

Plusieurs étapes préalables ont été nécessaires avant de procéder à la résolution numérique.

1. Prétraitement de l'information contenue dans les spectres d'impédance

Les boucles présentes à l'intersection des deux arcs (Figure 4.37) ont été supprimées car le modèle que nous avons choisi ne permet pas de les reproduire. De même, lorsque le dernier point du spectre avait une partie imaginaire positive (début d'une boucle inductive), il était supprimé. Un tri manuel et donc totalement subjectif a été fait pour ne garder que 40 points par spectre, distribués de manière la plus judicieuse possible. La répartition des points est plus dense dans la pente HF à 45°, aux sommets des arcs et à leur intersection.

2. Choix des bornes des paramètres

Les intervalles de variations des paramètres physiques ont été fixés grâce à la connaissance du cœur du composant (δ), à partir de la littérature (C_{dc}, k), et d'identifications paramétriques menées dans des thèses précédentes au laboratoire (β, j_{lim}, C_{H^+}, L_{elec}). La résistance ohmique étant un paramètre très sensible sur les spectres, ses bornes sont fixées en autorisant 5 % de variation autour des valeurs relevées à l'intersection du tracé avec l'axe des réels.

TABLEAU 4.13 : BORNES DES PARAMETRES PHYSIQUES DU MODELE D'IMPEDANCE

	Borne Inférieure	**Borne Supérieure**
δ (µm)	5	250
β	0,1	1
j_{lim} (A/cm²)	1,05	2,5
C_{dc} (F)	0,5	3
C_{H^+} (F)	0,5	6
k	0,1	1
L_{elec} (H)	$1{,}2.10^{-9}$	$2{,}6.10^{-9}$

Les paramètres décrivant l'impédance de canal (R_{can1}, C_{can1}, R_{can2}, C_{can2}) ont été bornés de manière empirique par observation et analyse des spectres d'impédance. Les écarts entre R_{BF} et R_{DC} fournissent des limites pour les résistances, tandis que la fréquence au sommet du second arc permet d'encadrer les valeurs des capacités.

3. Enveloppe de contrainte autour de R_{DC}

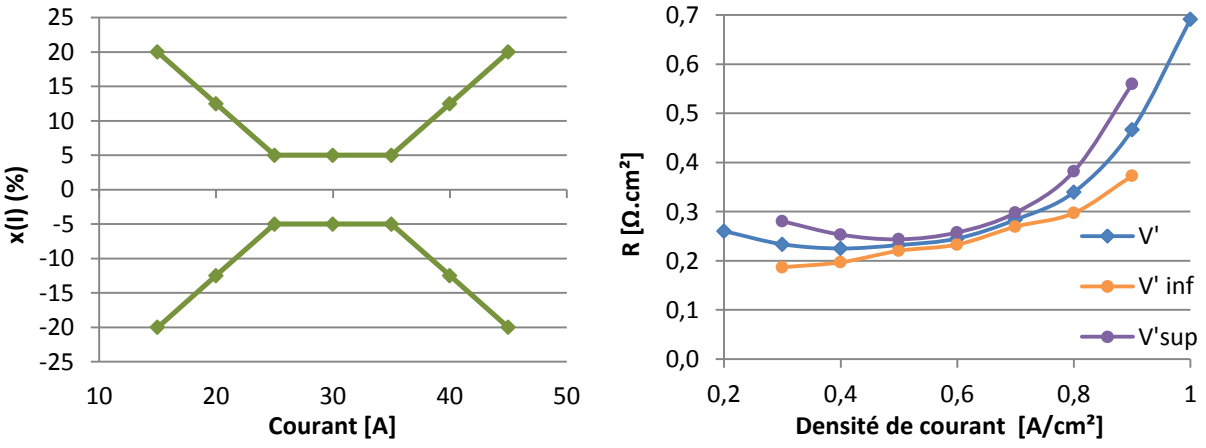
L'identification des paramètres directement liés à une réalité physique risque d'être impactée par celle des paramètres représentant l'impédance de canal. Il est donc nécessaire d'orienter l'extraction multispectre pour assurer une répartition ad hoc des phénomènes.

La valeur de la dérivée numérique de la courbe de polarisation fournit une estimation de la somme des résistances du modèle DPS (chapitre 2 équation (2.88)). Cette relation doit donc être respectée (dans un certain intervalle de tolérance) pour garder la cohérence avec les mesures en régime permanent.

Cette contrainte prend la forme suivante :

$$\left(\frac{100 - x(I)}{100}\right) * \frac{\partial U}{\partial I} \leq R_{ohm} + R_{H^+} + R_{act} + R_{diff} \leq \left(\frac{100 + x(I)}{100}\right) * \frac{\partial U}{\partial I} \qquad (4.23)$$

Avec x(I) le pourcentage d'écart toléré entre la somme des résistances et la mesure de la dérivée. La contrainte dépend du courant pour deux motifs : étant donné le faible nombre de points de la courbe QS, la précision sur la dérivée n'est pas optimale surtout dans les zones non linéaires (faibles courants/forts courants) ; d'autre part, il est important d'être plus précis au centre de la courbe car c'est là que se situe le point d'inflexion. L'enveloppe résultante a une forme identique pour les quatre conditions opératoires et est représentée sur la Figure 4.42 (a). A faibles et forts courants, la somme des résistances doit être comprise entre ± 20 % de la valeur de la dérivée numérique et à courant moyen à ± 5 %. La Figure 4.42 (b) illustre l'enveloppe résultante pour la courbe C7.



(a) **(b)**

FIGURE 4.42 : ENVELOPPE DE CONTRAINTE AUTOUR DE R_{DC} (A) ALLURE GENERALE (B) APPLIQUEE A C7

4. Pondération des spectres

Dans le cas présent, le critère de qualité à minimiser est la somme des erreurs sur tous les spectres :

$$\epsilon_{MSP-MCO} = \sum_{N}\sum_{M}\sum_{j}\sqrt{(Z_{mes}^{Re}(j) - Z_{mod}^{Re}(j))^2 + (Z_{mes}^{Im}(j) - Z_{mod}^{Im}(j))^2} \quad (4.24)$$

avec N le nombre de jeux de spectres d'impédance, M le nombre de points de fréquences par spectroscopie et j la densité de courant (ici N = 4 et M = 40).

Cependant, comme le calcul est effectué en valeurs absolues, il est nécessaire de pondérer les erreurs relatives aux spectres d'impédance mesurés dans différentes conditions opératoires afin de leur donner un poids équivalent dans le calcul de l'erreur finale. Ainsi l'erreur totale s'obtient grâce à la formule suivante :

$$\epsilon_{MSP-MCO} = \epsilon_{MSP-C11} + p_7 * \epsilon_{MSP-C7} + p_{13} * \epsilon_{MSP-C13} + p_3 * \epsilon_{MSP-C3} \quad (4.25)$$

avec $p_i = \frac{max(Im(Z_{C11})}{max(Im(Z_{Ci})}$ (4.26)

La courbe C11 présentant les pertes les plus importantes, elle est utilisée comme référence.

Notons qu'il serait tout aussi pertinent d'effectuer une pondération en fonction du point de courant auquel est réalisée la SIE, puisque le rayon des spectres évolue notablement avec celui-ci.

4.4.7 Modèle final et résultats

La minimisation du critère de qualité a abouti à une première solution cohérente dont les résultats sont exposés sur les Figure 4.44, Figure 4.45 et Figure 4.46. Les valeurs identifiées des paramètres physiques sont listées dans le Tableau 4.14. La complexité du problème et sa résolution artisanale suggèrent que cette solution n'est très probablement pas optimale, mais ces premiers résultats restent encourageants. Le modèle reproduit de manière satisfaisante, qualitativement et quantitativement, l'évolution des allures des spectres, même si des écarts importants apparaissent pour les courbes C3 et C13 de 30 à 50 A. Les simulations pour la courbe C7 sont les plus proches des relevés expérimentaux à tous les courants sauf 50 A. D'autre part, le modèle peine à reproduire la démarcation entre les deux arcs.

Outre une méthode de résolution numérique inadaptée, plusieurs explications peuvent être avancées pour expliquer les décalages entre courbes mesurées et simulées. Tout d'abord, le regroupement des paramètres d'impédance de canal par pression opératoire est une hypothèse forte, cela revient à négliger l'effet potentiel de la température sur le phénomène des oscillations de gaz. Celui-ci se manifeste probablement de manière indirecte via une modification des concentrations en gaz (O_2 et H_2O) due à un fonctionnement plus ou moins performant de la PAC. Fixer R_{can1} et C_{can1} constants avec le courant représente également une simplification forte. L'utilisation de ces deux R//C demeure une première ébauche imparfaite de modèle pour l'impédance de canal.

Dans le modèle QS, il a été montré que la prise en compte du changement de pente de Tafel pouvait être compensée par le maintien du potentiel mixte sur toute la courbe de polarisation (4.3.1). Dans les diagrammes d'impédance le produit α*n détermine le rayon du demi-cercle correspondant aux pertes d'activation. Il semble donc obligatoire de mettre un CTC variable pour réussir à reproduire les spectres. Malgré cela avec un α*n = 1 pour tous les spectres, nos résultats sont cohérents. Cela s'explique probablement par le fait qu'à forts courants la part du spectre d'impédance due à l'activation est faible en regard de celle de la diffusion et surtout de l'impédance de canal. En conséquence, cette hypothèse ne pourra probablement pas être conservée pour modéliser l'impédance d'un PEMFC alimentée en H_2/O_2, pour laquelle le phénomène d'impédance de canal ne se manifeste pas ou très peu.

La Figure 4.43 montre l'évolution de la résistance d'activation avec le courant sous l'hypothèse d'une diminution progressive de α*n de 1 à bas courant à 0,5 à partir de 0,7 A/cm². On suppose que la pente de Tafel ne change pas brutalement à 0,7 V, mais c'est une configuration qui est aussi possible.

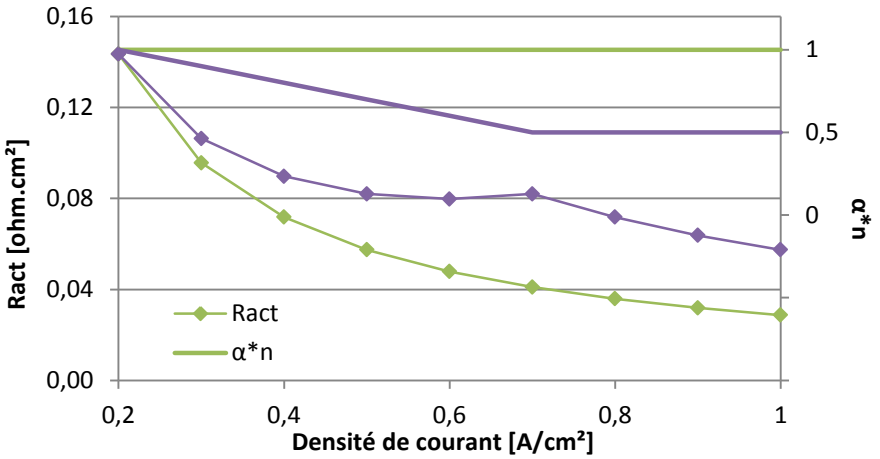


FIGURE 4.43 : COMPARAISON DE L'EVOLUTION DE LA RESISTANCE D'ACTIVATION AVEC LE COURANT AVEC $\alpha * n$ CONSTANT ET $\alpha * n$ VARIABLE

De plus, il faut garder à l'esprit l'incertitude liée aux relevés expérimentaux due à la chaîne de mesure. Dans ce cadre, plusieurs points sont à prendre en compte :

- la précision de la pince de courant (1 % pour une pince de 150 A)
- le biais possible dans la consigne envoyée à la charge active.

Ces deux facteurs peuvent causer des décalages par rapport au point de courant réel auquel sont prises les mesures d'impédance, alors que dans la modélisation un vecteur de courant unique pour les quatre conditions opératoires est imposé.

Etant donnée la quantité de graphiques présentés sur les pages suivantes, et pour une meilleure lisibilité des résultats, les titres des axes sur les tracés dans le plan de Nyquist ne seront exceptionnellement pas précisés. L'axe des abscisses est bien associé à la partie réelle de l'impédance, et l'axe des ordonnées à sa partie imaginaire (les deux en Ω.cm²).

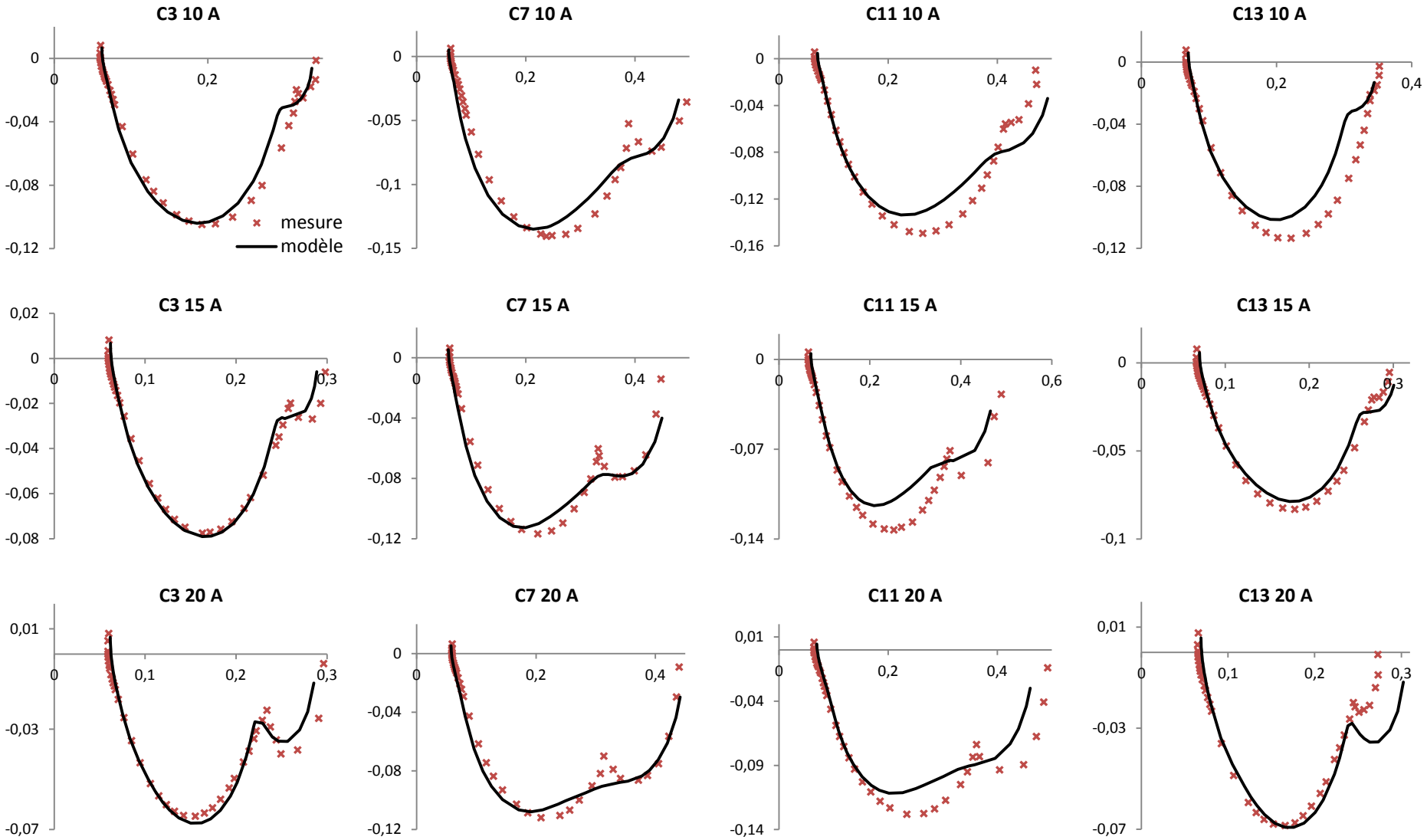


FIGURE 4.44 : SUPERPOSITION DES SPECTRES D'IMPEDANCE EXPERIMENTAUX ET DE LEUR MODELISATION (10 A A 20 A)

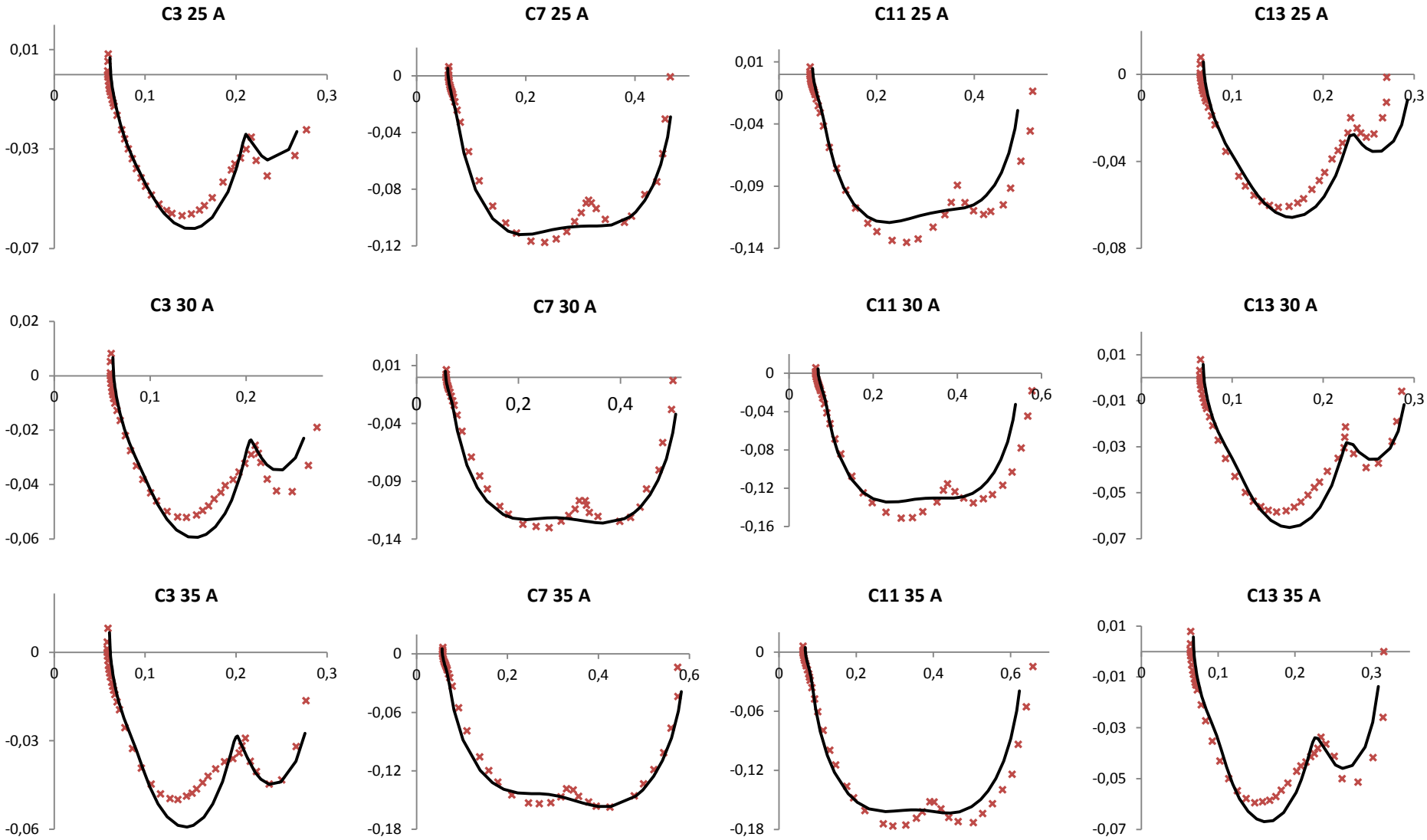


FIGURE 4.45 : SUPERPOSITION DES SPECTRES D'IMPEDANCE EXPERIMENTAUX ET DE LEUR MODELISATION (25 A A 35 A)

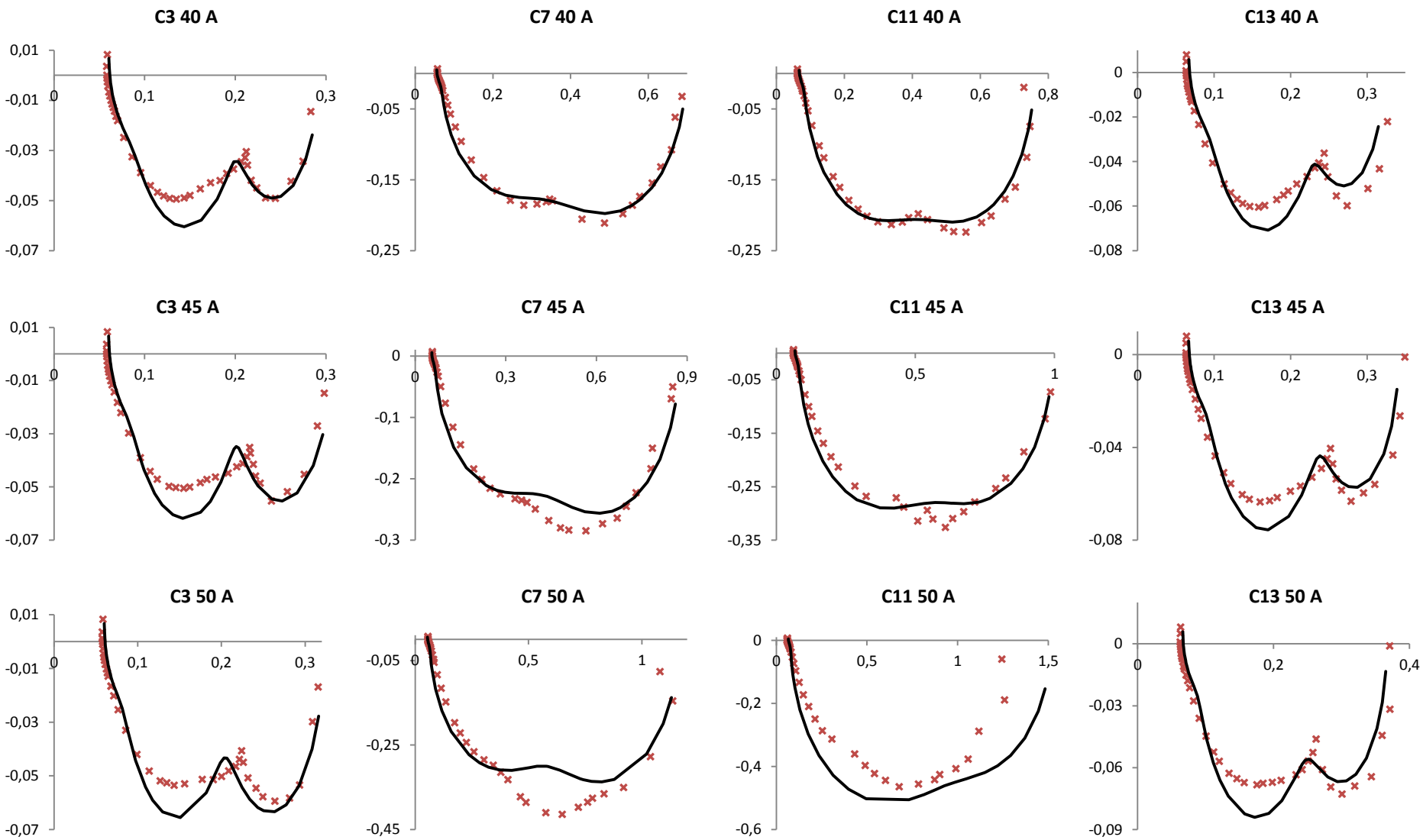


FIGURE 4.46 : SUPERPOSITION DES SPECTRES D'IMPEDANCE EXPERIMENTAUX ET DE LEUR MODELISATION (40 A A 50 A)

TABLEAU 4.14 : PARAMETRES PHYSIQUES IDENTIFIES PAR MSP-MCO POUR LES 36 DIAGRAMMES D'IMPEDANCE

Paramètres	**C3 (75 °C/4 bara)**	**C13 (60 °C/4 bara)**	**C7 (75 °C/1,5 bara)**	**C11 (60 °C/1,5 bara)**
δ (µm)	31			
β	0,188			
j_{lim} (A/cm²)	2,04	1,67	1,19	1,10
C_{dc} (F)	1,26			
C_{H^+} (F)	1,70			
k	0,23			
a	$9{,}62.10^{-7}$	$1{,}47.10^{-6}$	$2{,}17.10^{-6}$	$2{,}10.10^{-6}$
b (Ω)	$1{,}22.10^{-3}$	$1{,}37.10^{-3}$	$1{,}17.10^{-3}$	$1{,}40.10^{-3}$
L_{elec} (H)	$1{,}83.10^{-9}$	$1{,}65.10^{-9}$	$1{,}52.10^{-9}$	$1{,}40.10^{-9}$

La valeur de l'épaisseur équivalente de couche de diffusion (31 µm) est plus proche de l'épaisseur d'une AL que d'une GDL.

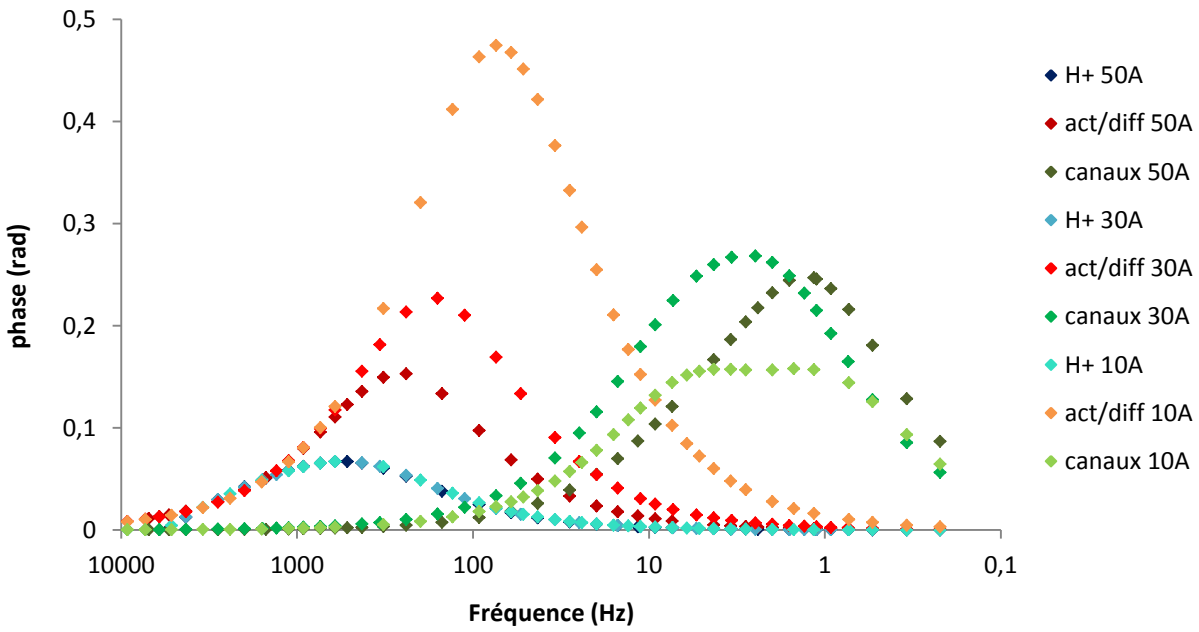


FIGURE 4.47 : DIAGRAMME DE BODE (PHASE UNIQUEMENT) DU MODELE D'IMPEDANCE DE C11 POUR TROIS COURANTS

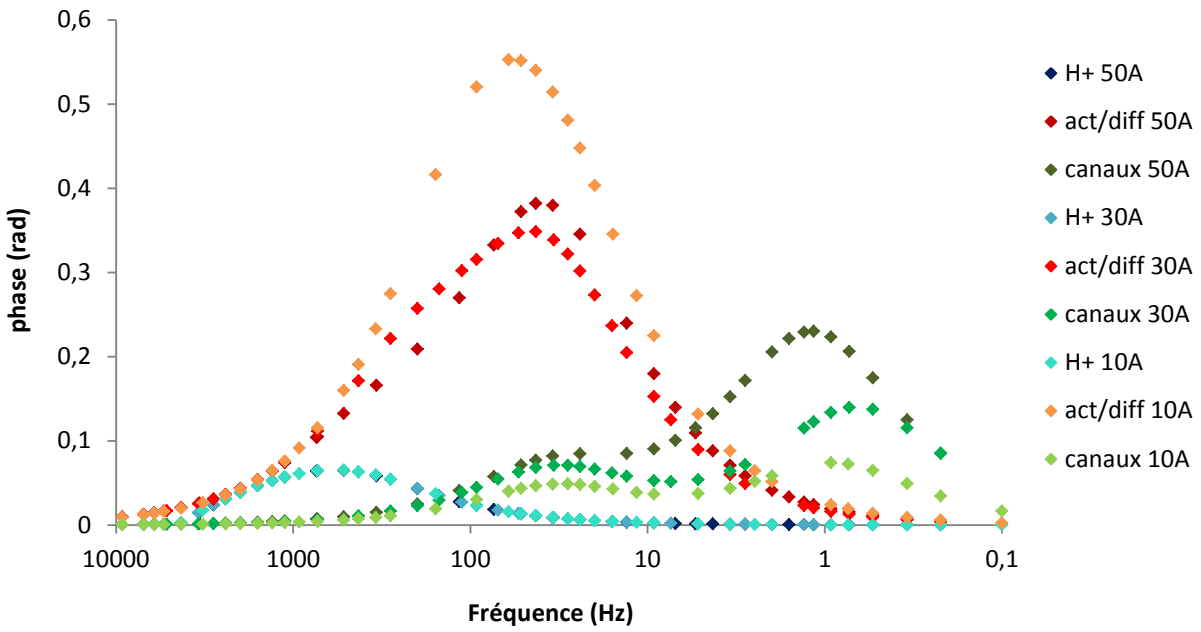


FIGURE 4.48 : DIAGRAMME DE BODE (PHASE UNIQUEMENT) DU MODELE D'IMPEDANCE DE C3 POUR TROIS COURANTS

Les Figure 4.47 et Figure 4.48 sont les diagrammes de Bode des modèles des courbes C3 (HP) et C11 (BP) à bas courant (10 A), courant moyen (30 A) et fort courant (50 A). Les mêmes dia grammes pour les courbes C7 et C13 sont visibles en annexe A. Pour toutes les courbes, la première constante de temps à se manifester est celle des protons, puis l'imbrication activation/diffusion, concomitante avec la première constante temps de l'impédance de canal pour les courbes HP (C3 et C7) et en dernier la constante (BP) ou la seconde constante de temps (HP) de l'impédance de canal.

L'impédance causée par le transport protonique est présente à hautes fréquences et évolue peu avec le courant. La fréquence caractéristique de l'imbrication activation/diffusion évolue avec le courant mais de manière différente pour chaque courbe. Elle a tendance à légèrement diminuer lorsque le courant augmente pour les courbes C3 et C13. Enfin, pour l'impédance de canal, on observe un plateau à 10 A, puis une fréquence caractéristique qui diminue avec le courant pour les courbes BP, et deux constantes de temps pour les courbes HP.

Le Tableau 4.15 regroupe les fréquences de coupure de chaque phénomène pris en compte dans le modèle d'impédance pour les courbes C11 et C3, classées de gauche à droite par ordre de fréquence décroissant. Comme pour les diagrammes précédents, les mêmes informations pour les courbes C7 et C13 sont disponibles en annexe A. Ces données apportent un éclairage complémentaire sur la répartition des phénomènes effectuée par le modèle.

En particulier, cela permet de distinguer les constantes de temps liées à l'activation et à la diffusion. Ainsi en partant des hautes fréquences, on trouve dans l'ordre et pour toutes les courbes : le transport des protons, l'activation, la diffusion, la première impédance de canal, puis la seconde.

La fréquence de coupure de diffusion minimale est de 15 Hz pour la courbe C13 et la maximale de 36 Hz pour la courbe C7. Habituellement elle est estimée autour de quelques Hz. Par exemple dans un article récent, Mainka et al. identifient à partir de leurs spectres d'impédance une constante de temps de 0,066 s pour la diffusion de l'O_2 à la cathode, soit une fréquence de coupure de 2,4 Hz [Mai14]. Cependant, il faut garder à l'esprit, que jusqu'ici, la diffusion était associée au deuxième arc des

spectres d'impédance que nous avons ici attribué à l'impédance de canal. On remarque que dans notre modélisation la fréquence de coupure de $R_{can1}C_{can1}$ est de 6 Hz pour les courbes BP et de 32 Hz pour les courbes HP, et celles de $R_{can2}C_{can2}$ sont autour de 1 Hz. Ces deux R//C monopolisent la partie BF du spectre, décalant potentiellement la diffusion vers des fréquences d'un ordre de grandeur supérieures.

Or, comme déjà souligné à plusieurs reprises, la modélisation qui a été faite de l'impédance de canal est empirique et reflète mal la réalité physique : particulièrement le couplage existant à l'interface GDL/canal, entre la diffusion du gaz et son transport par convection dans les canaux de distribution. La représentation de ces deux phénomènes est donc étroitement liée et une modélisation approximative de l'impédance de canal se répercutera forcément sur la modélisation de la diffusion.

Enfin au chapitre 2 paragraphe 2.3.7, nous avons explicité le fait que la diffusion considérée dans le modèle petit signal englobe la diffusion dans l'AL et celle dans la GDL. Cela peut avoir comme conséquence d'avoir une constante de temps plus faible que lorsqu'on ne considère que la diffusion dans la GDL (diffusion dite « lente »).

TABLEAU 4.15 : FREQUENCES DE COUPURE DES DIFFERENTS PHENOMENES MODELISES POUR C11 ET C3

	j (A/cm²)	**f_c H^+ (Hz)**	**f_c act (Hz)**	**f_c diff (Hz)**	**f_c can1(Hz)**	**f_c can2 (Hz)**
C11 **60 °C** **1,5 bara**	1,0	319	220	29	5,5	0,9
	0,9	316	198	29	5,5	1,3
	0,8	314	176	29	5,5	1,5
	0,7	311	154	29	5,5	1,5
	0,6	309	132	29	5,5	1,4
	0,5	306	110	29	5,5	1,3
	0,4	304	88	29	5,5	1,0
	0,3	302	66	29	5,5	0,7
	0,2	299	44	29	5,5	0,8
C3 **75 °C** **4 bara**	1,0	352	211	20	31,9	0,9
	0,9	351	190	20	31,9	0,7
	0,8	349	169	20	31,9	0,8
	0,7	348	148	20	31,9	0,6
	0,6	347	127	20	31,9	0,6
	0,5	345	106	20	31,9	0,6
	0,4	344	85	20	31,9	0,6
	0,3	342	64	20	31,9	0,8
	0,2	341	42	20	31,9	0,8

La Figure 4.49 illustre la part des trois composantes principales du modèle à l'impédance totale pour C7 et C13 à 0,7 A/cm².

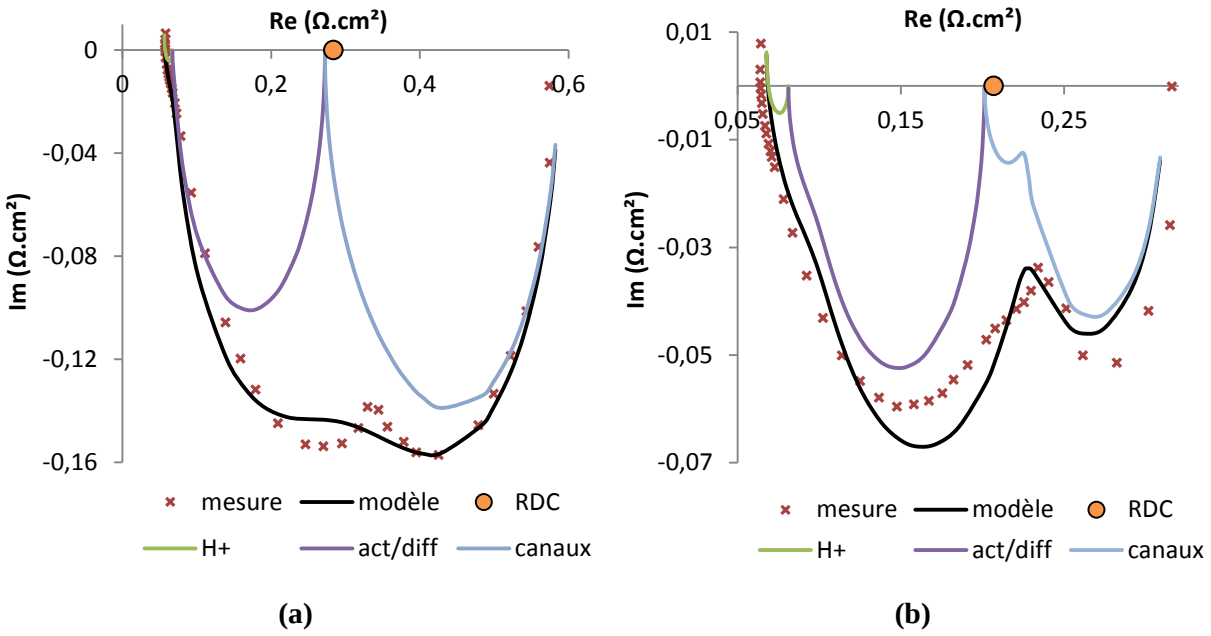


FIGURE 4.49 : RECONSTITUTION ET JUXTAPOSITION DES IMPEDANCES PROPRES A CHAQUE PHENOMENE A 35 A POUR C7 (A) ET C13 (B)

4.4.8 Comparaison des pertes reconstituées calculées à partir des modèles QS et DPS

Les modèles QS et DPS ont été paramétrés de manières totalement indépendantes étant donné que la contrainte sur la dérivée numérique de la courbe de polarisation est issue exclusivement des mesures. Le coefficient de transfert de charge étant fixé à 0,5 et les R_{ohm} forcés à être voisins, les pertes d'activation et ohmiques sont identiques pour les deux modèles. Les paramètres de diffusion sont comparables, même s'ils ne peuvent être identiques puisque le modèle QS ne fait pas figurer les pertes liées au transport protonique dans la couche catalytique.

TABLEAU 4.16 : COMPARAISON DES PARAMETRES DE DIFFUSION EXTRAITS AVEC LES MODELES QS ET DPS

	Quasi-statique	**Dynamique Petit Signal**
β	0,194	0,188
j_{lim} (A/cm²) C3	1,89	2,04
j_{lim} (A/cm²) C7	1,14	1,19
j_{lim} (A/cm²) C11	1,07	1,10
j_{lim} (A/cm²) C13	1,46	1,67

Le Tableau 4.16 montre que les valeurs identifiées pour le coefficient de diffusion et les courants limites de diffusion par les deux modèles sont très proches alors qu'elles ne sont pas liées. Les deux approches sont donc tout à fait cohérentes entre elles.

L'injection des paramètres extraits pas MSP-MCO dans le modèle QS permet de comparer les pertes par diffusion prédites par les deux modèles (Figure 4.50 et Figure 4.51). Logiquement les pertes calculées à partir du modèle DPS sont inférieures à celles du modèle QS. A peu de choses près, l'écart entre les pertes par diffusion à 50 A entre les deux modèles, correspond aux pertes dues au transport des protons, excepté pour la courbe C3. La tolérance acceptée entre la somme des résistances du modèle petit signal et la dérivée numérique peut être à l'origine de ce décalage.

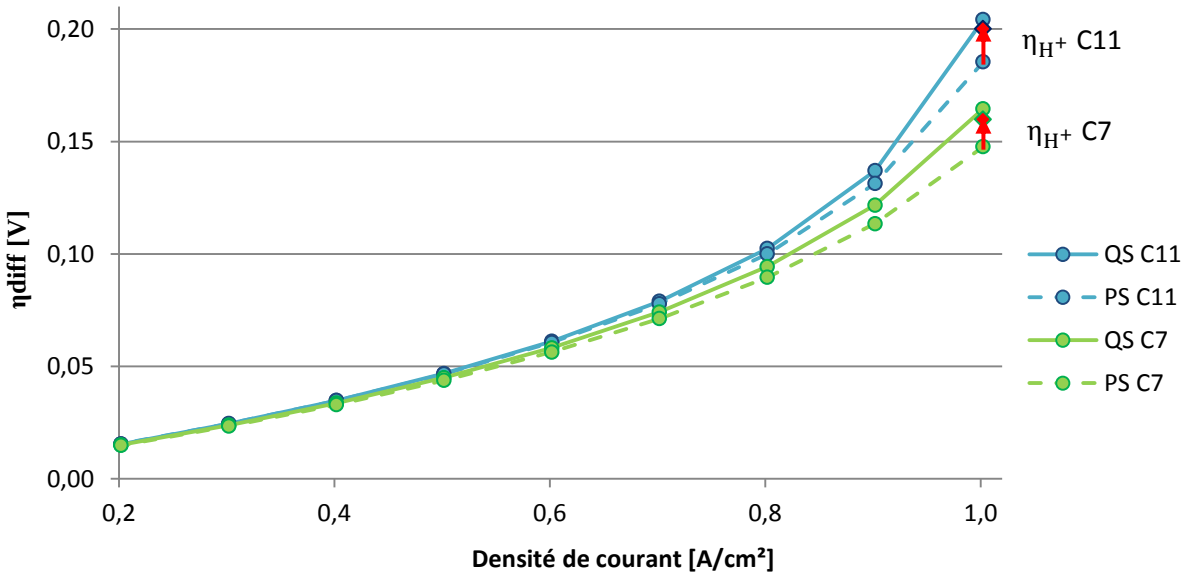


FIGURE 4.50 : COMPARAISON DES PERTES PAR DIFFUSION OBTENUES A PARTIR DES PARAMETRES DES MODELES QS ET DPS POUR LES COURBES C11 ET C7 (BP)

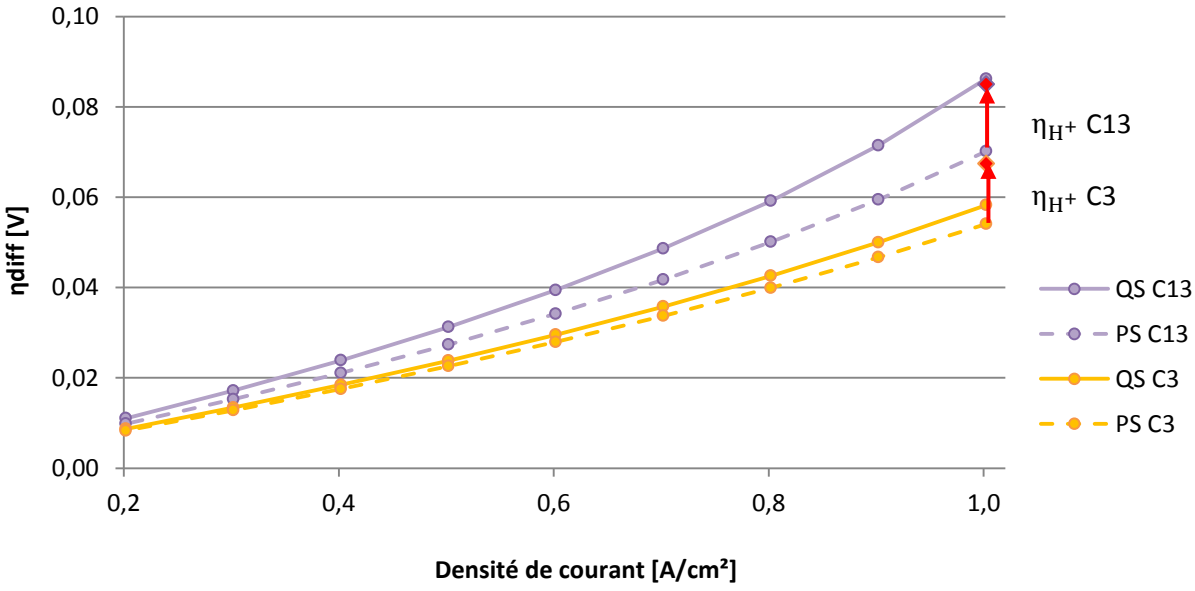


FIGURE 4.51 : COMPARAISON DES PERTES PAR DIFFUSION OBTENUES A PARTIR DES PARAMETRES DES MODELES QS ET DPS POUR LES COURBES C13 ET C3 (HP)

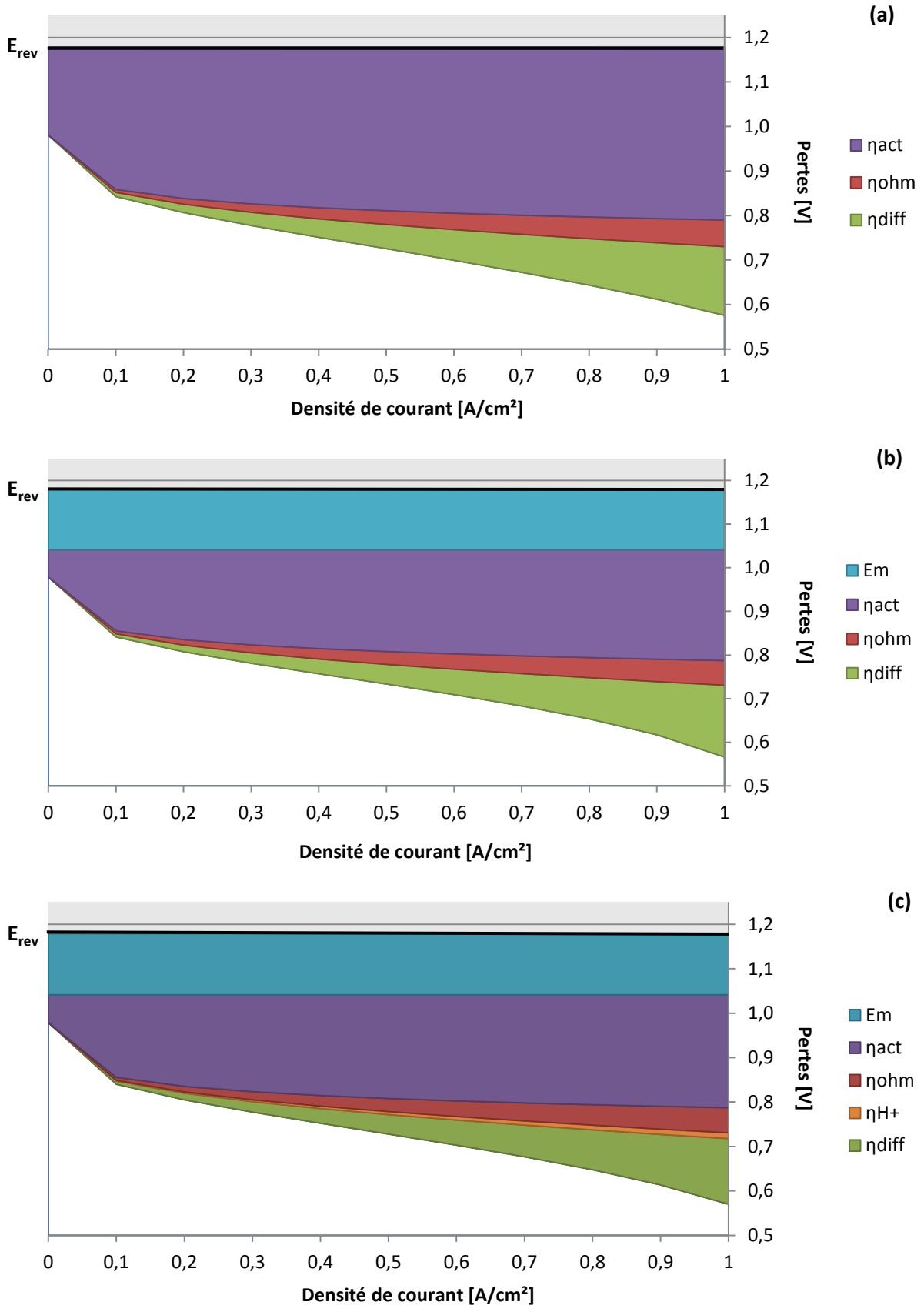


FIGURE 4.52 : DECOMPOSITION DES PERTES MODELISEES EN QS POUR LA COURBE C7 (A) AVEC LE PEX16 (B) AVEC LE PEX4 (C) AVEC LE QS ET DPS DU PEX4

Enfin, la Figure 4.52 met en évidence la distribution des pertes déterminée par les trois modèles étudiés dans ce chapitre pour la courbe C7 : le modèle quasi-statique du PEX16, celui du PEX4 et la combinaison des modèles QS et DPS du PEX4. Ainsi on constate la progression dans le raffinement de la répartition entre le premier et le dernier modèle. Bien sûr les pertes dues à l'activation restent largement dominantes, mais l'introduction du potentiel mixte réduit drastiquement leur part. Les pertes liées au transport des protons dans le film ionomère étant très faibles en comparaison des autres types de pertes d'une part, et ne présentant pas de singularité qui permette de les dissocier des autre pertes d'autre part, ne sont pas identifiables en QS. Par contre, il est indispensable de les prendre en compte dans le modèle DPS pour reproduire correctement les spectres. Il semble qu'on ne puisse pas faire l'économie d'une des deux caractérisations pour aboutir à un modèle complet.

4.5 Conclusion

« It should be emphasized, that attempts to construct ideal fits of the PEFC voltage–current curve using a 1D theory will prove disappointing. Unless special precautions are taken, the fuel cell is essentially a non-1D system. On the other hand, 1D theory can provide reasonable estimates of basic parameters and may help to isolate the contribution of 3D effects on the cell performance. »

Andrei Kulikovsky 2002 [Kul02].

Lors de la modélisation d'une PAC, la rigueur et l'exactitude sur les paramètres cinétiques vont déterminer la qualité des paramètres de diffusion, du fait du fort couplage entre les deux phénomènes. En effet, la description et la modélisation des phénomènes de transport des espèces sont compliquées et ambiguës du fait du mélange biphasique et des couches de diffusion successives aux morphologies différentes. Un modèle cinétique précis permet donc de lever une première incertitude ; la résistance ohmique étant facilement mesurable, par élimination, on accède aux pertes dues au transport de matière.

Dans cette logique, deux modifications ont été apportées au modèle QS : une loi d'Arrhenius pour la modélisation des courants d'échange en fonction de la température et de la pression, et le remplacement de la tension théorique réversible par un potentiel mixte. Pour y parvenir, il a fallu se pencher de plus près sur la modélisation du COV. Cependant une étude plus approfondie mériterait d'être menée sur l'OCV uniquement, en H_2/O_2 et H_2/air et dans différentes conditions opératoires pour asseoir de manière définitive les hypothèses qui ont été faites sur son origine. Cela contribuerait entre autres à une meilleure modélisation du potentiel mixte.

Concernant la première étape de modélisation (PEX16), il serait pertinent de tester si l'on peut aboutir à des résultats comparables avec un plan fractionnaire. Il serait aussi intéressant d'améliorer la modélisation de la résistance ohmique en utilisant une loi phénoménologique comme celle de Springer (équation (2.82)). Enfin on pourrait ajouter la résistance protonique avec un facteur multiplicatif (1+k) devant la résistance électrique.

Ainsi le modèle QS, en fonction des conditions opératoires, le plus complet qui résulte des études de ce chapitre est le suivant :

$$U_{th} = E_m(T,P) - \frac{RT}{\alpha nF} ln\left(\frac{I + I_n(T,P)}{I_0(T,P)}\right) - \left|\frac{RT}{\beta nF} ln\left(1 - \frac{I}{I_{lim}(T,P,HR_{air},\lambda_{air})}\right)\right| - (1+k) * R_{ohm}(T,P,HR_{air},\lambda_{air},I) * I \quad (4.27)$$

$$\text{avec} \quad I_0(T,P) = I_0^{ref}\left(\frac{P}{P_{ref}}\right)^{\gamma} exp\left[-\frac{E_a}{RT}\left(1 - \frac{T}{T_{ref}}\right)\right]$$

mais il nécessite un jeu de données conséquent pour être paramétré correctement.

L'ORR est une réaction très étudiée, mais son mécanisme n'est pas encore connu avec certitude. Comme expliqué précédemment, l'état de l'électrode changeant avec son potentiel, les paramètres cinétiques probablement aussi, et potentiellement la capacité de double couche également étant donné que la surface de l'électrode est modifiée. De plus, lorsque les conditions opératoires varient, à courant donné, la tension sera différente. En conséquence, pour réussir à modéliser les réponses statiques et dynamiques de la PAC dans des conditions opératoires variables, il est possible de faire des modèles très précis mais extrêmement complexes, comme les modèles multiphysique multiéchelle, ou accepter des approximations locales et des paramètres qui ne seront pas les paramètres intrinsèques du composant mais qui gardent un sens physique et quelques rares paramètres que l'on ne pourra pas relier avec la théorie (par exemple β).

L'oxydation du platine a été prise en compte dans la courbe de polarisation, mais il est légitime de se questionner sur son éventuel impact sur les spectres d'impédance. Comme évoqué au chapitre 2 paragraphe 2.2.2.2, plusieurs auteurs défendent l'idée selon laquelle la couche d'oxyde de platine serait au moins partiellement responsable de la boucle inductive basse fréquence qui n'apparaît pas sur nos diagrammes d'impédance [Mat08, Roy07, Set15].

Le décalage entre la dérivée première de la courbe de polarisation et la résistance basse fréquence des spectres d'impédance a été mis en évidence de manière systématique sur les relevés expérimentaux, dans des conditions de fonctionnement ordinaires. Afin de conserver le modèle d'impédance de base, l'impédance de canal a été modélisée par l'ajout d'éléments R//C dont on ne pouvait présupposer de sensibilité particulière au courant et aux conditions opératoires, ce qui a rendu l'extraction paramétrique encore plus délicate. Il serait nécessaire, à l'instar du modèle d'impédance de référence, de partir d'une description mécanistique du phénomène pour créer un circuit électrique équivalent qui ait du sens. Ainsi, il devrait être en théorie possible d'extraire les caractéristiques géométriques des canaux à partir des données du second lobe du diagramme d'impédance.

Les résultats obtenus pour la modélisation des spectres d'impédance sont encourageants, mais requierent un travail supplémentaire important sur la méthode de résolution numérique. Ils ne doivent être pris que comme une démonstration de faisabilité du modèle (Proof-of-concept POC) et non comme des résultats finalisés et définitifs.

Enfin, l'étude du PEX4 est limitée aux variations de température et de pression, les modèles QS et PS mériteraient d'être testés pour différentes humidités relatives cathodiques et différentes stœchiométries d'air, ce qui remettra éventuellement leur validité en question.

Chapitre 5

Analyse et comparaison des résultats électrolyseur : paramétrisation du modèle quasi-statique et interprétation des spectres d'impédance

Sommaire

5.1 Etat de l'art de la modélisation des électrolyseurs PEM 257

5.1.1 Typologie de modèles utilisés 257

5.1.2 Modélisation des courbes de polarisation 265

5.1.2.1 Décomposition des pertes 265

5.1.2.2 Valeurs des paramètres 266

5.1.3 Modélisation des spectres d'impédance 268

5.2 Etude des effets factoriels et des effets entre facteurs 270

5.2.1 Monocellule Zeta 270

5.2.2 Monocellule Upsi 271

5.3 Modélisation des courbes courant-tension 272

5.3.1 Modèle utilisé et paramètres associés 272

5.3.2 Monocellule 25 cm² - Zeta 273

5.3.2.1 Modélisation de la dégradation de la cellule durant la campagne 273
5.3.2.2 Identification paramétrique et validation du modèle 274
5.3.2.3 Lois de variations des paramètres en fonction des conditions opératoires 277
5.3.2.4 Vérification du caractère prédictif du modèle à l'intérieur du domaine d'étude 279
5.3.3 Monocellule 50 cm² - Upsi 280
5.3.3.1 Identification paramétrique et validation du modèle 281
5.3.3.2 Lois de variations des paramètres en fonction des conditions opératoires 284
5.3.3.3 Evaluation du caractère prédictif du modèle hors du domaine d'étude 285
5.3.4 Comparaison des performances des deux monocellules 286
5.3.4.1 Pentes de Tafel 286
5.3.4.2 Courbes de polarisation 290
5.3.4.3 Paramètres identifiés 292
5.4 Analyse des spectres d'impédance 294
5.4.1 Cohérence entre spectres d'impédance et courbes de polarisation 294
5.4.1.1 Comparaison des spectres à basses densités de courant 294
5.4.1.2 Comparaison de la dérivée analytique et de la résistance basse fréquence 295
5.4.2 Projection du α identifié en QS dans des spectres d'impédance 295
5.4.3 Structure de modèle possible 299
5.5 Conclusion 300

Contrairement aux campagnes d'essais PAC effectuées sur une cellule mais plusieurs MEA successives, les campagnes ELYZ ont été réalisées sur deux cellules différentes sans changement de MEA. Cela permet des comparatifs intéressants au niveau de la modélisation et de l'interprétation des résultats ; en effet on trouve plus fréquemment des résultats concernant un même électrolyseur testé sur des bancs d'essais distincts plutôt que deux électrolyseurs testés sur un unique banc d'essais. Après une revue des modèles d'électrolyseurs PEM existants, la méthodologie de modélisation des courbes courant-tension est décrite puis appliquée aux données expérimentales collectées sur les deux cellules. Ces résultats sont ensuite confrontés à ceux des spectres d'impédance. Enfin des pistes sont proposées pour la modélisation petit signal du composant.

5.1 Etat de l'art de la modélisation des électrolyseurs PEM

La modélisation des électrolyseurs PEM est un domaine de recherche récent (les premiers articles sur le sujet datent du début des années 2000 [Gri01, Ond02, Ras03]), mais qui se développe rapidement grâce aux nombreuses similitudes de structure et de fonctionnement avec les piles à combustible PEM. Même si en apparence le fonctionnement des électrolyseurs semble plus simple que celui des piles, les phénomènes mis en jeu dans le composant ne sont pas encore bien expliqués : par exemple le mécanisme réactionnel de l'OER qui n'est pas identifié, ou les interactions entre la couche catalytique et le film ionomère dont on ne sait pas si elles ont la même importance que pour les piles. L'amélioration des performances et de la durée de vie des électrolyseurs PEM nécessitent donc des avancées dans leur modélisation afin de mieux comprendre les processus physico-chimiques prépondérants.

5.1.1 Typologie de modèles utilisés

Dans chaque catégorie, les modèles sont décrits par ordre chronologique de publication.

- Approche théorique ou mécaniste

En 2004, Choi et al. proposent un modèle théorique simple pour la modélisation des courbes courant-tension d'un électrolyseur PEM basé sur la relation de Butler-Volmer, le potentiel de Nernst et la résistance de la membrane. Toutes les grandeurs sont issues de la littérature, mais il n'est validé que sur une courbe expérimentale [Cho04].

Un modèle dynamique implanté sous Matlab-Simulink a été proposé par Görgün dans l'idée de l'intégrer dans un modèle de système de stockage des EnR [Gor06]. Il se base sur la conservation du nombre de moles et contient quatre blocs : anode, cathode, membrane, tension, ainsi qu'un bloc pour le stockage de l'H_2. Cependant il n'y a pas de confrontation avec des essais expérimentaux. Awatshi et al. ont réalisé un modèle similaire qu'ils ont validé sur des données de la littérature, mais les valeurs des paramètres utilisés ne sont pas précisées [Awa11]. Enfin ce modèle a été repris récemment par Lee et al. afin d'être intégré dans un système réversible alimenté par un panneau solaire photovoltaïque [Lee13].

Une étude thermodynamique de l'efficacité énergétique et du rendement exergétique d'un électrolyseur PEM, basée sur un modèle simple de courbe de polarisation, a été menée par Ni et al. [Ni08]. Les efficacités énergétique et exergétique sont quasi identiques étant donné que la part d'énergie thermique apportée au composant est négligeable par rapport à celle de l'énergie électrique,

qui contient 100 % d'exergie. Cela tient au fait que le système exclut la source de génération d'électricité : une centrale thermique ou des sources renouvelables en amont donneront des bilans finaux différents.

Grigoriev et al. ont présenté un modèle mathématique pour les électrolyseurs PEM haute pression, jusqu'à 130 bar [Gri10]. Il prend en compte différents paramètres géométriques de la cellule (surface active, largeur des canaux, etc.), le flux électro-osmotique et la perméation des gaz à travers la membrane. Le transport biphasique dans les GDL est modélisé par l'équation de Darcy appliquée aux deux fluides. L'évolution du diamètre des bulles est calculée ainsi que la fraction de gaz à l'interface AL-GDL. Les influences de la température, de la pression, de la densité de courant et du débit d'eau sur l'efficacité, le rendement faradique et la chaleur produite sont évalués. A 100 °C et 130 bar, une densité de courant minimale de 0,6 A/cm² est recommandée car, en-dessous, le rendement faradique est trop faible à cause de la perméation des gaz. Lorsque le débit d'eau est important, la quantité de gaz dans les milieux poreux augmente, ce qui diminue la quantité d'eau apportée à l'anode et peut majorer les pertes d'activation. Les auteurs en concluent que le premier critère pour fixer le débit d'eau ne doit pas être l'uniformité de température dans la cellule mais l'apport d'une quantité d'eau suffisante à l'anode. Le modèle donne un ΔT optimal de 3 °C pour satisfaire les deux contraintes.

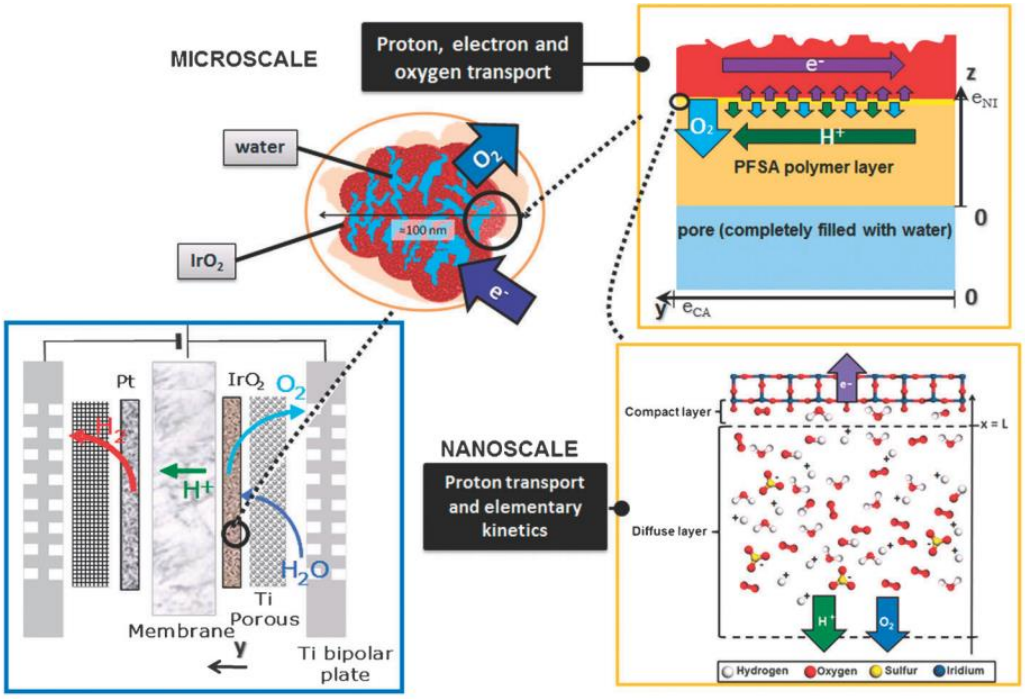


FIGURE 5.1 : REPRESENTATION DES DIFFERENTES ECHELLES ET PHENOMENES CORRESPONDANTS DECRITS DANS LE MODELE MULTIPHYSIQUE MULTIECHELLE, ICI POUR L'ANODE [OLI12]

Oliveira et al. ont développé un modèle multiphysique multiéchelle d'une monocellule électrolyseur PEM [Oli13] . Ces travaux s'appuient sur les recherches menées par Franco et al. depuis une dizaine d'années sur la modélisation multiphysique multiéchelle des piles à combustible PEM. Le modèle se base sur la description des cinétiques élémentaires aux deux électrodes et de l'interface catalyseur-électrolyte à l'échelle nanoscopique, puis de la description du transport des espèces chimiques et des charges dans toute la MEA à l'échelle microscopique (Figure 5.1). Les calculs

permettent au final de simuler des courbes de polarisation et d'étudier l'influence de paramètres comme la température opératoire ou le chargement en catalyseur sur les performances de la cellule. Il est important de souligner que le modèle n'utilise pas la relation de Butler-Volmer et que les auteurs proposent un mécanisme réactionnel pour l'OER à partir de calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT Density Functional Theory). Le mécanisme réactionnel résultant est différent des trois cités précédemment (chapitre 2 paragraphe 2.1.5.1.2). Deux phénomènes importants sont cependant négligés à ce jour dans le modèle : la perméation des gaz à travers la membrane et la formation des bulles sur les électrodes. D'autre part, les résultats ne sont comparés à des mesures expérimentales que de manière qualitative.

Un modèle analytique a récemment été développé par Fritz et al. afin d'optimiser la géométrie des canaux d'un électrolyseur PEM. Le ratio dent/canal est augmenté pour réduire les pertes ohmiques dues au contact entre les plaques bipolaires et les couches de diffusion [Fri13]. Les pertes dues au transport de gaz côté oxygène sont modélisées et vont être le facteur limitant à forte densité de courant. Classiquement, la tension réversible est calculée en fonction de la température et de la pression et les pertes d'activation grâce à l'équation de Butler-Volmer appliquée à chaque électrode. Par contre, les pertes ohmiques dues au transport des électrons sont calculées de manière détaillée pour un canal avec la résistance de la plaque bipolaire, du collecteur de courant et de l'interface entre les deux, puis sommées pour obtenir la résistance de la cellule complète. Le transport des protons à travers le Nafion est modélisé en prenant en compte trois types de déplacement : saut des protons en surface, diffusion de Grothuss et diffusion en masse. Enfin le transport des espèces dans les couches poreuses est décrit par le Dusty Gas Model (DGM). Le modèle est clairement validé sur deux courbes de polarisation à 50 °C et 80°C /1 bar avec une monocellule de 25 cm² et jusqu'à 2 A/cm².

- Approche semi-empirique

Un des premiers modèles de courbe de polarisation d'un électrolyseur PEM date de 2001 : Grigoriev et al. étudient une monocellule entre P_{atm} et 30 bar [Gri01]. Ils déduisent de leurs expériences et de leur modèle que l'augmentation de pression améliorerait les performances de l'électrolyseur en réduisant les pertes anodiques. L'explication évoquée est que, lorsque la pression augmente, le diamètre des bulles produites diminue, favorisant le transport de l'eau, réduisant les pertes ohmiques dans l'AL et améliorant le contact électrique avec les collecteurs de courant.

Onda et al. ont codé un modèle 2D pour une monocellule et l'ont transposé à un stack pour prédire ses performances [Ond02]. Leur approche est fondée sur les bilans de matière, de charges et d'énergie et les propriétés physiques de la membrane. Les pertes d'activation, la résistance de l'électrolyte et le flux électro-osmotique sont pris en compte par des équations empiriques issues de mesures sur leur monocellule. Leur modèle prédit une distribution homogène de la température et de la densité de courant dans le sens de circulation de l'eau dans la cellule. Ce dernier résultat est validé par des mesures sur une cellule segmentée.

Un groupe de l'Université du Dakota Nord a travaillé sur un modèle semi-empirique d'un stack Hogen 40 (Proton OnSite) de 6 kWe [Bia08, Dal08, Har06]. Dans leur premier article, les coefficients de transfert de charge (CTC) sont fixés à 0,5 et les courants d'échange des deux électrodes identifiés. Cependant la température du stack varie de plus de 10 °C sur le tracé de la courbe de polarisation, ce qui apporte peu de crédit aux valeurs obtenues. Dans leur seconde étude, les paramètres identifiés sont le CTC de l'anode, les deux courants d'échange et la conductivité de la membrane, le CTC de la cathode étant fixé à 0,5. De leurs données entre 20 °C et 60 °C, ils concluent que le CTC augmente

avec la température de 0,18 à 0,43 alors que, dans le même temps, le courant d'échange de l'anode diminuerait avec la température. Enfin un calcul prenant en compte l'influence de la température sur la tension réversible leur permet d'obtenir de nouvelles valeurs pour les courants d'échange qui, cette fois, augmentent avec la température, mais les valeurs du CTC de l'anode correspondantes ne sont pas précisées.

En 2009, Lebbal et Lecoeuche ont construit un modèle pour effectuer de la surveillance et du diagnostic par suivi paramétrique d'un électrolyseur PEM [Leb09]. Leur modèle associe un modèle électrique statique et un modèle thermique dynamique dont les paramètres sont identifiés expérimentalement. S'appuyant sur les travaux de G. Fontès [Fon05], ils utilisent l'équation suivante pour la courbe de polarisation avec 5 paramètres à déterminer :

$$U = E_{rev} + \frac{RT}{2\alpha F} ln\left(\frac{I}{I_0}\right) + \frac{RT}{\beta nF} ln\left(1 + \frac{I}{I_{lim}}\right) + R_{mem} * I \qquad (5.1)$$

L'étape d'identification est réalisée avec la méthode des moindres carrés en utilisant l'algorithme de Gauss-Newton pour l'optimisation. Par la suite, les mesuree de U, I et T en ligne permettent l'estimation des paramètres du modèle en continu et la comparaison avec les valeurs identifiées préalablement indique la présence ou l'absence de défaut de fonctionnement du système.

Marangio et al. ont analysé le comportement d'un stack Giner de 12 cellules de 160 cm² de surface active (5,6 kW) à l'aide d'un modèle théorique [Mar09]. La particularité du prototype est de fonctionner en pression jusqu'à 70 bar et sans eau côté H_2 et à l'atmosphère côté O_2. La tension réversible est calculée en fonction de T et P, la loi de Butler-Volmer appliquée à chaque électrode, mais la modélisation des pertes par diffusion et des pertes ohmiques est plus poussée. Les concentrations des gaz sont évaluées par un bilan de matière sur la cellule prenant en compte les différents phénomènes de transport d'eau à travers la membrane. Les pertes ohmiques proviennent d'un calcul sophistiqué de la résistance des plaques bipolaires et des électrodes. Au final, deux paramètres sont estimés à partir des essais : le courant d'échange de la cathode et le coefficient de diffusion des protons dans la membrane. Ils ont été sélectionnés comme ayant le plus fort impact sur la courbe de polarisation d'après l'étude de sensibilité paramétrique menée sur leur modèle. Il est plutôt inhabituel d'étudier le courant d'échange de la cathode car les pertes d'activation sont majoritairement dues à l'anode, la valeur choisie pour le courant d'échange de l'anode n'est d'ailleurs pas précisée. En conclusion les deux paramètres augmentent avec la température ; en revanche, l'influence de la pression n'est évidente pour aucun des deux.

Sur le même banc de test et avec le même électrolyseur, Medina et Santarelli ont ensuite mené une étude sur le transport d'eau d'un compartiment à l'autre dans l'idée d'identifier la meilleure stratégie pour produire directement de l'hydrogène sec et ainsi réduire le nombre d'auxiliaires [Med10]. Dans un premier temps, ils mènent un PEX à trois facteurs (courant, température, pression de la cathode) et deux niveaux et évaluent leur influence sur la quantité mesurée d'eau traversant la membrane. Ils en déduisent que les conditions les plus favorables à la réduction du flux net d'eau vers la cathode sont une faible densité de courant et une forte pression à la cathode. Puis la modélisation des trois phénomènes de transport d'eau dans la membrane – flux électro-osmotique, diffusion, percolation - leur permet d'isoler la valeur du coefficient de flux électro-osmotique : à 40 °C, 7 bar et 1 A/cm², il est de 1,94 mole d'eau par mole de proton.

García-Valverde et al. ont travaillé sur un modèle phénoménologique intéressant pour les électrolyseurs PEM basse pression [Gar12]. Il se compose de trois sous-modèles : un modèle électrochimique, un modèle thermique et un modèle de production d'H_2. L'équation complète proposée pour les courbes de polarisation est la suivante :

$$U(T) = E_{rev}(T) + \frac{RT}{2\alpha_a F} ln\left(\frac{j_a}{j_{0,a}(T)}\right) + R_{ohm} * I + \frac{RT}{2\alpha_a F} ln\left(1 - \frac{j_a}{j_{lim}(T)}\right) \quad (5.2)$$

La prédiction des courbes V(I) est validée sur les données expérimentales d'une publication antérieure et sur des essais sur un stack d'1 kW. Deux hypothèses courantes ont été testées : un coefficient de transfert de charge indépendant de la température et égal à 0,5 et des pertes par diffusion négligeables (soit un courant limite infini). Au final c'est la version de l'équation (5.2) avec ces deux hypothèses qui a reproduit le plus fidèlement les résultats expérimentaux, soit :

$$U(T) = E_{rev}(T) + \frac{RT}{F} ln\left(\frac{j}{j_{0,a}(T)}\right) + R_{ohm} * I \quad (5.3)$$

Deux paramètres sont donc à identifier : le courant d'échange et la résistance ohmique, soit selon leurs équations, l'énergie d'activation de l'OER et l'énergie d'activation représentant le transport des protons à travers la membrane. Cependant cette version simplifiée n'est pas valide pour décrire les essais en dessous de 50 °C. Le modèle thermique est simple et utilise une capacité et une résistance thermiques globales pour le stack qui sont identifiées grâce à des essais où le stack est isolé. Les principales limitations de ces travaux concernent l'absence de modélisation des effets de la pression dans le sous-modèle électrochimique et du système de refroidissement dans le sous-modèle thermique.

- Approche empirique (modèles « boîte noire »)

Becker et al. ont construit un modèle prédictif mettant en œuvre un système d'inférence adaptatif neuro-flou (ANFIS Adaptative Neuro-fuzzy Inference System) à partir d'essais réalisés sur un électrolyseur Hogen 20 (Proton OnSite) [Bec10]. Une des idées sous-jacentes consiste à utiliser le modèle comme capteur virtuel sur le procédé pour effectuer de la surveillance à moindre coût. Les grandeurs prédites sont le débit d'H_2 produit, l'efficacité du stack et l'efficacité du système. Après paramétrisation de leur modèle, les erreurs de prédiction sont inférieures à 3 %. Cependant les modèles basés sur les réseaux de neurones ont deux inconvénients principaux : ils nécessitent une grande quantité de données expérimentales pour la phase d'apprentissage et sont peu prédictifs en dehors du domaine où celui-ci a été effectué.

Santarelli et al. ont mis en place un plan d'expérience de trois facteurs à deux niveaux (2^3 essais) pour étudier les performances de l'électrolyseur déjà décrit dans l'article de Marangio et al. [Mar09, San09]. Les variables sont la température du stack, la pression du compartiment cathodique et le débit de recirculation d'eau à l'anode. Ils déduisent de leurs essais deux équations empiriques à 0,1 A/cm² et 1 A/cm² de la tension du stack en fonction des conditions opératoires. La température a l'impact le plus important et l'interaction la plus forte est celle entre la température et la pression, tandis que le débit d'eau a une influence faible sur la réponse du composant (Figure 5.2). Notre démarche est similaire à celle de ces travaux excepté qu'un PEX de deux facteurs à trois niveaux a été choisi et que nous essayons de revenir à des paramètres physiques pour la relation V(I).

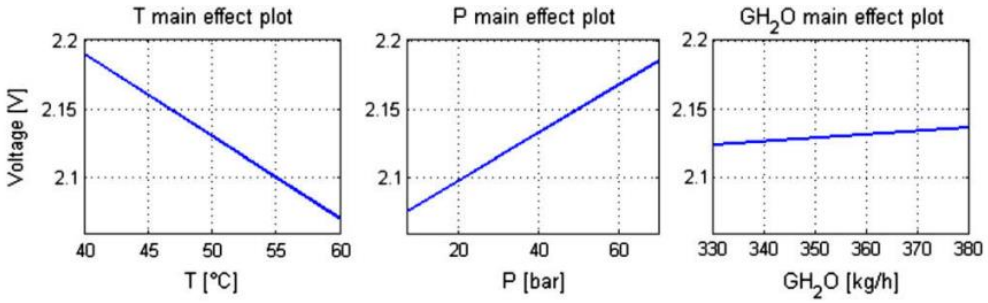


FIGURE 5.2 : EFFETS DES TROIS FACTEURS SUR LA TENSION CELLULE A $1\ A/CM^2$ [SAN09]

Un modèle simple et original a été élaboré par Shen et al. pour la modélisation des courbes de polarisation à partir de la loi de conservation de la puissance [She11]. En prenant comme hypothèse que la puissance consommée par l'électrolyseur est proportionnelle au carré de la tension, une relation courant-tension avec trois paramètres seulement à identifier est obtenue. Les principaux phénomènes (excepté le transport de matière) sont représentés par : E_{rev}, la tension d'équilibre pour l'aspect thermodynamique ; K, le facteur de conversion de puissance pour la partie électrochimique ; R, la résistance interne correspondant aux pertes ohmiques. Ainsi si ces grandeurs n'ont pas un sens physique direct, elles permettent tout de même une interprétation lors de la comparaison de plusieurs courbes.

Deux types de modèles ont été employés à ce jour au LAPLACE pour les électrolyseurs PEM : la modélisation énergétique utilisant le Bond-Graph et la modélisation par circuit électrique équivalent. Les quelques modèles similaires développés dans la littérature sont conjointement présentés ici.

- Modélisation énergétique

Au LAPLACE, le formalisme Bond-Graph est privilégié car il est particulièrement adapté à l'étude des systèmes complexes hétérogènes. Les échanges d'énergie y sont représentés en terme de produits effort*flux. La Figure 5.3 présente le modèle développé dans la thèse de S. Rabih pour l'étude du couplage des composants PEM avec un générateur photovoltaïque [Rab08].

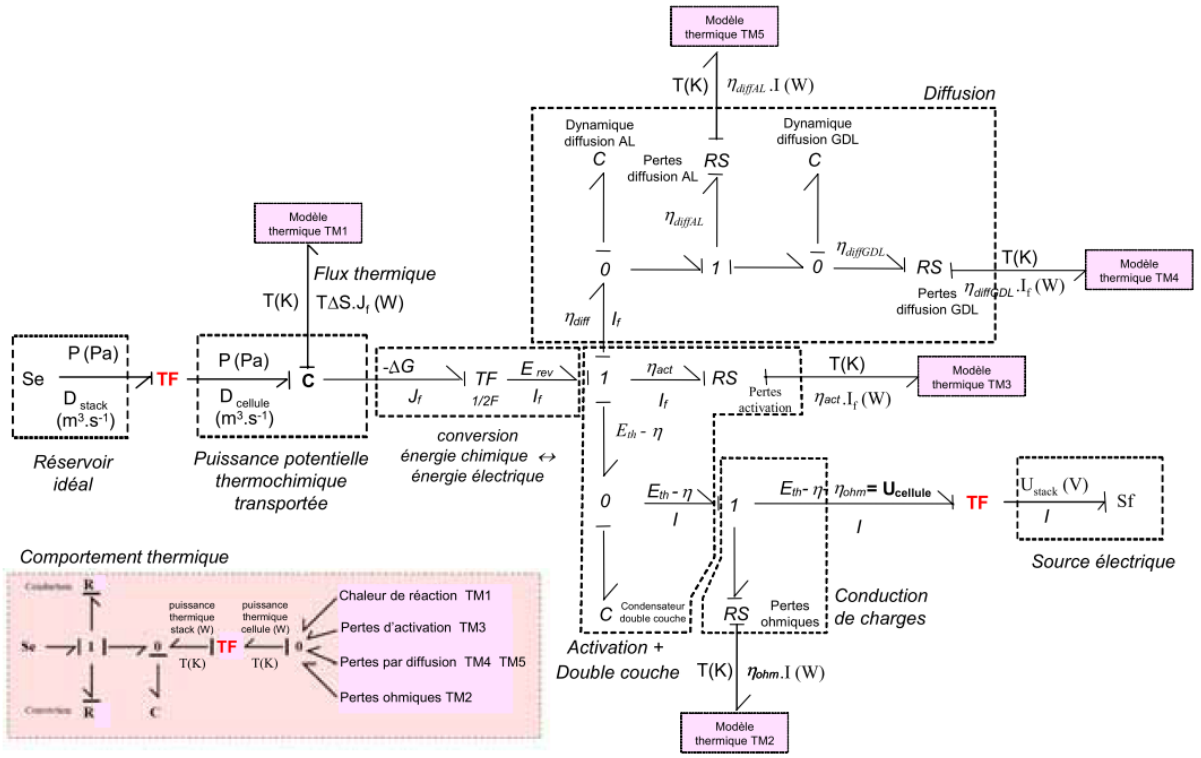


FIGURE 5.3 : MODELE BOND GRAPH A ELECTRODES NON DISSOCIEES D'UNE PILE A COMBUSTIBLE REVERSIBLE PEM (H_2/O_2) [RAB08]

L'EMR (Energetic Macroscopic Representation) est un formalisme équivalent au Bond-Graph mais plus orienté contrôle. Agbli et al. ont construit un modèle générique de ce type pour les électrolyseurs PEM visible sur la Figure 5.4. Les paramètres électrochimiques et thermiques du modèle ont été identifiés et estimés sur un électrolyseur h-tec en collaboration avec le LAPLACE [Agb11]. Les simulations valident le modèle, seule l'influence de la température est étudiée, les aspects fluidiques ne sont pas pris en compte.

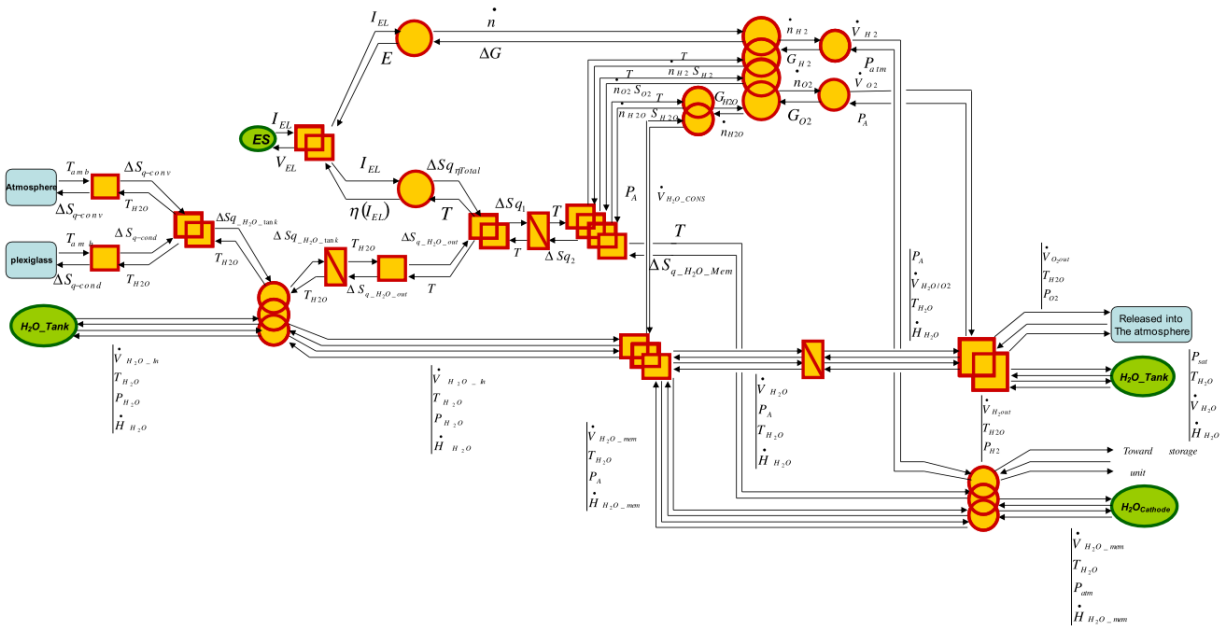


FIGURE 5.4 : REPRESENTATION ENERGETIQUE MACROSCOPIQUE D'UN ELECTROLYSEUR PEM [AGB11]

- Modélisation par circuits électriques équivalents

Da Costa Lopes et Watanabe ont utilisé une modélisation par circuits électriques pour étudier l'impact des ondulations de courant sur l'électrolyseur lors de son association avec un convertisseur de puissance statique. Cette thématique a fait l'objet de plusieurs études pour les piles à combustible au LAPLACE par le passé, d'abord au cours de la thèse de G. Fontès [Fon07], puis de celle d'O. Rallières [Ral11]. Leur modèle se base sur un calcul théorique de la tension réversible en fonction de la température, une mesure de la résistance électrique par échelon de courant et l'équation de Butlter-Volmer appliquée à chaque électrode. Les paramètres identifiés pour la modélisation de la courbe de polarisation sont : le coefficient de transfert de charge de l'anode, les courants d'échange des deux électrodes et la conductivité de la membrane. Les valeurs des paramètres d'activation figurent dans un tableau récapitulatif ultérieur (Tableau 5.1). Les données expérimentales sont mesurées sur un électrolyseur h-tec. La Figure 5.5 représente les deux circuits équivalents proposés.

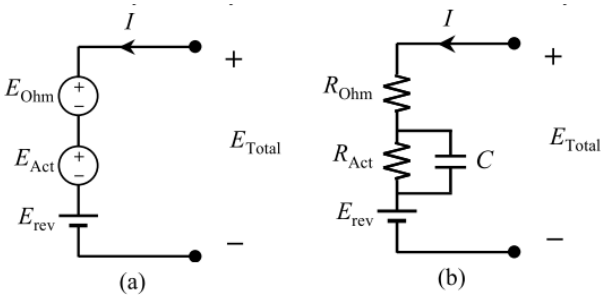


FIGURE 5.5 : REPRESENTATION DES CIRCUITS ELECTRIQUES EQUIVALENTS D'UN ELYZ PEM [COS09] (A) QUASI-STATIQUE (B) DYNAMIQUE PETIT SIGNAL

Le modèle dynamique petit signal est obtenu par linéarisation des pertes du modèle quasi-statique, mais la valeur utilisée pour la capacité de double couche n'est pas explicitée. L'étude expérimentale dynamique montre qu'au-delà de 40 Hz l'électrolyseur se comporte de manière purement résistive mettant en évidence le filtrage des hautes fréquences par la capacité de double couche électrochimique. Les auteurs concluent que les harmoniques de courant causent une surconsommation d'énergie par l'électrolyseur sans entraîner une augmentation de sa production d'H_2. Celle-ci serait plus importante lorsque la fréquence des ondulations est basse.

A titre de comparaison, la Figure 5.6 rappelle le modèle dynamique fort signal auquel O. Rallières avait abouti dans sa thèse en 2011 : il prend en compte deux couches de diffusion ainsi que le transport des protons dans le film ionomère.

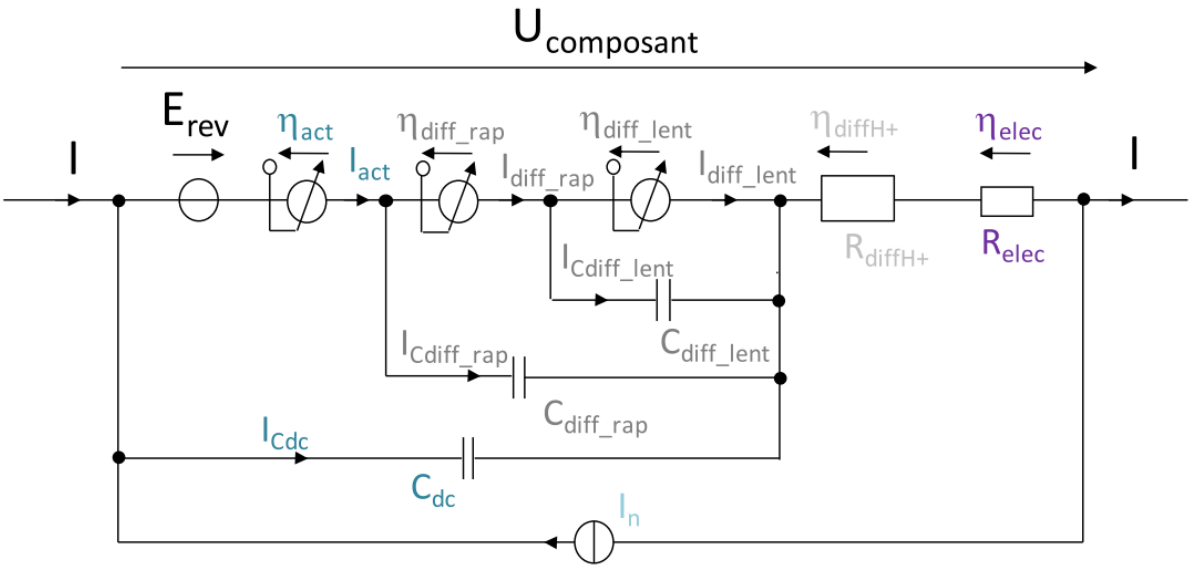


FIGURE 5.6 : MODELE CIRCUIT FORT SIGNAL D'UN ELYZ PEM, EN CONVENTION GENERATEUR [RAL11]

5.1.2 Modélisation des courbes de polarisation

5.1.2.1 Décomposition des pertes

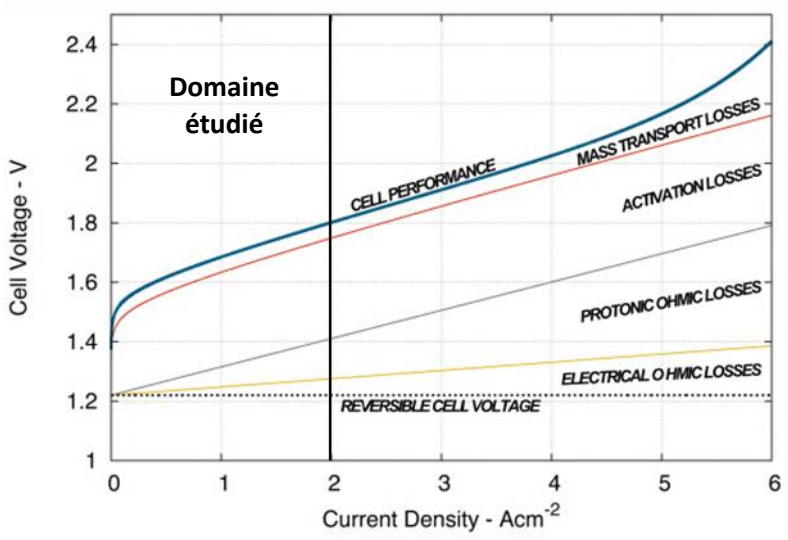
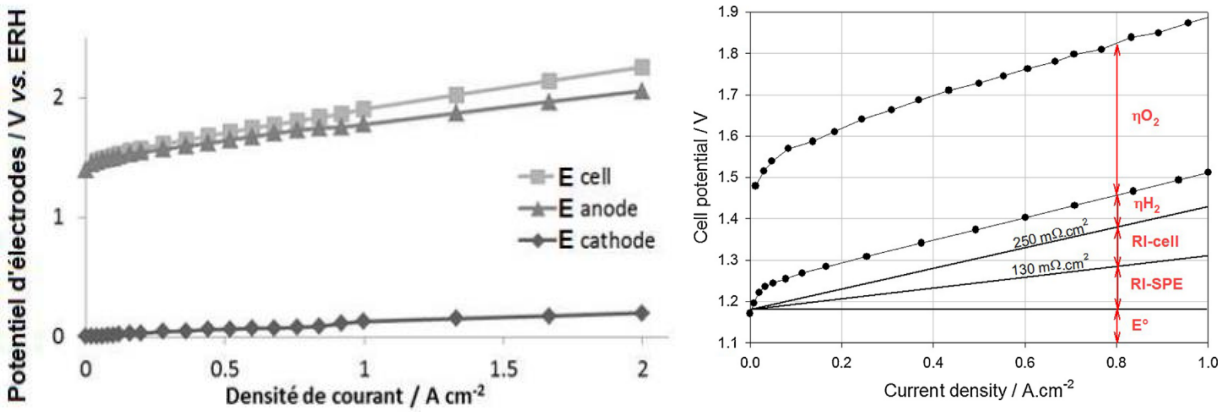


FIGURE 5.7 : DECOMPOSITION DES PERTES PRESENTES AU SEIN D'UN PEMWE [FRI13]

La Figure 5.7 illustre la répartition des pertes dans une cellule d'électrolyse PEM en fonction de la densité de courant. Les pertes majoritaires sont logiquement les pertes d'activation, suivie par les pertes ohmiques causées par la membrane. A partir de 3 A/cm² la somme des pertes ohmiques égale puis dépasse les pertes d'activation. Les pertes par diffusion sont présentes dès les faibles densités de courant mais ne deviennent limitantes qu'au-delà de plusieurs A/cm². Pour cette raison, elles sont rarement modélisées, car les électrolyseurs commerciaux ne fonctionnent jamais à des densités de courant suffisamment élevées pour s'approcher du courant limite de diffusion. Notre domaine d'étude s'arrête aussi à 2 A/cm².

Dans la thèse de C. Rozain [Roz13], des essais ont été menés sur une monocellule contenant une électrode de référence interne afin de pouvoir distinguer la part de chaque électrode dans la surtension totale (Figure 5.8 (a)). A 1A/cm², la surtension cathodique contribue à 6,7 % de la tension totale, soit environ 18 % de la surtension totale. La courbe de polarisation cathodique est assimilée à une droite de pente 104 mΩ.cm². Suite à ces constats, l'auteure néglige son influence sur les courbes de polarisation, les pentes de Tafel et les spectres d'impédance dans la suite son étude.



(a) **(b)**

FIGURE 5.8 : (A)COURBE V(I) A 60 °C D'UNE AME (2,7 MG/CM² IrO_2 ; 0,22 MG/CM² PT) MONTRANT LES CONTRIBUTIONS ANODIQUE ET CATHODIQUE A LA TENSION TOTALE DE LA CELLULE [ROZ13] (B)COURBE V(I) A 80 °C D'UNE AME (1,5 MG/CM² IrO_2 ; 0,5 MG/CM² PT) AVEC LA DECOMPOSITION DES PERTES [ROZ14]

Dans une publication ultérieure, une expérimentation similaire a été de nouveau menée par C. Rozain et P. Millet sur une autre monocellule PEMWE [Roz14]. La résistance de l'électrolyte et la résistance électrique de la cellule sont mesurées par SIE HF de la cellule avec et sans MEA. La décomposition des pertes aboutit à une contribution d'environ 13 % de la surtension d'activation de la cathode à la tension totale de la cellule à 1 A/cm² (Figure 5.8 (b)). Dans les deux cas, ces pertes ne semblent donc pas minimes.

5.1.2.2 Valeurs des paramètres

Parmi les modèles semi-empiriques cités, les valeurs des paramètres identifiés expérimentalement sont rares et peu souvent exploitables et comparables. Garcia-Valverde et al. ont modélisé l'influence de la température sur le courant d'échange avec une loi d'Arrhenius ; ils ont trouvé une énergie d'activation de 54 kJ/mol (Figure 5.9).

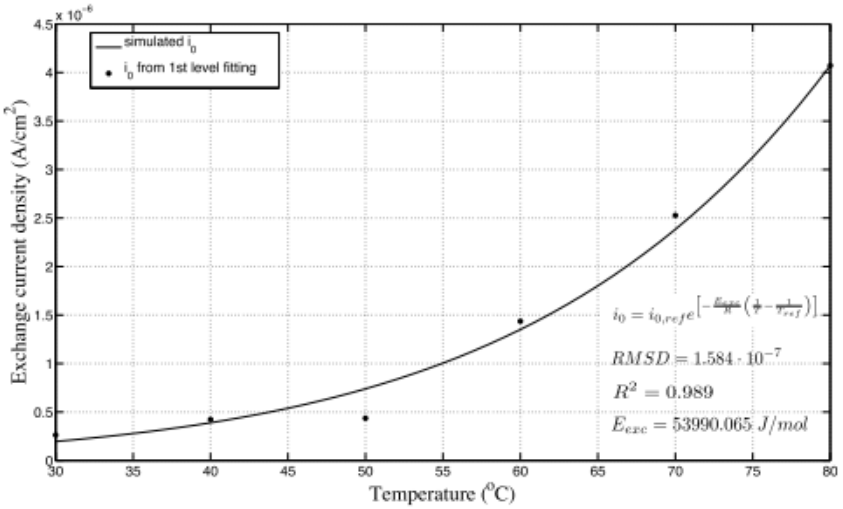


FIGURE 5.9 : MODELISATION DE L'EVOLUTION DU COURANT D'ECHANGE GLOBAL IDENTIFIE AVEC LA TEMPERATURE PAR GARCIA-VALVERDE ET AL. [GAR12]

Le Tableau 5.1 regroupe les valeurs des paramètres cinétiques pertinentes trouvées dans la littérature. Les valeurs des CTC à 0,5 en italique sont des valeurs fixées. Les courants d'échange de l'anode ou globalisés identifiés sont compris entre 10^{-7} et 10^{-2} A/cm², avec une majorité de valeurs situées entre 10^{-7} et 10^{-5} A/cm².

TABLEAU 5.1 : SYNTHESE DES PARAMETRES D'ACTIVATION IDENTIFIES DANS LA LITTERATURE

Auteur Date	**T (°C)**	**P (bara)**	**α_a**	**α_c**	**α^***	**$j_{0,a}$ (A/cm²)**	**$j_{0,c}$ (A/cm²)**	**j_0^* (A/cm²)**	
Da Costa Lopes 2009 [Cos09]	T_{amb}	P_{atm}	0,42	*0,5*	-	$3{,}35.10^{-6}$	0,0496	-	Mono cellule
Agbli 2011 [Agb11]	28	P_{atm}	0,72	0,64	-	0,00155	0,0354	-	Stack
Garcia-Valverde 2012 [Gar12]	80	-	-	-	*0,5*	-	-	4.10^{-6}	Stack
Rozain 2013 [Roz13]	70	-	-	-	0,63	-	-	$1{,}53.10^{-7}$	Mono cellule

5.1.3 Modélisation des spectres d'impédance

Dans l'article de Rasten et al. en 2003, la spectroscopie d'impédance est utilisée pour comparer les performances d'anodes en IrO_2 préparées selon différents procédés [Ras03]. Les spectres y sont modélisés via le logiciel ZView à partir du circuit électrique ci-dessous :

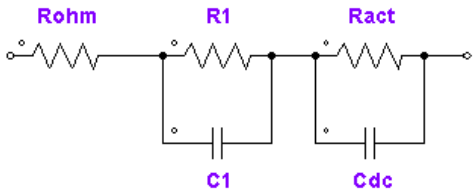


FIGURE 5.10 : MODELE D'IMPEDANCE D'UN ELECTROLYSEUR PEM UTILISE PAR RASTEN ET AL. [RAS03]

Les deux capacités sont des CPE, R_{ohm} est la résistance électrique, R_{act} la résistance de transfert de charge et C_{dc} une capacité qui englobe la capacité de double couche et la pseudocapacité d'adsorption. Il est important de noter que les spectres sont tracés à une tension maximale de 1,61 V et l'étude menée entre 1,45 et 1,5 V. Dans nos campagnes, le spectre à plus basse densité de courant correspond déjà à une tension de 1,49 V. Dans ce cas, R_1C_1 est identifié comme un phénomène basse fréquence qui disparaît lorsque la tension augmente, tandis que $R_{act}C_{dc}$ est le phénomène le plus rapide qui devient prépondérant avec l'augmentation de la tension. Les valeurs des puissances des CPE sont proches de 1 pour C_{dc} et entre 0,6 et 0,8 pour C_1 ; R_1 et R_{act} diminuent lorsque la tension augmente. Plusieurs hypothèses issues de la littérature sont listées pour l'interprétation de R_1C_1, mais après confrontation avec les pentes de Tafel, l'explication proposée est celle de deux étapes de l'OER selon le mécanisme 1 (chapitre 2 paragraphe 2.1.5.1.2).

Dans deux articles successifs, Millet et al. modélisent les spectres d'impédance d'une cellule de 23 cm² [Mil11, Roz14]. De manière similaire à l'article précédent, le circuit électrique équivalent utilise une résistance électrique et deux circuits RC en série avec des CPE (Figure 5.11). A l'instar de l'article le plus récent et pour plus de clarté les deux RC sont désignés par HF (Haute Fréquence) et BF (Basse Fréquence) correspondant à leurs constantes de temps respectives. De manière générale les deux résistances ainsi modélisées sont décroissantes lorsque la tension augmente et lorsque la température augmente ; entre 1,6 V et 1,7 V leurs valeurs sont proches et comprises entre 0,2 et 0,5 Ω.cm². Dans la première publication la première constante de temps ($R_{HF}C_{HF}$) était attribuée à l'OER et la seconde ($R_{BF}C_{BF}$) à l'HER.

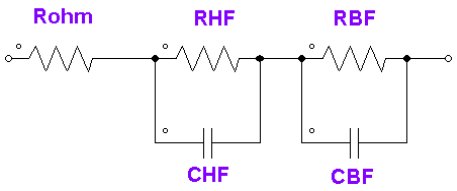
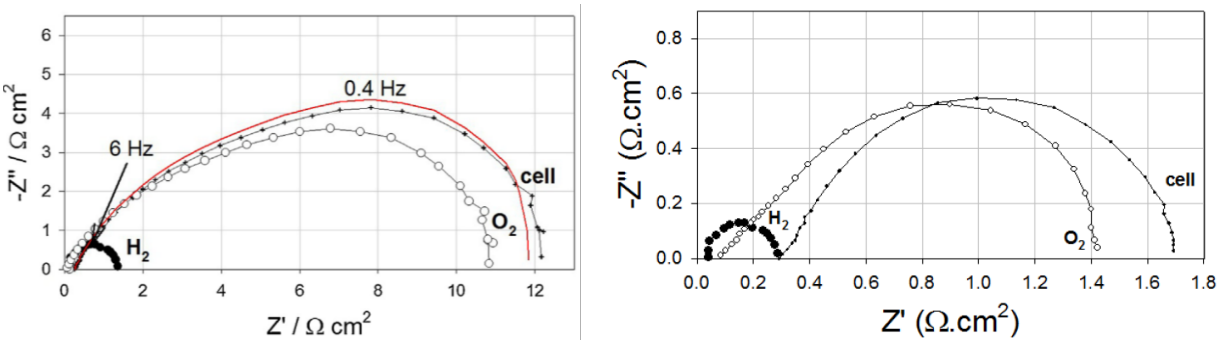


FIGURE 5.11 : MODELE D'IMPEDANCE D'UN ELYZ PEM EMPLOYE PAR ROZAIN ET MILLET [MIL11, ROZ14]

Au cours de la thèse de C. Rozain une étude a été menée avec une électrode de référence interne pour distinguer les pertes occasionnées par chaque électrode, comme déjà évoqué au paragraphe 5.1.2.1.



(a) **(b)**

FIGURE 5.12 : SPECTRES D'IMPEDANCE DE L'ANODE, DE LA CATHODE ET GLOBAL D'UNE MONOCELLULE ELYZ (A) A 80 °C ET 1,4 V [ROZ13] (B) EN CONDITIONS INCONNUES MAIS PROBABLEMENT AUTOUR DE 1,5 V [MIL13]

Les constantes de temps des deux réactions sont calculées à partir des fréquences au sommet des arcs : 0,0003 s pour l'HER et 0,4 s pour l'OER, et une approximation est faite des capacités de double couche (en négligeant l'effet des CPE) $C_{HER} \approx 60$ µF/cm² et $C_{OER} \approx 50$ µF/cm². Le diamètre de l'arc de l'électrode hydrogène est 8 fois inférieur à celui de l'électrode oxygène : les auteurs en concluent que la contribution de la cathode aux spectres d'impédance peut être négligée et que les deux constantes de temps présentes dans les spectres peuvent être attribuées à deux étapes mono-électroniques de la réaction selon le mécanisme de Krasil'shchikov. L'interprétation des spectres de la cellule 23 cm² s'en trouve donc modifiée et $R_{BF}C_{BF}$ sera plutôt affecté à la capacité de double couche et à la résistance de transfert de charge de l'OER. Le phénomène haute fréquence serait la manifestation d'une étape du mécanisme réactionnel. Les puissances des deux CPE identifiées sont proches de 0,9.

Dans la thèse d'O. Rallières, par mimétisme avec les piles à combustible, le phénomène haute fréquence a plutôt été identifié au transport des protons dans les couches actives. Le modèle incluait également des phénomènes diffusifs avec deux constantes de temps.

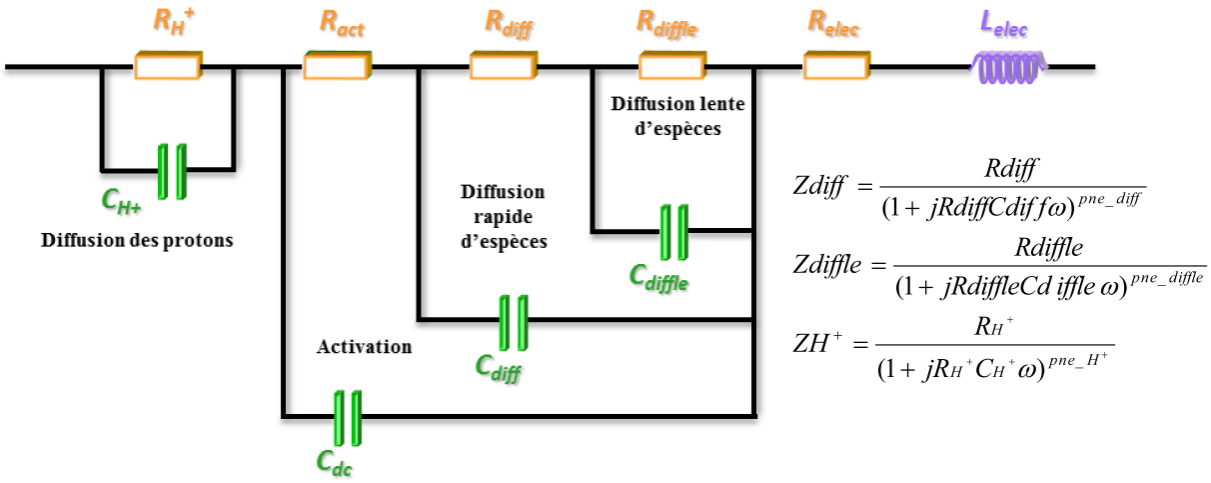


FIGURE 5.13 : MODELE D'IMPEDANCE D'UN ELYZ PEM DEVELOPPE DANS LA THESE D'O. RALLIERES [Ral11]

5.2 Etude des effets factoriels et des effets entre facteurs

5.2.1 Monocellule Zeta

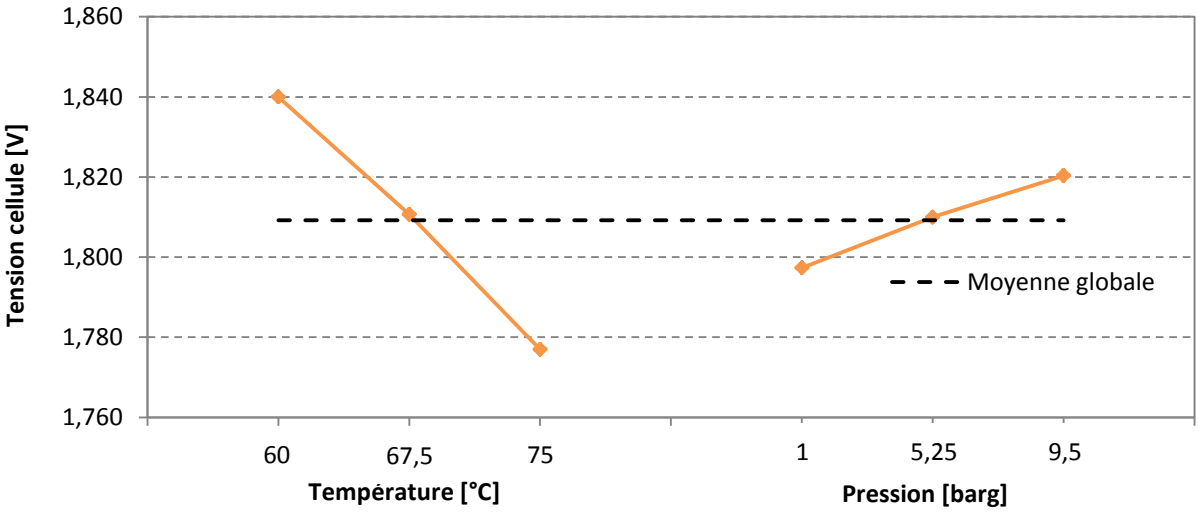


FIGURE 5.14 : EFFETS PRINCIPAUX DES FACTEURS SUR LA TENSION DE LA CELLULE ZETA A 1 A/CM²

La Figure 5.14 confirme les observations faites au chapitre 3 paragraphe 3.3.2.1 : les conditions les plus favorables sont une température élevée et une basse pression. La température est le facteur le plus influent, et l'effet négatif de la pression est légèrement plus faible entre 5,25 barg et 9,5 barg qu'entre 1 barg et 5,25 barg.

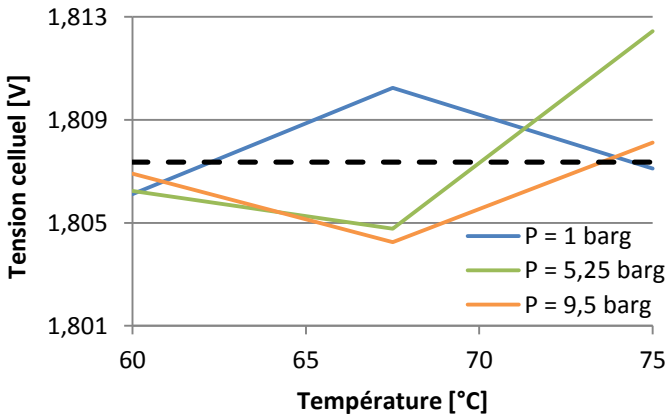


FIGURE 5.15 : IMPACT DES INTERACTIONS ENTRE LA TEMPERATURE ET LA PRESSION SUR LA TENSION DE LA CELLULE ZETA A 1 A/CM²

Les calculs ont été effectués en prenant en compte la dégradation de la cellule (voir paragraphe 5.3.2.1). Le graphique des interactions montre trois profils très différents pour les 3 pressions, qui indiqueraient une interaction forte entre les deux facteurs. Cependant les variations de la tension dues aux interactions étant du même ordre de grandeur que l'estimation de la dégradation (environ 4 mV cf. Tableau 5.3), il n'est pas possible de conclure sur leur influence.

5.2.2 Monocellule Upsi

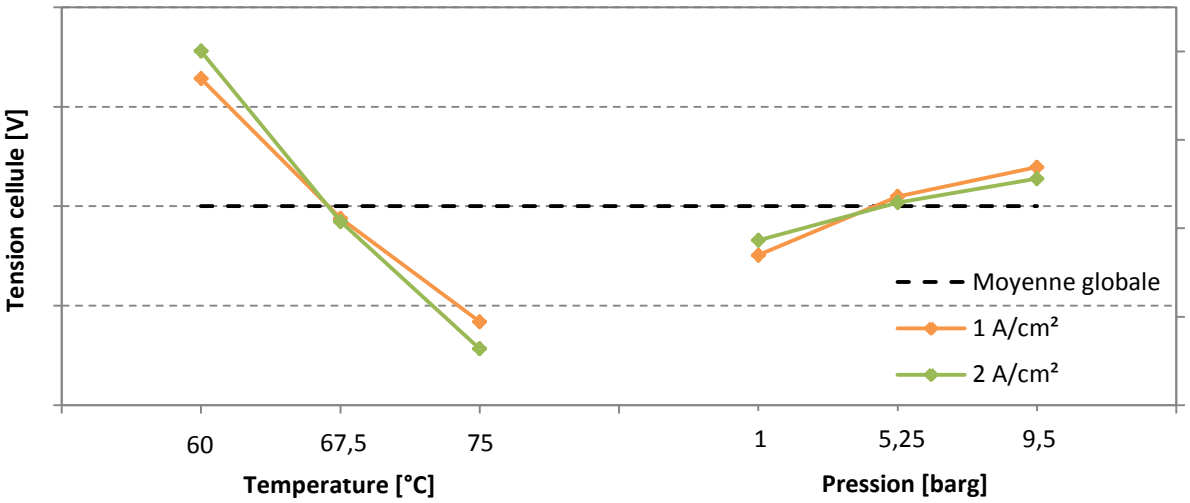


FIGURE 5.16 : EFFETS PRINCIPAUX DES FACTEURS SUR LA TENSION DE LA CELLULE UPSI A 1 A/CM² ET 2 A/CM²

Pour la monocellule Upsi, nous avons examiné les effets des facteurs à 1 A/cm² pour la comparaison avec la cellule Zeta, et à 2 A/cm² puisque c'est le dernier point de la courbe de polarisation. Les effets principaux sont identiques : un effet positif de la température prépondérant et un effet négatif de la pression moins important. Entre 1 et 2 A/cm², l'effet de la température s'accentue, tandis que celui de la pression diminue. De plus, aux deux points de courant, l'effet de la pression est deux fois plus importants entre 1 et 5,25 barg qu'entre 5,25 et 9,5 barg.

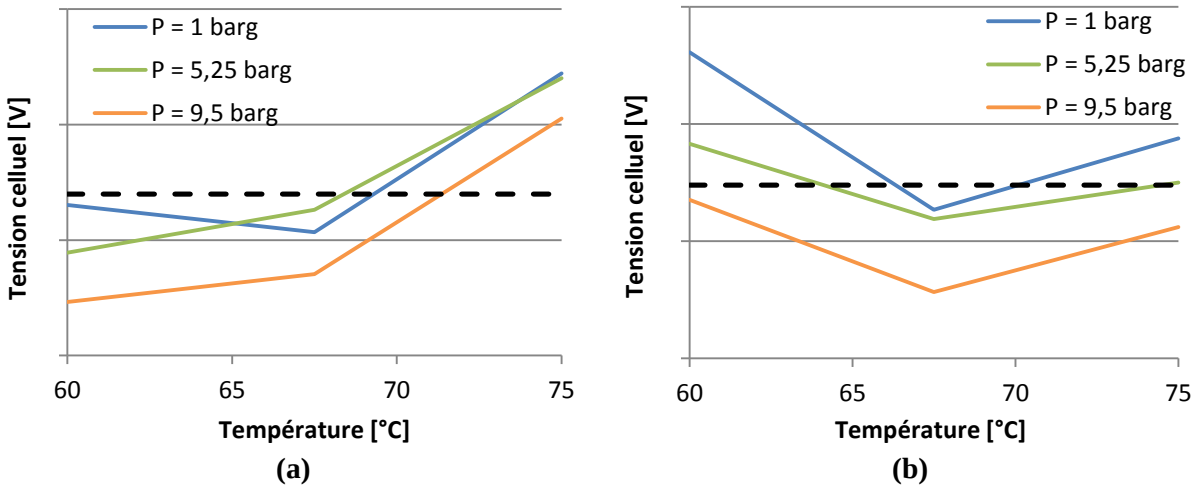


FIGURE 5.17 : IMPACT DES INTERACTIONS ENTRE LA TEMPERATURE ET LA PRESSION SUR LA TENSION DE LA CELLULE UPSI A (A) 1 A/CM² (B) 2 A/CM²

En ce qui concerne les interactions entre la température et la pression, les tracés sont très différents de ceux obtenus pour la cellule Zeta (Figure 5.15) : les tracés pour les trois pressions aux deux points de courant sont presque parallèles indiquant qu'il n'y a pas ou peu d'interaction entre les deux facteurs. Excepté sur ce dernier point, les influences des facteurs sur les deux cellules sont similaires.

5.3 Modélisation des courbes courant-tension

5.3.1 Modèle utilisé et paramètres associés

Le modèle de la courbe de polarisation proposé est celui établi au chapitre 2 paragraphe 2.3.6 et exprimé par l'équation (2.107) :

$$U_{th} = E_{rev}(T,P) + \frac{RT}{\alpha nF}\ln\left(\frac{I}{I_0(T,P)}\right) + \left(R_{ohm}(T,P,I) + R_{diff}(T,P)\right) * I$$

Les trois paramètres à identifier figurent en rouge : il s'agit du coefficient de transfert de charge, du courant d'échange et de la résistance équivalente de diffusion.

- La tension théorique E_{rev} est calculée selon les équations présentées au paragraphe 2.1.3.3 du chapitre 2, avec l'hypothèse que les gaz produits sont saturés en vapeur d'eau. La pression de vapeur saturante de l'eau est donc prise en compte dans le calcul des pressions des gaz.

- Le paramètre I_n représentant le cross-over des gaz et les courants de fuite interne est négligé (cf. chapitre 2 paragraphe 2.3.6).

- La résistance ohmique est mesurée à chaque palier via l'intersection à haute fréquence du spectre d'impédance avec l'axe des réels.

- Les pertes par diffusion sont linéarisées car aucune des courbes de polarisation ne présente d'inflexion à forte densité de courant. Pour autant, cela ne signifie pas que ce phénomène ne se manifeste pas. Une résistance de diffusion équivalente, constante avec le courant, est donc adoptée.

La méthode de résolution employée (chapitre 2 paragraphe 2.3.10) nécessite de fixer des bornes à chaque paramètre : le Tableau 5.2 les liste.

TABLEAU 5.2 : BORNES DES 3 PARAMETRES POUR L'OPTIMISEUR

	Borne Inférieure	**Borne Supérieure**
α	0,1	2
j_0 [A/cm²]	10^{-10}	10^{-2}
R_{diff} [mΩ]	0	6

- Etant données les confusions fréquentes entre le coefficient de transfert de charge, le facteur de symétrie et le produit α*n, la plage de variation ce paramètre a été établie assez large.

- La borne supérieure de R_{diff} est calculée à partir de la courbe de polarisation expérimentale où les pertes sont les plus importantes, en supposant qu'elles ne sont dues qu'aux pertes ohmiques et aux pertes par diffusion. La valeur maximale obtenue entre les deux cellules a été retenue.

- La plage de variation du courant d'échange I_0 est volontairement laissée très large au regard de la disparité et la rareté des valeurs trouvées pour ce paramètre dans la littérature. Ce choix permet de ne pas orienter les résultats de l'optimisation vers des valeurs pressenties.

5.3.2 Monocellule 25 cm² - Zeta

5.3.2.1 Modélisation de la dégradation de la cellule durant la campagne

Comme explicité au chapitre 3 paragraphe 3.3.3, les performances de la cellule Zeta se sont dégradées progressivement au cours des 4 jours de la campagne de caractérisation. En étudiant l'évolution de la courbe de référence, il apparaît que la résistance ohmique augmente au fil des jours, mais que ce facteur à lui seul ne suffit pas à expliquer les écarts de tension observés. Afin de pouvoir exploiter les mesures, la dégradation continue a été introduite dans l'équation QS théorique sous la forme d'une résistance supplémentaire constante avec le courant mais dépendante de T et P, soit avec les mêmes propriétés que la résistance de diffusion :

$$U_{th} = E_{rev}(T,P) + \frac{RT}{\alpha nF}\ln\left(\frac{I}{I_0(T,P)}\right) + \left(R_{ohm} + R_{diff}(T,P) + R_{deg}(T,P)\right) * I \qquad (5.4)$$

L'estimation de la dégradation a été effectuée en se basant sur l'évolution de la tension de la courbe de référence (5) à 1 A/cm² (Tableau 5.3). Le second jour, bien que la résistance ohmique soit déjà modifiée, la tension à 25 A étant identique à celle du premier jour, il a été considéré que la cellule ne s'était pas dégradée. Pour les jours suivants, l'écart de tension restant après soustraction de l'écart du au changement de résistance ohmique a été attribué à la dégradation.

TABLEAU 5.3 : CALCUL DE LA RESISTANCE DE DEGRADATION AU COURS DE LA CAMPAGNE

	Courbes tracées	**Tension (V) à 1 A/cm²**	**R_{ohm} (mΩ) à 1 A/cm²**	**ΔV (V) du à la dégradation à 1 A/cm²**	**R_{deg} (mΩ)**
Jour 1	1/7/9/5	1,809	9,53	0	0
Jour 2	8	1,809	9,71	0	0
Jour 3	6/3/2/4	1,812	9,82	0,0042	0,17
Jour 4	10/11	1,821	9,97	0,0075	0,30

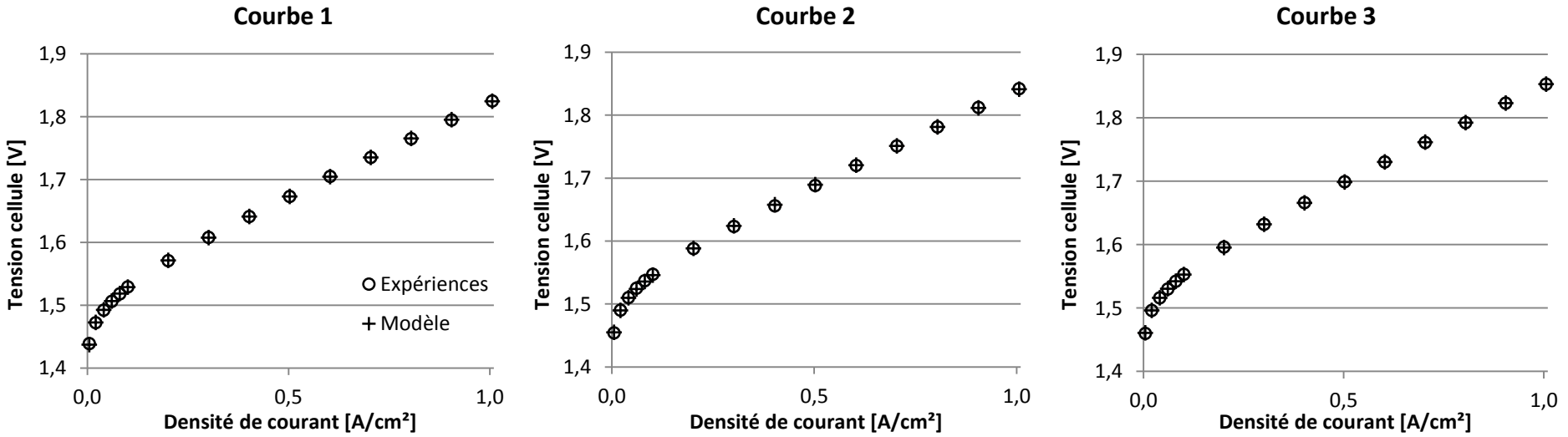
5.3.2.2 Identification paramétrique et validation du modèle

Les paramètres identifiés pour les 9 courbes de la cellule Zeta sont regroupés dans le Tableau 5.4. La Figure 5.18 permet de comparer les courbes expérimentales aux courbes modélisées. Les résultats sont satisfaisants avec une erreur relative maximale de 0,5 % et une erreur relative moyenne est de 0,05 % : le comportement du composant est fidèlement reproduit.

Le tracé des graphiques des résidus complète l'analyse des résultats (Figure 5.19). Leur répartition n'indique pas de défaut évident du modèle.

TABLEAU 5.4 : PARAMETRES DU MODELE QUASI-STATIQUE IDENTIFIES POUR LA CELLULE ELYZ ZETA

	C1 60/1	**C2 60/5,25**	**C3 60/9,5**	**C4 67,5/1**	**C5 67,5/5,25**	**C6 67,5/9,5**	**C7 75/1**	**C8 75/5,25**	**C9 75/9,5**
E_{rev} (V)	1,212	1,239	1,250	1,205	1,233	1,244	1,198	1,227	1,239
α	0,65								
j_0 (A/cm²)	$2{,}21.10^{-7}$	$3{,}26.10^{-7}$	$4{,}14.10^{-7}$	$4{,}53.10^{-7}$	$8{,}29.10^{-7}$	$9{,}30.10^{-7}$	$8{,}48.10^{-7}$	$1{,}42.10^{-6}$	$1{,}84.10^{-6}$
R_{diff} (mΩ)	0,56	0,36	0,50	0,59	0,44	0,37	0,36	0,33	0,49
R_{deg} (mΩ)	0	0,17	0,17	0,17	0	0,17	0	0	0



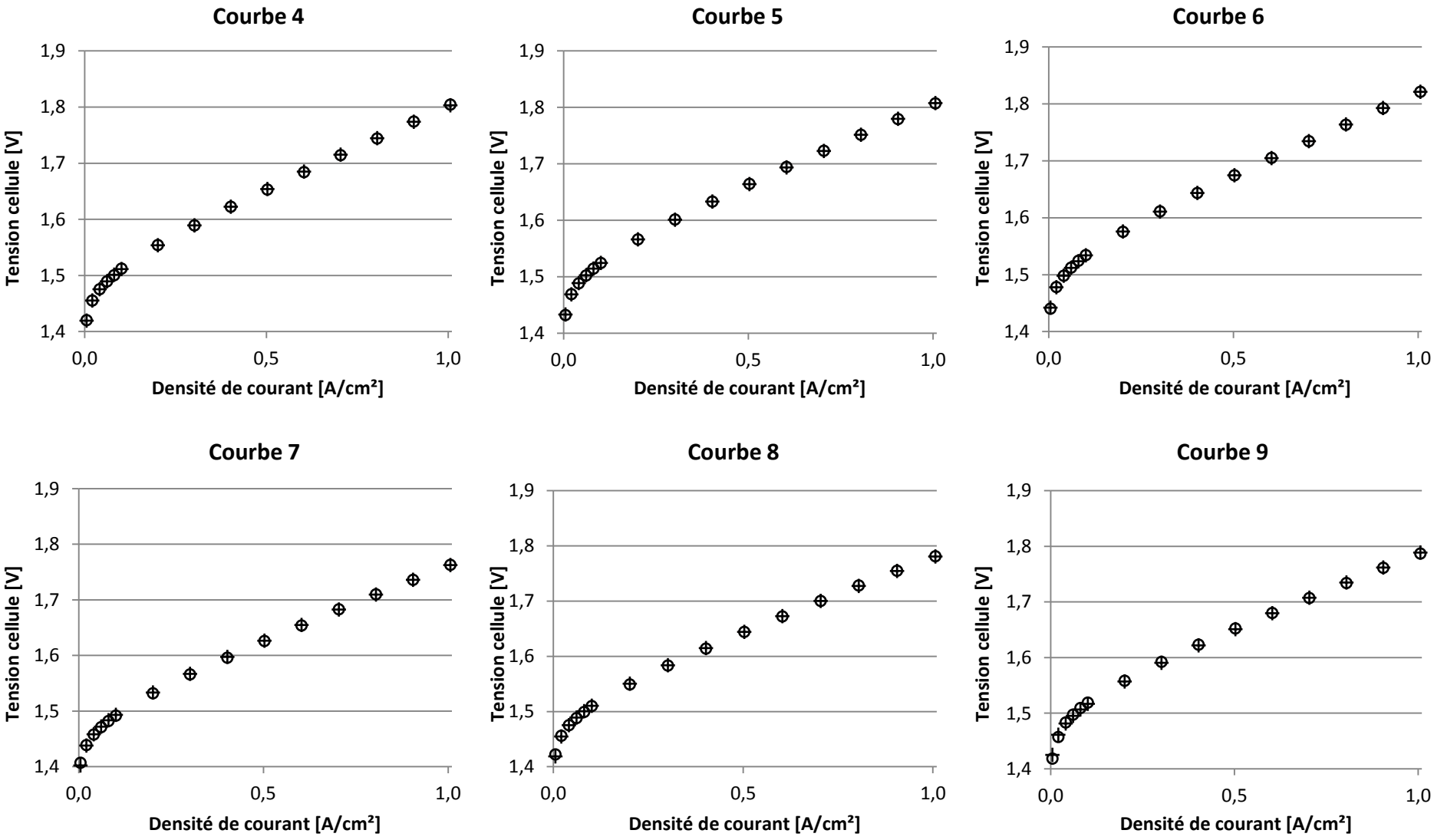


FIGURE 5.18 : COMPARAISON ENTRE LES COURBES EXPERIMENTALES ET LES COURBES MODELISEES DE LA CELLULE ZETA

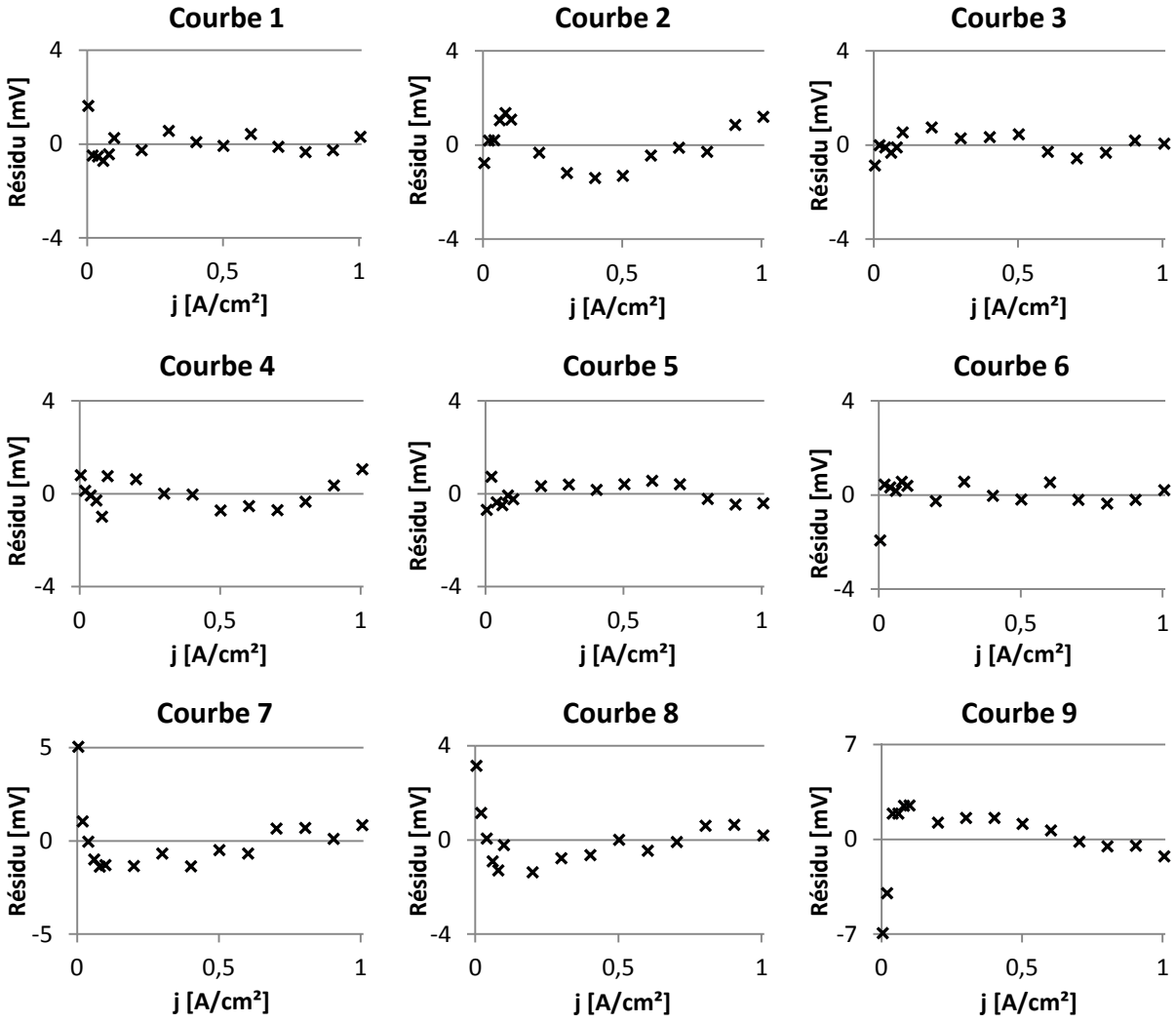
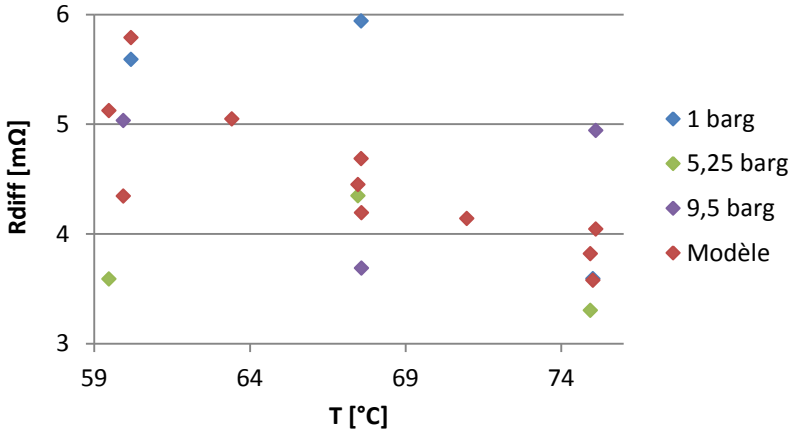


FIGURE 5.19 : GRAPHIQUES DES RESIDUS DES 9 COURBES DE LA CELLULE ZETA

5.3.2.3 Lois de variations des paramètres en fonction des conditions opératoires

Les variations de R_{diff} avec les conditions opératoires sont modélisées par un modèle affine avec interaction double où les coefficients a, b et c sont à identifier :

$$R_{diff} = < R_{diff} > + a * t + b * p + c * t * p \qquad (5.5)$$



$< R_{diff} >$ (mΩ)	0,445
a	-0,0634
b	-0,0252
c	0,0485

FIGURE 5.20 : MODELISATION DE LA RESISTANCE DE DIFFUSION DE LA CELLULE ELYZ ZETA

L'évolution du R_{diff} est chaotique et ne suit pas de tendance particulière ni en fonction de la pression ni en fonction de la température. Cela est probablement dû à une répartition imparfaite entre le R_{diff} et le R_{deg} estimé au 5.3.2.1. Malgré tout, cela permet d'estimer deux valeurs pour les points hors du PEX, à 64 °C et 71 °C.

La modélisation du courant d'échange utilise la relation (2.103) présentée au chapitre 2 paragraphe 2.3.6 qui fait intervenir la pression et la température. Le courant d'échange de référence j_0^{ref} est arbitrairement choisi comme étant celui de la courbe ayant les conditions opératoires les plus proches des conditions standards (T° = 25 °C et P° = 1 atm) : la courbe 1 à 60 °C/1 barg.

$$j_0(T,P) = j_0^{ref}\left(\frac{P}{P^{ref}}\right)^{\gamma} \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\left(1-\frac{T}{T^{ref}}\right)\right] \qquad (5.6)$$

avec j_0^{ref} : densité de courant d'échange identifiée de la courbe C1

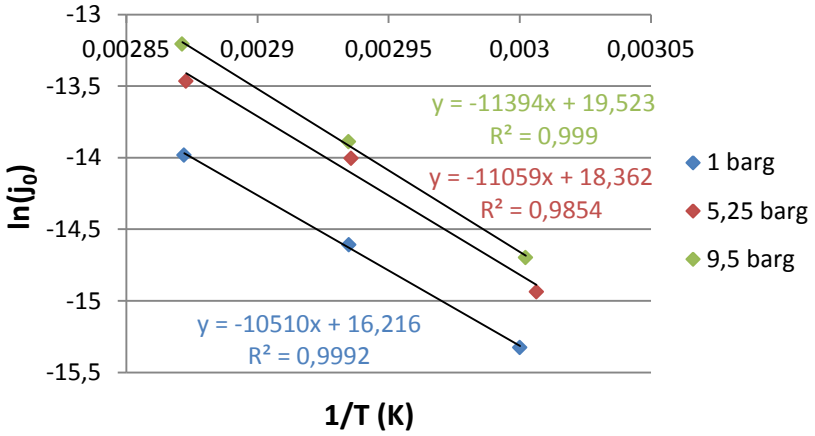
T^{ref} : 333,15 K

P^{ref} : 2 bara

γ : ordre de la réaction par rapport à l'O_2

Le passage sous la forme logarithmique de cette loi permet une première estimation graphique de l'énergie d'activation E_a :

$$ln(j_0) = constante - \frac{E_a}{RT} \qquad (5.7)$$



Pression (barg)	E_a (kJ/mol)
1	87,4
5,25	91,9
9,5	94,7
Moyenne	**91,4**

FIGURE 5.21 : ESTIMATION GRAPHIQUE DE L'ENERGIE D'ACTIVATION POUR LA CELLULE ELYZ ZETA

Nous n'avons pas trouvé de valeurs pour le coefficient γ dans la littérature dans le cas d'un électrolyseur : ses bornes ont été fixées à 0 et 1. L'équation (5.6) contient donc deux paramètres à identifier, γ et E_a.

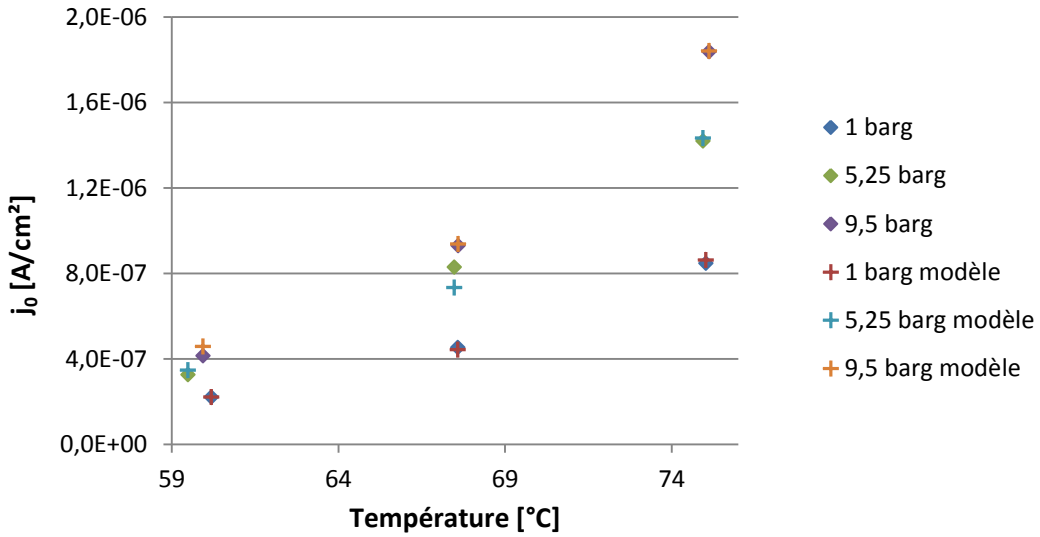


FIGURE 5.22 : MODELISATION DU COURANT D'ECHANGE DE LA CELLULE ELYZ ZETA

L'identification paramétrique aboutit à γ = 0,46 et E_a = 88,5 kJ/mol proche de la valeur obtenue par la méthode graphique de 91,4 kJ/mol. Les valeurs modélisées sont voisines des valeurs identifiées.

5.3.2.4 Vérification du caractère prédictif du modèle à l'intérieur du domaine d'étude

En sus des 9 courbes du PEX, deux courbes additionnelles ont été tracées pour tester le caractère prédictif de notre modèle à l'intérieur du domaine de variation des deux variables (T et P). Ce sont les courbes C10 et C11 qui correspondent aux points (- 0,5, - 0,5) et (+ 0,5, + 0,5) en facteurs normalisés.

TABLEAU 5.5 : PARAMETRES CALCULES POUR LES DEUX COURBES COMPLEMENTAIRES

	C10 63,8/3,13	C11 71,3/7,38
E_{rev} (V)	1,226	1,237
α	0,65	
j_0 (A/cm²)	$4{,}35.10^{-7}$	$1{,}16.10^{-6}$
R_{diff} (mΩ)	0,51	0,41
R_{deg} (mΩ)	0,30	0,30

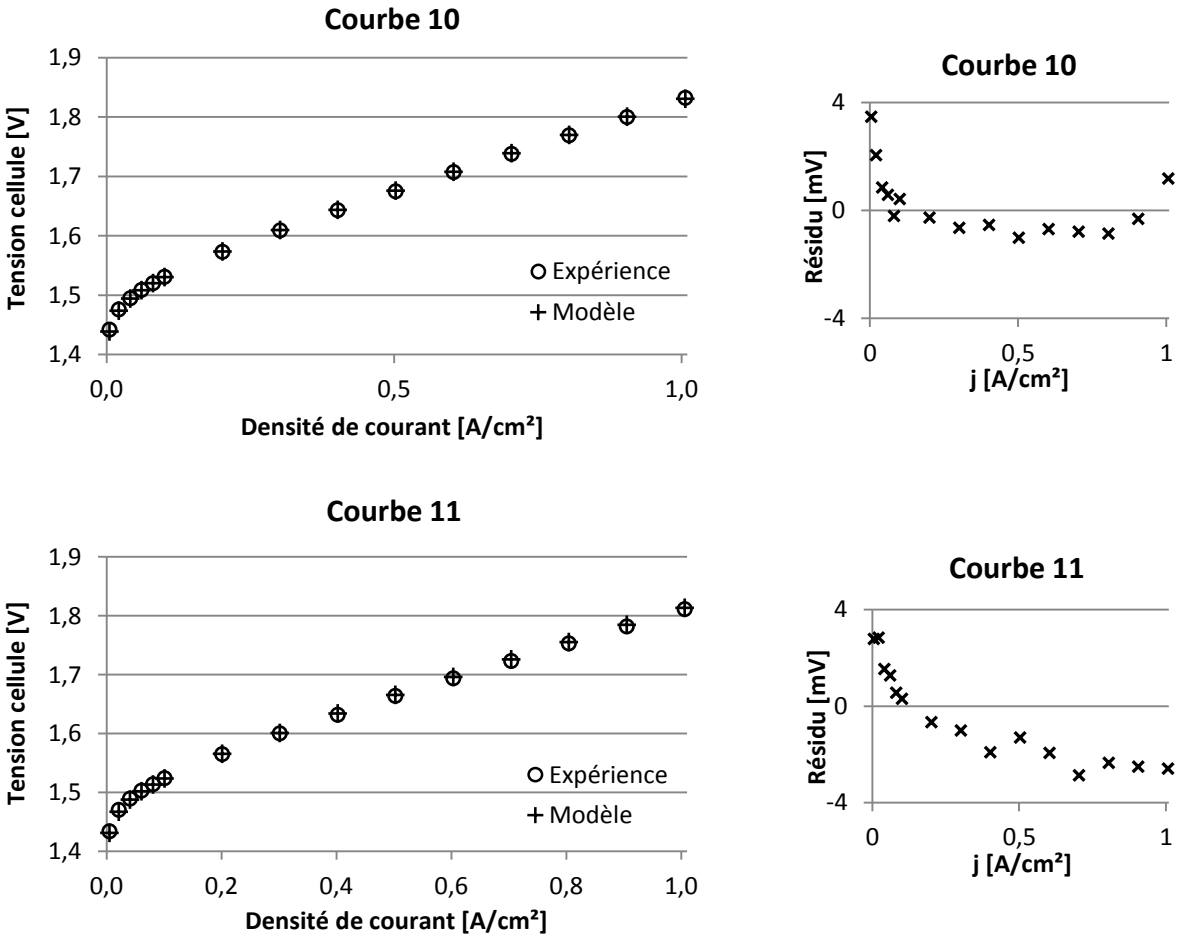


FIGURE 5.23 : COMPARAISON ENTRE MODELE ET DONNEES EXPERIMENTALES DES COURBES C10 ET C11

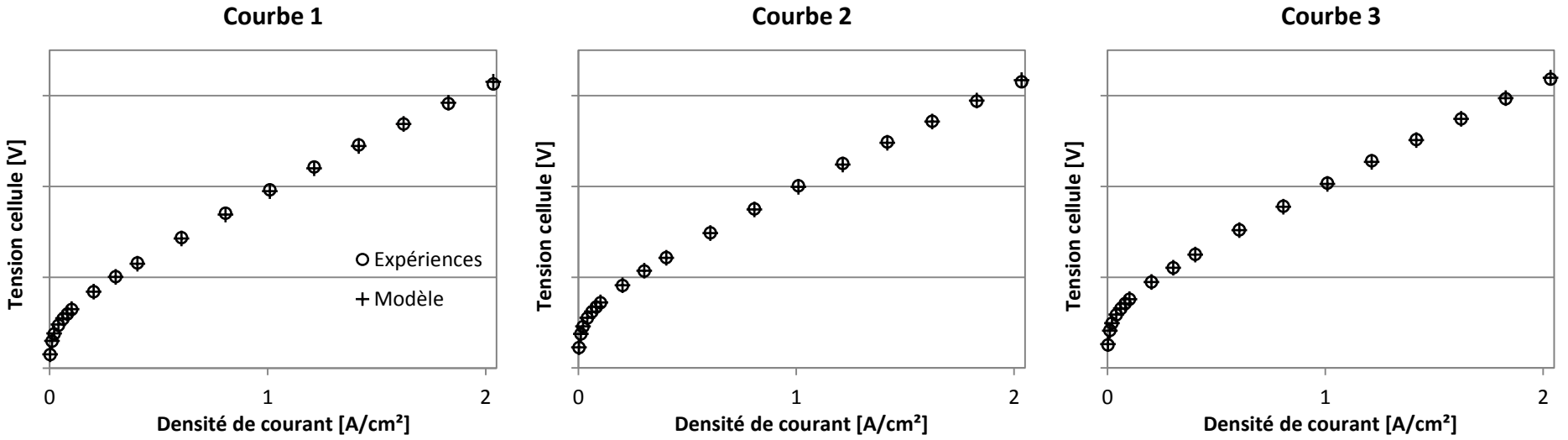
Les résultats sont excellents : l'erreur est inférieure à 1 %, très probablement donc inférieure à l'erreur expérimentale, même si nous n'en avons pas effectué une estimation précise. De plus les graphiques de résidus ne mettent pas en évidence de biais particulier du modèle.

5.3.3 Monocellule 50 cm² - Upsi

5.3.3.1 Identification paramétrique et validation du modèle

TABLEAU 5.6 : PARAMETRES DU MODELE QUASI-STATIQUE IDENTIFIES POUR LA CELLULE ELYZ UPSI

	C1 60/1	C2 60/5,25	C3 60/9,5	C4 67,5/1	C5 67,5/5,25	C6 67,5/9,5	C7 75/1	C8 75/5,25	C9 75/9,5
E_{rev} (V)	1,212	1,239	1,250	1,205	1,233	1,244	1,198	1,227	1,239
α	0,64								
j_0 (A/cm²)	$2,13.10^{-7}$	$3,44.10^{-7}$	$4,15.10^{-7}$	$4,22.10^{-7}$	$5,82.10^{-7}$	$7,84.10^{-7}$	$5,97.10^{-7}$	$9,60.10^{-7}$	$1,22.10^{-6}$
R_{diff} (mΩ)	0,57	0,46	0,43	0,49	0,39	0,37	0,44	0,33	0,31



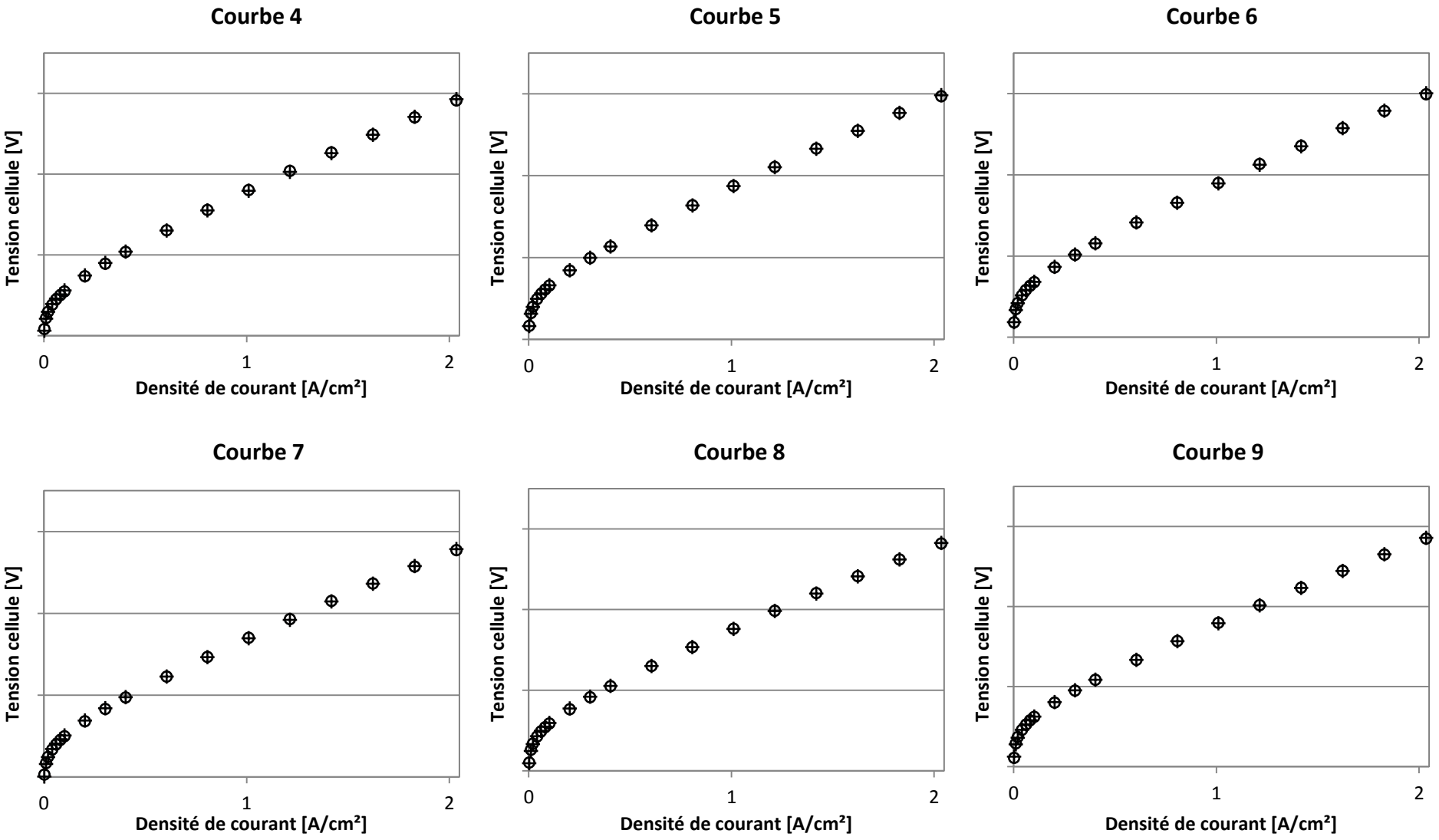


FIGURE 5.24 : COMPARAISON ENTRE LES COURBES EXPERIMENTALES ET LES COURBES MODELISEES DE LA CELLULE UPSI

Les paramètres identifiés pour les 9 courbes de la cellule Upsilon sont regroupés dans le Tableau 5.6. La Figure 5.24 superpose les courbes expérimentales aux courbes modélisées. Les résultats sont satisfaisants avec une erreur maximale de 0,78 % et une erreur moyenne est de 0,22 %, dans le même ordre de grandeur que la cellule Zeta. La plage en courant de validité du modèle est convenablement étendue à 0 - 2 A/cm².

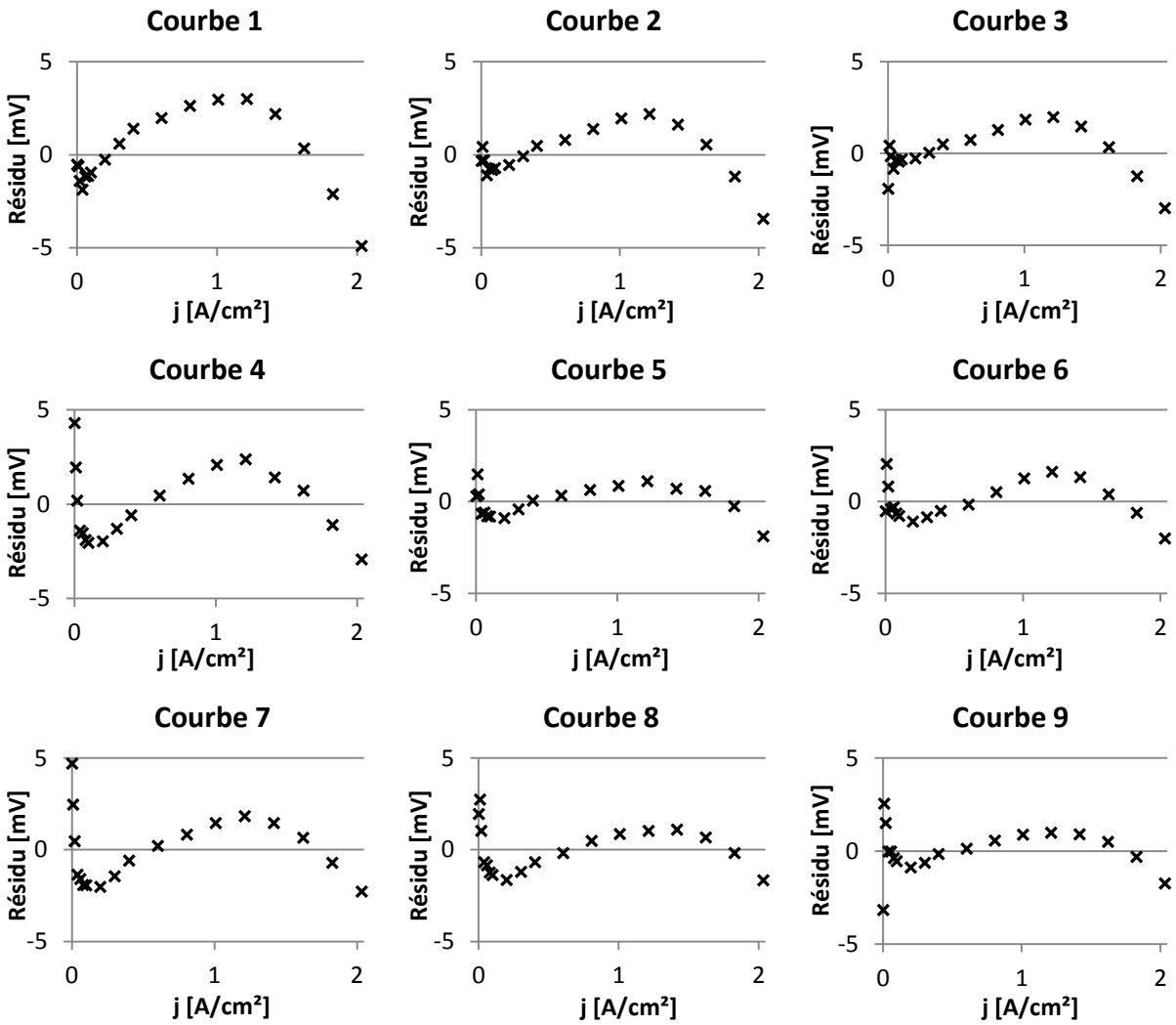


FIGURE 5.25 : GRAPHIQUES DES RESIDUS DES 9 COURBES DE LA CELLULE UPSI

Contrairement à la cellule Zeta, ces résidus montrent une tendance claire et identique pour les 9 courbes : cela traduit un possible manque d'ajustement de notre modèle. Cependant, ces oscillations restent dans une gamme restreinte de ± 5 mV, ce qui reste très faible : cela ne l'invalide donc pas. Une explication probable est l'augmentation de température entre 1 et 2 A/cm² décrite dans au paragraphe 3.4.2.2 du chapitre 3. Le modèle se basant sur la température moyenne de l'intégralité du tracé de la courbe V(I), il surestimerait donc les pertes à fort courant qui seraient plus faibles expérimentalement dues à une température réelle plus élevée de l'électrolyseur.

La Figure 5.26 représente les pertes telles que réparties par le modèle pour la courbe C7. Elle confirme que différemment des piles pour lesquelles les pertes d'activation sont toujours majoritaires, les pertes ohmiques deviennent supérieures aux pertes d'activation au-delà d'une certaine densité de courant.

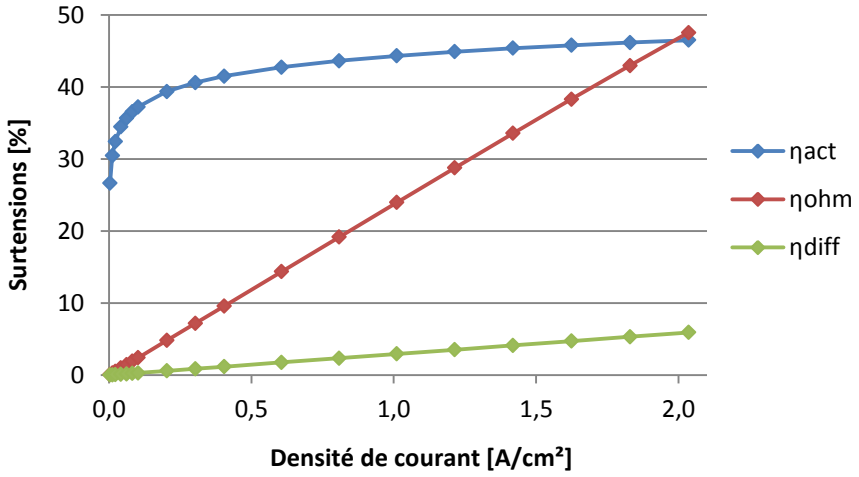
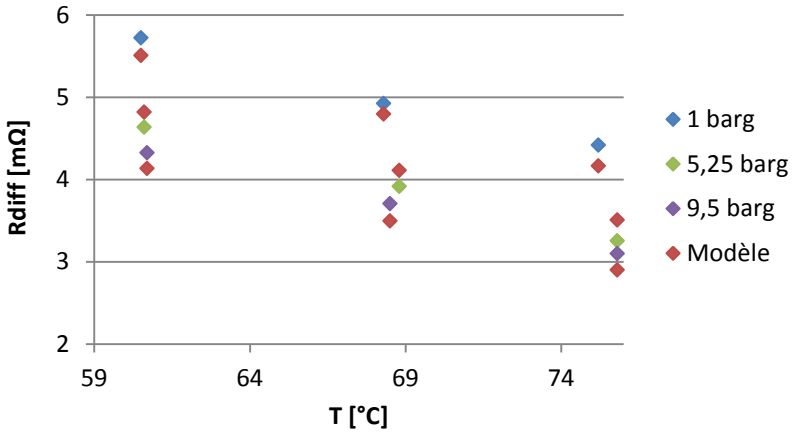


FIGURE 5.26 : RECONSTITUTION DES DIFFERENTES PERTES DE LA COURBE C7 DE LA CELLULE UPSI

5.3.3.2 Lois de variations des paramètres en fonction des conditions opératoires

La démarche détaillée au paragraphe 5.3.2.3 a été appliquée de manière identique à la cellule Upsi.



$< R_{diff} >$ (mΩ)	0,422
a	-0,0648
b	-0,0647
c	0,0037

FIGURE 5.27 : MODELISATION DE LA RESISTANCE DE DIFFUSION DE LA CELLULE ELYZ UPSI

Dans ce cas, l'évolution de la résistance de diffusion est claire : elle diminue lorsque la température augmente et lorsque la pression augmente.

Pour le courant d'échange, la méthode graphique donne une énergie d'activation E_a = 67,7 kJ/mol, tandis que l'identification de l'équation (5.6) aboutit à γ = 0,41 et E_a = 67,1 kJ/mol. La démarche semble donc cohérente à la vue des valeurs obtenues par les deux méthodes et pour les deux cellules.

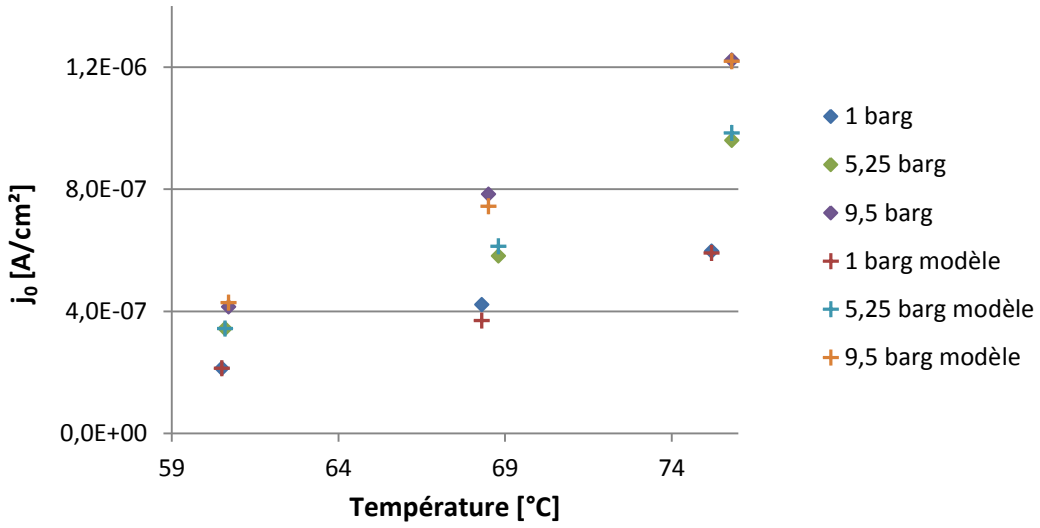


FIGURE 5.28 : MODELISATION DU COURANT D'ECHANGE DE LA CELLULE ELYZ UPSI

5.3.3.3 Evaluation du caractère prédictif du modèle hors du domaine d'étude

Pour la cellule Upsi, nous ne disposions pas des courbes C10 et C11. En revanche comme d'autres essais ont été menés sur cette cellule, nous avons une rampe décroissante à basse fréquence (environ 1 mHz) à 40 °C et P_{atm}. Au paragraphe 3.3.2.4 du chapitre 3, il a été validé que les balayages à des fréquences inférieures à 10 mHz se superposent aux tracés quasi-statiques, la prédiction du modèle et le tracé expérimental sont donc comparables.

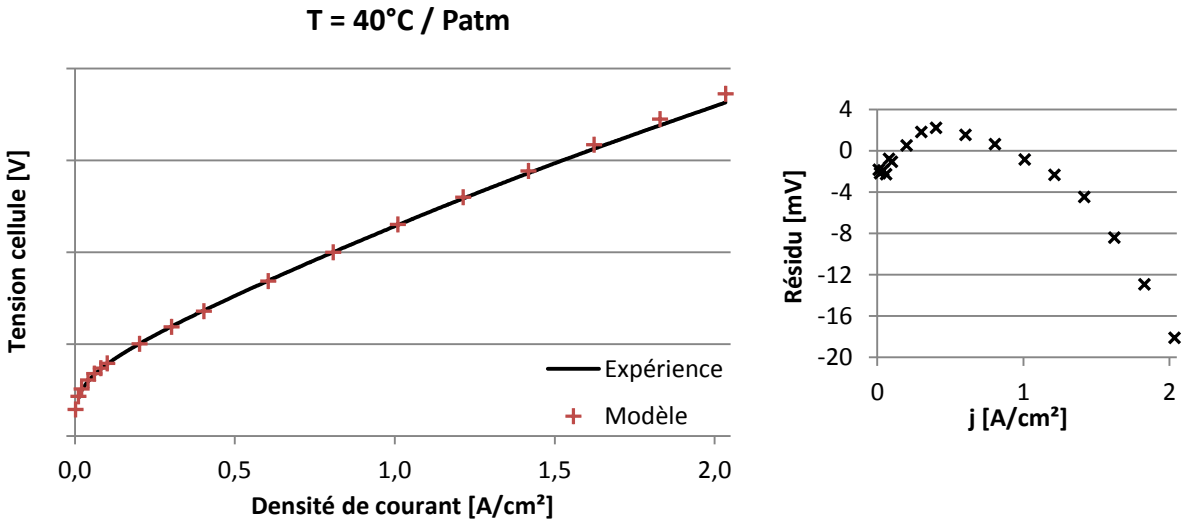


FIGURE 5.29 : COMPARAISON ENTRE PREDICTION DU MODELE ET EXPERIENCE POUR LA CELLULE UPSI

Les prédictions du modèle se superposent aux données expérimentales à faible densité de courant et s'en écartent légèrement à forte densité de courant. L'erreur maximale est de 2,5 % soit 18 mV en valeur absolue à 2 A/cm² et l'erreur moyenne de 0,5 %. Le graphique des résidus montre une tendance analogue à celle des neuf autres courbes, avec une surestimation des pertes à forte densité de courant tout de même plus prononcée. Là encore, le décalage peut être au moins partiellement imputé à

l'augmentation de température au cours du tracé : à bas courant la température de l'électrolyseur était de 40 °C, elle a atteint 42 °C à 2 A/cm² ; les calculs ont été effectués pour 41 °C.

5.3.4 Comparaison des performances des deux monocellules

5.3.4.1 Pentes de Tafel

Rappelons que la relation entre la densité de courant et la surtension d'une électrode où a lieu une réaction redox simple en régime d'activation pure est donnée par l'équation de Butler-Volmer (chapitre 2 paragraphe 2.1.5.1.1) :

$$j = j_0 \left(exp\left(\frac{\alpha_{Ox} nF}{RT}\eta\right) - exp\left(-\frac{\alpha_{Red} nF}{RT}\eta\right)\right) \quad (5.8)$$

Lorsque l'électrode est polarisée, ici dans le sens anodique, un terme exponentiel peut être négligé et la surtension d'activation s'exprime par :

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha_a nF} ln\left(\frac{j}{j_0}\right) = \frac{RTln(10)}{\alpha_a nF} log\left(\frac{j}{j_0}\right) = b_a log\left(\frac{j}{j_0}\right) \quad (5.9)$$

Où b_a est la pente de Tafel anodique.

Si l'on fait l'hypothèse d'absence de pertes par diffusion, et dans le cas de l'électrolyseur où nous avons considéré jusqu'ici que les pertes d'activation dues à la cathode étaient négligeables, la tension aux bornes de la cellule peut s'écrire :

$$U = E_{rev} + b_a log\left(\frac{j}{j_0}\right) + R_{ohm} * I \quad (5.10)$$

Soit $log(j) = \frac{\eta_{act}}{b_a} + log(j_0)$ avec $\eta_{act} = U - E_{rev} - R_{ohm} * I$ (5.10A)

La représentation de Tafel permet de déterminer graphiquement les paramètres cinétiques à partir des données expérimentales : elle apporte des informations sur le coefficient de transfert de charge et des changements éventuels de mécanisme réactionnel.

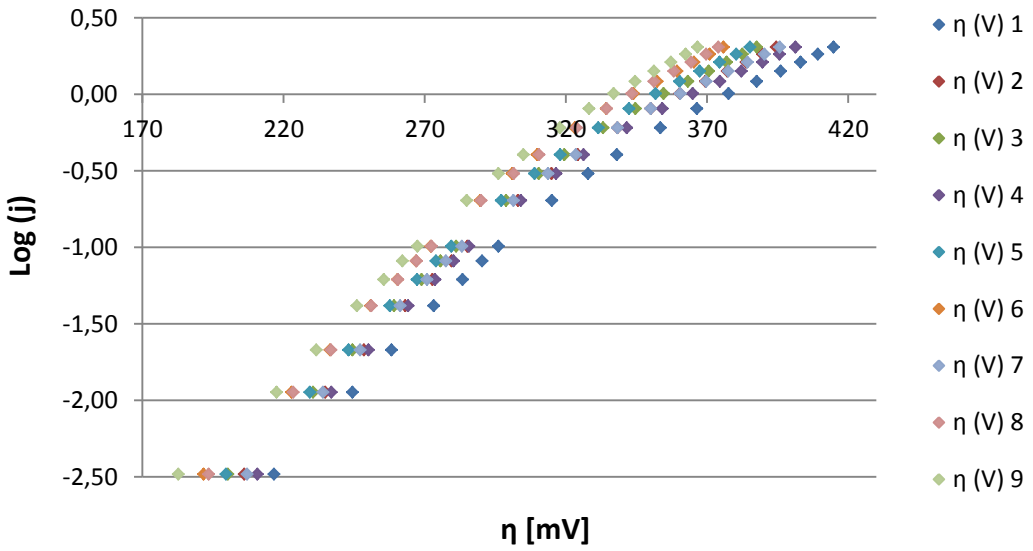


FIGURE 5.30 : SURTENSION D'ACTIVATION DES 9 COURBES V(I) DE LA CELLULE UPSI

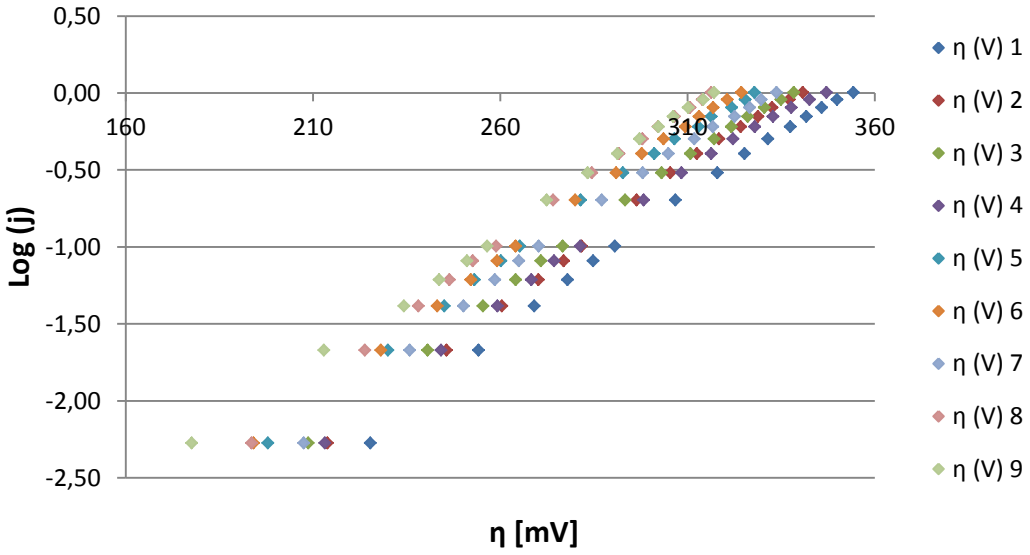


FIGURE 5.31 : SURTENSIONS D'ACTIVATION DES 9 COURBES V(I) DE LA CELLULE ZETA

Le tracé de log(j) vs η est utilisé pour extraire les paramètres cinétiques aux faibles surtensions, dans la zone de contrôle par le transfert de charge. Une pente de Tafel expérimentale sera assimilée à une pente de Tafel théorique à condition qu'elle soit constante sur au moins une décade de courant. Or sur les Figure 5.30 et Figure 5.31, un changement de pente est visible pour les fortes surtensions, notamment pour la cellule Upsi. Seuls les points compris dans la première décade de courant seront donc exploités.

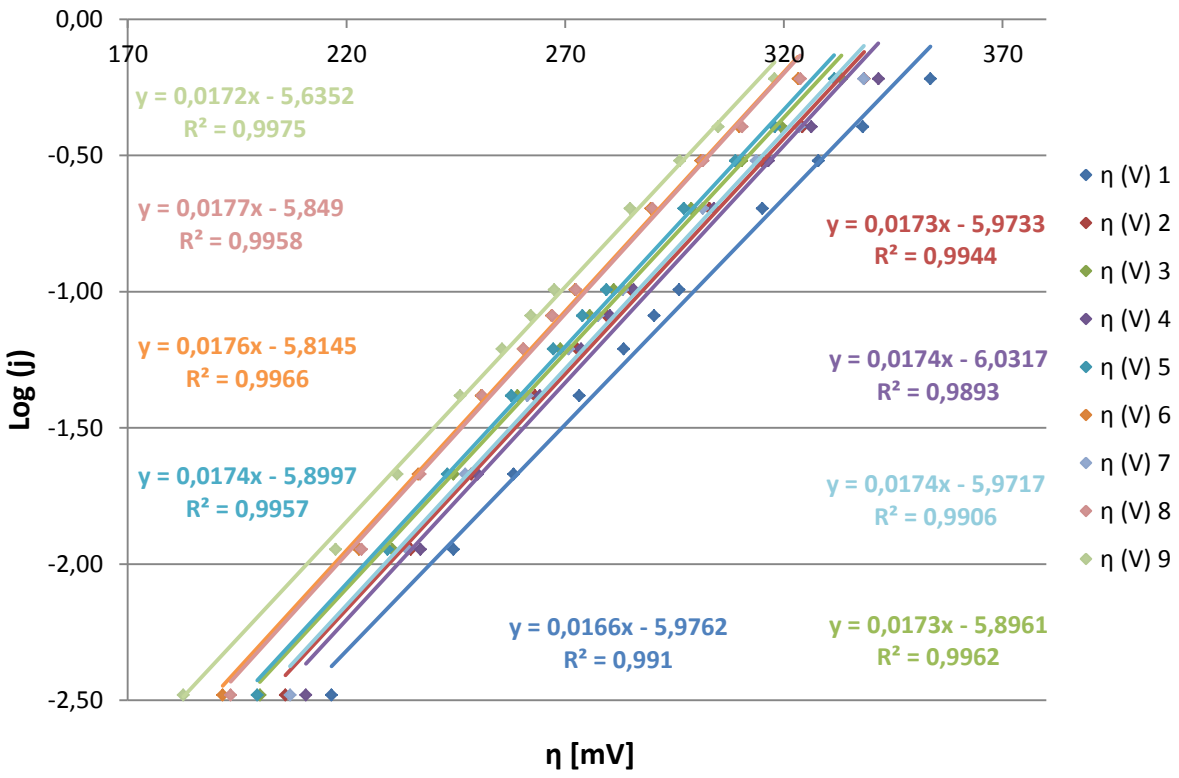


FIGURE 5.32 : PENTES DE TAFEL DES 9 COURBES V(I) DE LA CELLULE UPSI

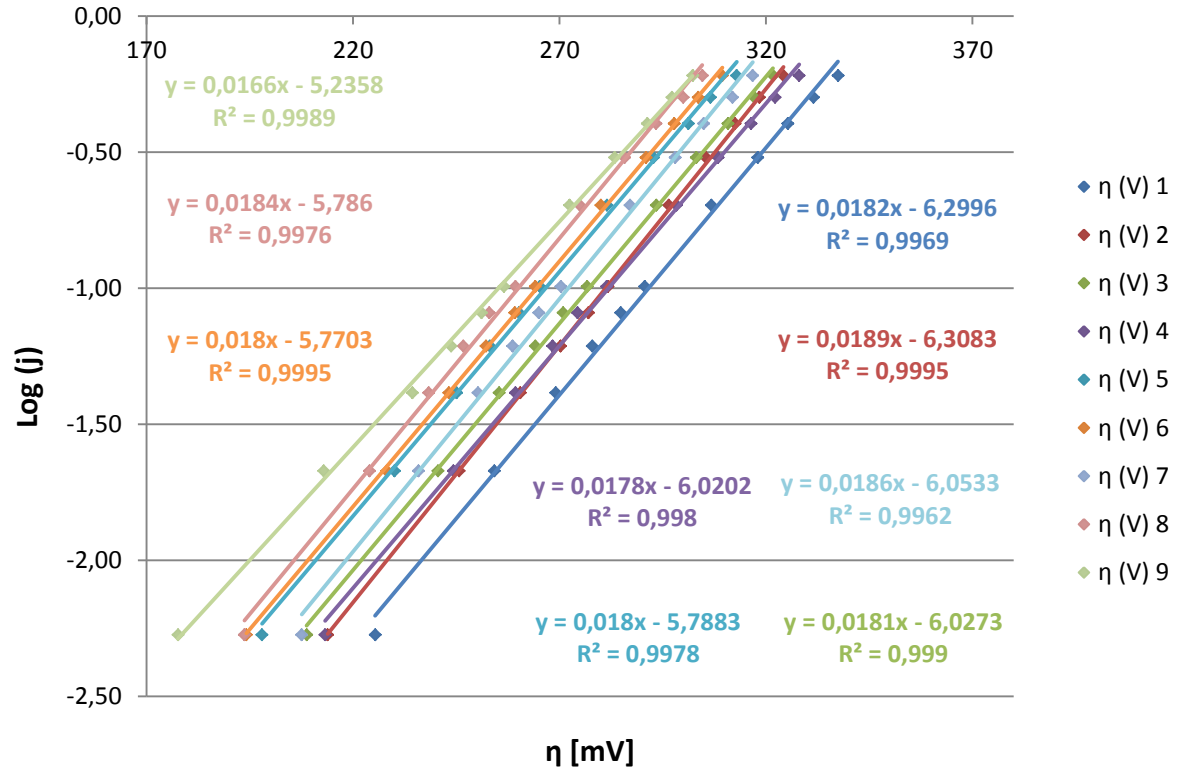


FIGURE 5.33 : PENTES DE TAFEL DES 9 COURBES V(I) DE LA CELLULE ZETA

La modélisation précédente des courbes courant-tension a fait apparaître des pertes par diffusion (Figure 5.26). Les pentes de Tafel ont donc été également calculées à partir des courbes modélisées en utilisant l'expression :

$$\eta_{act} = U_{th} - E_{rev} - \left(R_{ohm} + R_{diff}\right) * I \tag{5.11}$$

Cette estimation permet aussi de s'affranchir de points expérimentaux aberrants le cas échéant. Le Tableau 5.7 compare les valeurs obtenues. A chaque température, les valeurs des pentes sont les moyennes des pentes des trois courbes tracées à même température mais à des pressions différentes.

TABLEAU 5.7 : COMPARAISON DES PENTES DE TAFEL ET COEFFICIENTS DE TRANSFERT DE CHARGE OBTENUS AVEC LA LITTERATURE

	Données brutes		**Données modélisées**		**Données Rozain à P_{atm}** [Roz13]	
	Upsi	**Zeta**	**Upsi**	**Zeta**	**0,32 mg/cm² IrO_2**	**2,6 mg/cm² IrO_2**
T (°C)	**Pentes de Tafel mV/décade**					
60	58,6	54,3	50,9	51,8		
67,5	57,3	55,8	52,1	52,1		
75	57,4	56	53,2	54,1		
70					54,2	54,5
T (°C)	**Coefficient de transfert de charge**					
60	0,56	0,61	0,65	0,64		
67,5	0,59	0,61	0,65	0,65		
75	0,60	0,62	0,65	0,64		
70					0,63	0,62

Les pentes de Tafel expérimentales sont légèrement supérieures à celles obtenues par C. Rozain sur des anodes en IrO_2 pur à faibles surtensions ; après modélisation, les pentes sont plus faibles. Le calcul des pentes de Tafel à 80 °C avec les coefficients de transfert issus des données brutes à 75 °C aboutit à 58,2 mV/dec pour la cellule Upsi et 56,4 mV/dec pour la cellule Zeta. Si le mécanisme réactionnel de la RDO est celui de Krasil'shchikov, comme proposé dans la thèse de C. Rozain, alors ces valeurs se situent entre les pentes de Tafel théoriques des étapes (c) et (b) du Tableau 5.8. Ces résultats sont concordants avec ceux de C. Rozain, même s'ils ne permettent pas d'affirmer que l'étape (c) soit l'étape déterminante. Ces écarts à basses surtensions peuvent s'expliquer simplement par la différence entre les plages de courant utilisées pour le calcul des pentes de Tafel : entre 0,02 et 0,15 A/cm² environ dans la thèse de C. Rozain ; entre 0,01 et 0,6 A/cm² pour la cellule Zeta ; entre 0,003 et 0,61 A/cm² pour la cellule Upsi. Les plages en courant utilisées dans cette étude sont bien plus étendues, il est donc possible que le changement de pente soit amorcé sur les derniers points pris en compte et augmente la pente résultante.

TABLEAU 5.8 : CALCULS THEORIQUES DES PENTES DE TAFEL DES ETAPES DE LA RDO SELON LE MECANISME DE KRASIL'SHCHIKOV [ROZ13]

Réactions élémentaires	Expression théorique des pentes de Tafel	Pentes de Tafel à 80 °C (mV/décade)
(a) $S + H_2O \rightarrow S - OH + H^+ + e^-$	$\frac{RTln(10)}{(1-\beta)F}$	140
(b) $S - OH \rightarrow S - O^- + H^+$	$\frac{RTln(10)}{F}$	70
(c) $S - O^- \rightarrow S - O + e^-$	$\frac{RTln(10)}{(2-\beta)F}$	47
	$\left[\frac{RTln(10)}{(1-\beta)F}\right]$ (η élevée)	140
(d) $S - O \rightarrow 2S + O_2$	$\frac{RTln(10)}{4F}$	18

5.3.4.2 Courbes de polarisation

Les courbes jusqu'à 2 A/cm² correspondent à la cellule Upsi (de surface active 50 cm²), celles jusqu'à 1 A/cm² à la cellule Zeta (de surface active 25 cm²). Les tendances décrites par la suite par rapport aux graphiques se retrouvent de manière strictement identique aux deux autres pressions (1 barg et 5,25 barg), les graphiques sont en annexe B.

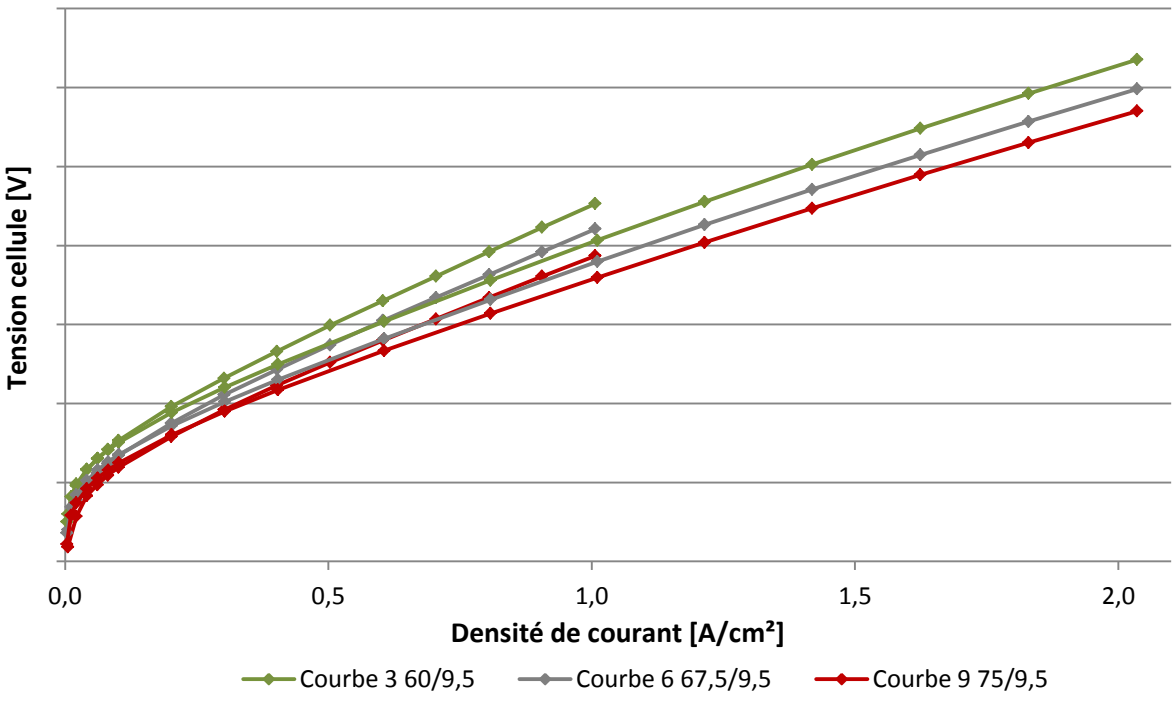


FIGURE 5.34 : COMPARAISON DES COURBES V(I) DES DEUX CELLULES ELYZ A 9,5 BARG

Quelles que soient les conditions opératoires, les performances de la cellule Upsi sont meilleures que celles de la cellule Zeta.

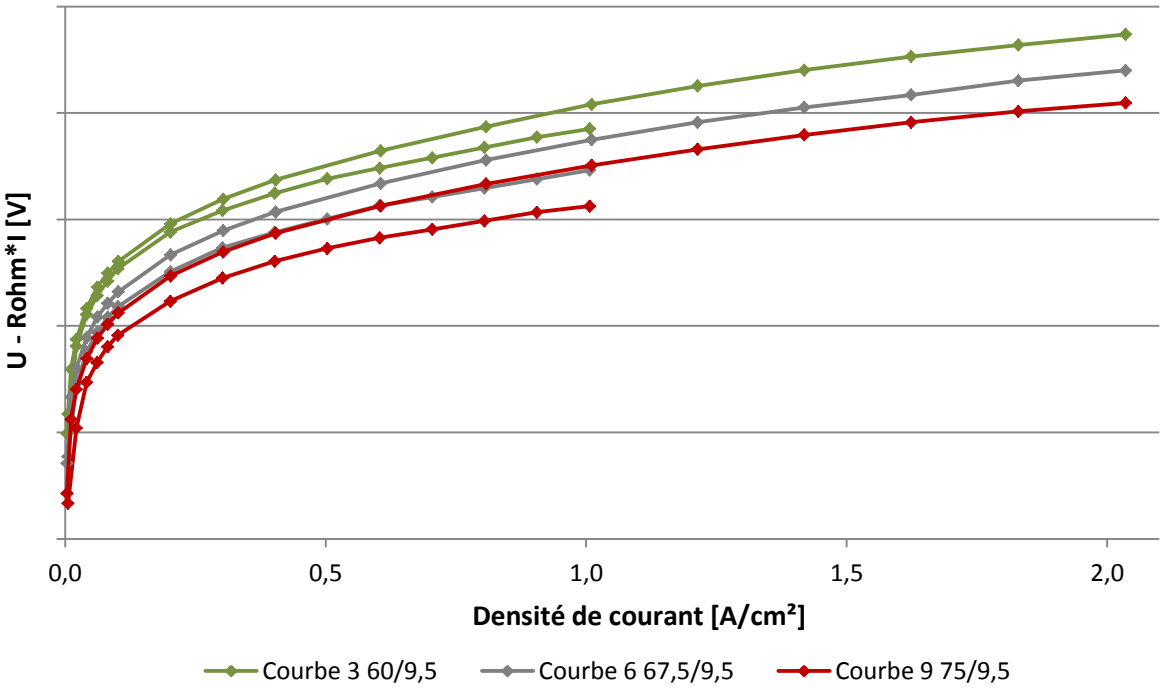


FIGURE 5.35 : COMPARAISON DES COURBES V(I) SANS LES PERTES OHMIQUES DES DEUX CELLULES ELYZ A 9,5 BARG

En revanche, lorsque l'on retire les pertes ohmiques, l'ordre des courbes s'inversent et les pertes sur la cellule Zeta sont inférieures à celles de la cellule Upsi. Ceci rejoint le constat réalisé sur la Figure 5.26 où la reconstruction des pertes montre que les pertes ohmiques jouent un rôle primordial dans les performances finales du composant, à contribution égale voire supérieure aux pertes d'activation. La Figure 5.36 illustre l'écart notable entre les résistances ohmiques des deux cellules.

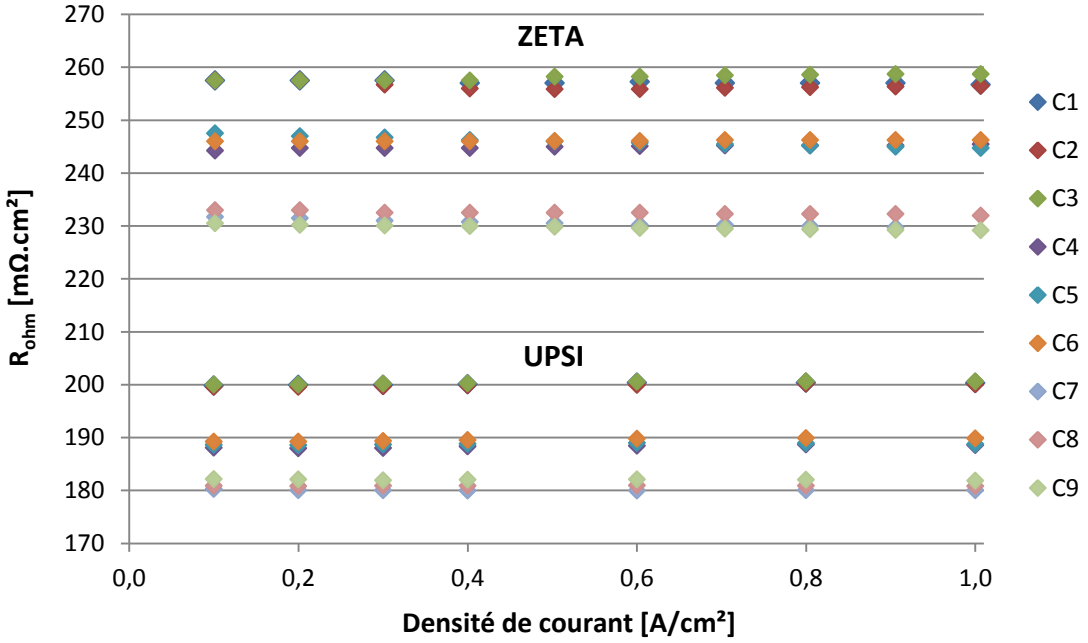


FIGURE 5.36 : COMPARAISON DES RESISTANCES ELECTRIQUES MESUREES SUR LES DEUX CELLULES ELYZ

5.3.4.3 Paramètres identifiés

TABLEAU 5.9 : COMPARAISON DES PARAMETRES DU MODELE QS DES DEUX CELLULES ELYZ

	Zeta	**Upsi**
α	0,65	0,64
γ	0,46	0,41
j_0^{ref} (A/cm²)	$2{,}21.10^{-7}$	$2{,}13.10^{-7}$
E_a (kJ/mol)	88,7	67,1
< R_{diff} > (mΩ.cm²)	11,1	21,1

Les valeurs du coefficient de transfert de charge obtenues pour les deux cellules sont très proches : ce qui est en adéquation avec les pentes de Tafel calculées précédemment (Tableau 5.7). Les deux valeurs obtenues pour le coefficient γ sont voisines de 0,5. Le mécanisme réactionnel semble donc être le même pour les deux cellules.

Les meilleures performances électrochimiques de la cellule Zeta constatées sur la Figure 5.35 s'expliquent par des courants d'échange plus élevés : ce qui est vérifié par le tracé des lois paramétrées selon l'équation (5.6) pour les deux cellules (Figure 5.37). Les courants d'échange à 60 °C étant très proches, cela se traduit par une énergie d'activation plus élevée pour la cellule Zeta que pour la cellule Upsi. La composition des catalyseurs anodiques des deux cellules est donc vraisemblablement différente.

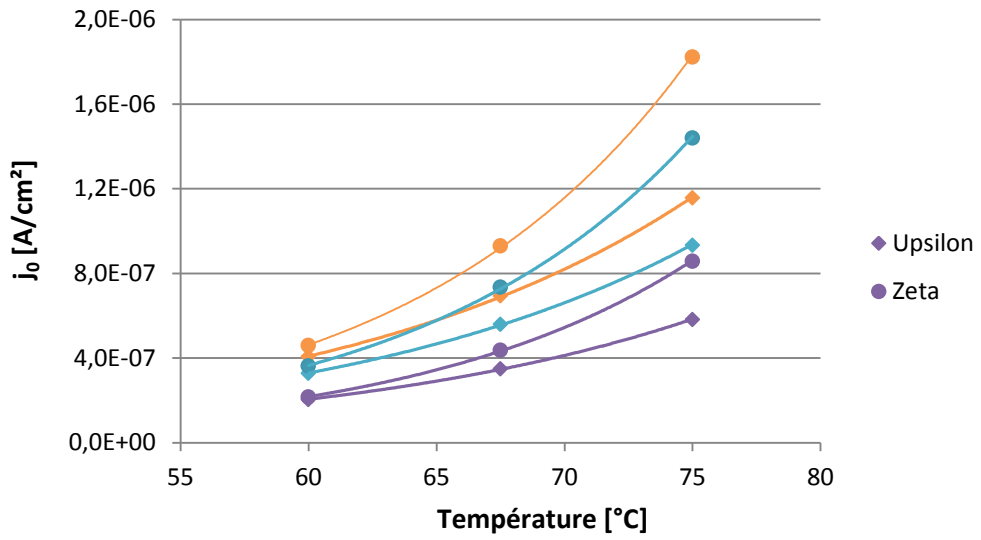


FIGURE 5.37 : COMPARAISON DES LOIS MODELISEES POUR LE COURANT D'ECHANGE DES DEUX CELLULES

Enfin, les pertes par diffusion sont deux fois plus importantes sur la cellule Upsi. La Figure 5.38 illustre la répartition des pertes pour les deux cellules sur la courbe C7 à 1 A/cm².

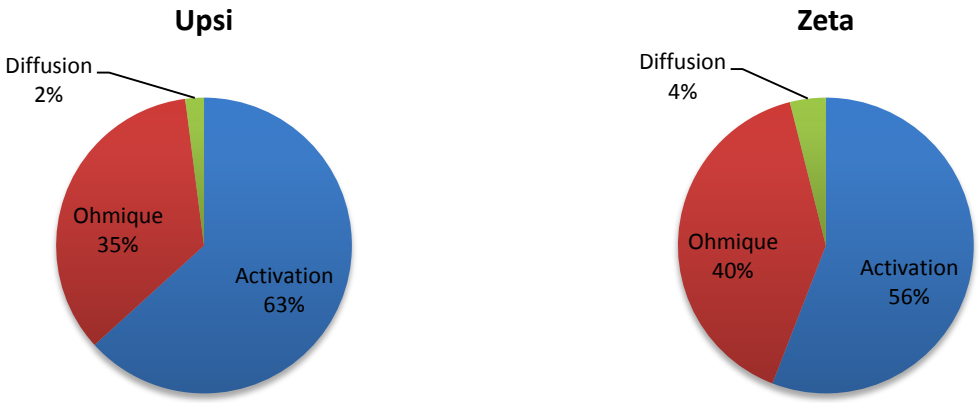


FIGURE 5.38 : REPARTITION DES PERTES POUR LES DEUX CELLULES SUR LA COURBE C7 A 1 A/CM²

5.4 Analyse des spectres d'impédance

Les conditions opératoires de la courbe C7 (75 °C/1 barg) de notre PEX sont proches des conditions de référence utilisées habituellement pour comparer les électrolyseurs PEM, à savoir 80 °C/P_{atm} : cette courbe sera donc préférentiellement choisie pour afficher les résultats.

5.4.1 Cohérence entre spectres d'impédance et courbes de polarisation

5.4.1.1 Comparaison des spectres à basses densités de courant

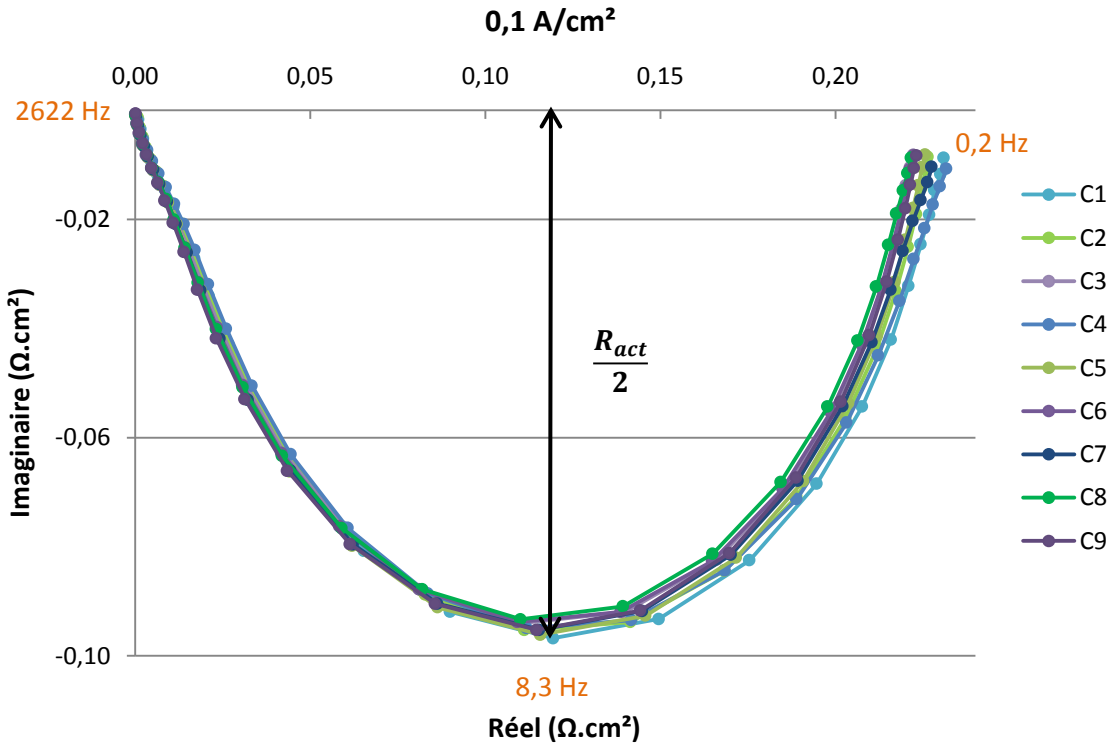


FIGURE 5.39 : COMPARAISON DES 9 SPECTRES D'IMPEDANCE A 0,1 A/CM² DE LA CELLULE ZETA

Dans le modèle d'impédance, la résistance d'activation s'exprime par l'équation (2.110) formulée au chapitre 2 paragraphe 2.3.7 :

$$R_{act} = \frac{RT}{\alpha n F}\frac{1}{I}$$

Observables sur la Figure 5.39, les rayons des 9 spectres d'impédance à 0,1 A/cm² de la cellule Zeta sont très proches. Cela confirme l'hypothèse d'un coefficient de transfert de charge indépendant de la température et de la pression. La température intervenant également dans l'expression de R_{act}, la logique voudrait que les courbes se regroupent par température. En réalité elles le sont par pression : les basses pressions correspondent aux tracés les plus à l'extérieur, et les hautes pressions aux tracés intérieurs. Les écarts restent cependant très minces.

5.4.1.2 Comparaison de la dérivée analytique et de la résistance basse fréquence

La dérivée analytique de la courbe de polarisation est calculée à partir de la dérivée du modèle quasi-statique en effectuant l'hypothèse que la résistance électrique est constante avec le courant et en prenant sa valeur moyenne :

$$\frac{\partial U}{\partial I} = \frac{RT}{\alpha n F}\frac{1}{I} + \langle R_{ohm} \rangle + R_{diff} \tag{5.12}$$

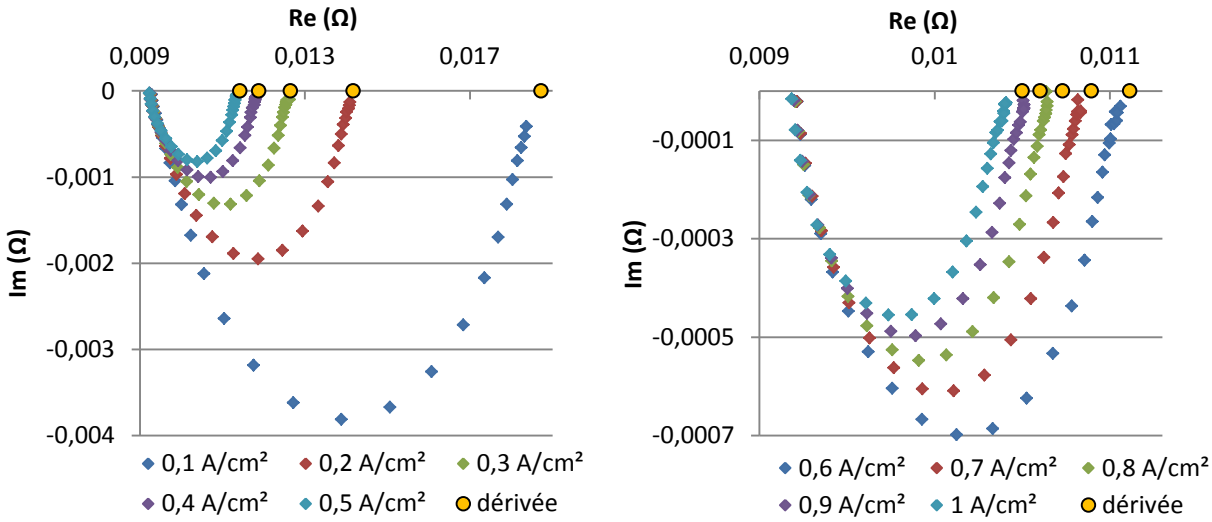


FIGURE 5.40 : COMPARAISON ENTRE LA DERIVEE ET LA RESISTANCE BF DES SPECTRES DE LA COURBE C7 DE LA CELLULE ZETA

Tous les spectres d'impédance n'atteignent pas l'axe des réels à basse fréquence. Néanmoins les points calculés par la dérivée analytique des courbes courant-tension sont cohérents avec leurs diamètres approximés. Un léger décalage est perceptible à partir de 0,6 A/cm² et jusqu'à 1 A/cm². Il peut être attribué à plusieurs causes dont l'emploi d'un R_{ohm} et R_{diff} constants dans le calcul de la dérivée. Toutefois il reste sans commune mesure avec les écarts observés sur les spectres forts courants de la pile à combustible (chapitre 4 paragraphe 4.4.3).

5.4.2 Projection du α identifié en QS dans des spectres d'impédance

Il n'a pas été possible de mener de travaux conséquents sur la modélisation dynamique petit signal des cellules électrolyseurs. Malgré cela, une courte étude préliminaire a été menée pour vérifier si les coefficients de transfert de charge identifiés en quasi-statique pouvaient être transposés directement dans le modèle d'impédance. La structure du modèle est présentée sur la Figure 5.41.

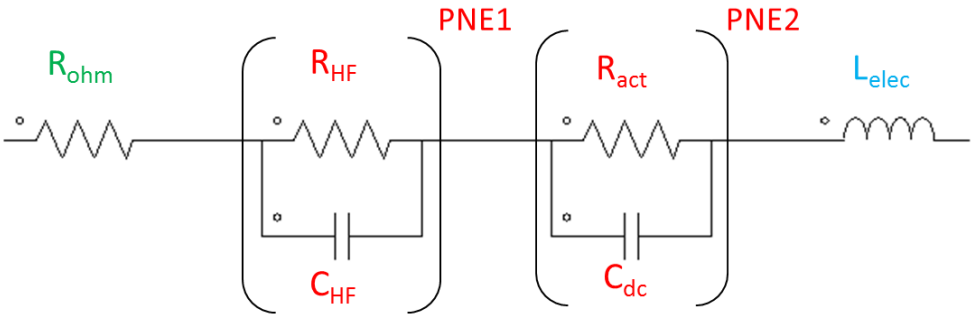


FIGURE 5.41 : MODELE D'IMPEDANCE SIMPLIFIE D'UN ELECTROLYSEUR PEM

L_{elec}, R_{ohm}, R_{HF} et R_{act} dépendent du courant, tandis que C_{HF}, C_{dc} et leurs puissances non entières respectives sont constantes. Ce modèle a été testé sur quatre jeux de 10 spectres de la cellule Zeta sur des courbes tracées le premier jour de campagne (C1, C5, C7, C9), lorsque la cellule était encore saine. La méthode multispectre a été appliquée pour l'identification paramètrique et les bornes suivantes ont été fixées pour les paramètres :

TABLEAU 5.10 : BORNES DES PARAMETRES DU MODELE D'IMPEDANCE

	Borne Inférieure	**Borne Supérieure**
C_{HF} [F/cm²] **C_{dc} [F/cm²]**	0,02	0,15
PNE 1 **PNE 2**	0,5	1
R_{HF} [mΩ.cm²]	0	12,5
L_{elec} (H)	$7{,}5.10^{-9}$	$9{,}5.10^{-9}$

La résistance ohmique est un paramètre très sensible sur les spectres ; ses bornes sont fixées en autorisant 1 % de variation autour de la moyenne des R_{ohm} obtenues en prenant l'intersection du tracé avec l'axe des réels à haute fréquence. Le coefficient de transfert de charge α est fixé à 0,65.

TABLEAU 5.11 : VALEURS DES PARAMETRES IDENTIFIES DU MODELE D'IMPEDANCE POUR C1, C5, C7, C9

	T (°C)	**P (barg)**	**<L_{elec}> (H)**	**<R_{ohm}> [mΩ.cm²]**	**<R_{HF}> [mΩ.cm²]**	**C_{HF} [F]**	**PNE 1**	**C_{dc} [F]**	**PNE 2**
C1	60	1	$8{,}2.10^{-9}$	256	9,79	1,71	0,83	2,91	0,77
C5	67,5	5,25	$8{,}8.10^{-9}$	245	5,60	2,64	1	2,91	0,72
C7	75	1	$8{,}5.10^{-9}$	229	6,39	2,30	1	3,15	0,70
C9	75	9,5	$8{,}7.10^{-9}$	229	4,87	2,94	1	3	0,71

Les résultats ne sont montrés que pour la courbe C5 mais ceux des courbes C1, C7 et C9 sont visibles en annexe B. Les tendances sur les spectres et sur l'évolution des résistances sont les mêmes. Sur la Figure 5.42, on constate une très bonne adéquation entre modèle et données expérimentales à bas courant et un décalage qui augmente avec le courant. Ces résultats restent encourageants et il semble possible d'utiliser un modèle simple et cohérent avec le modèle quasi-statique sur la plage 0-1 A/cm². Il paraît même envisageable de supprimer la puissance non entière de $R_{HF}C_{HF}$ (PNE1) égale à 1 pour toutes les courbes sauf C1. Cela réduirait le nombre de paramètres recherchés à 6, voire 5 car L_{elec}, même s'il est nécessaire, n'est pas un paramètre significatif du modèle. Les valeurs de C_{dc} et C_{HF} sont du même ordre de grandeur même si C_{dc} est toujours supérieure à C_{HF}. Enfin les trois puissances non entières de C_{dc} prennent aussi des valeurs proches.

Les valeurs qui pourraient être mises en doute sont celles des capacités de double couche. En effet elles semblent relativement élevées (0,12 F/cm²) par rapport à celles qu'O. Rallières avait obtenues dans sa thèse (0,06 F/cm²) [Ral11] et celle estimée par Rozain et al. (0,04 F/cm², $C_{OER} \approx 50$ µF/cm² avec un facteur de rugosité de l'électrode de 800) [Roz14].

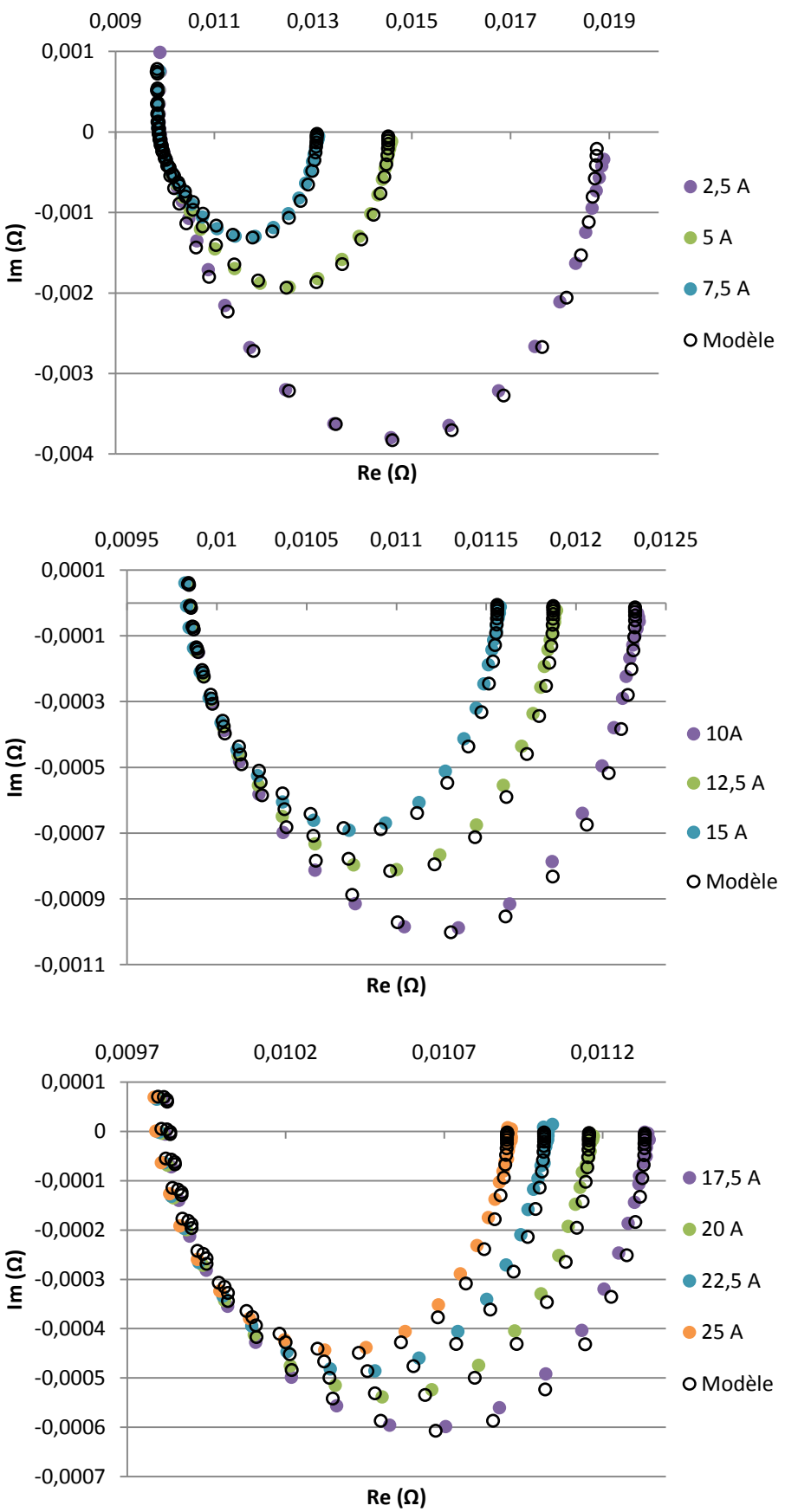


FIGURE 5.42 : COMPARAISON DU MODELE ET DES SPECTRES D'IMPEDANCE EXPERIMENTAUX DE LA COURBE C5 DE LA CELLULE ZETA

Cependant l'estimation géométrique par la fréquence au sommet sur les spectres à 0,1 A/cm² donne 2,5 F (0,1 F/cm²) pour les trois courbes. Deux explications peuvent être avancées : l'effet de la puissance non entière, ou l'absence de modélisation des phénomènes diffusifs à basse fréquence qui sont tout de même présents et qui force le modèle à augmenter la constante de temps de l'activation pour représenter ces derniers points des spectres. La résistance étant figée, le seul degré de liberté est la capacité de double couche.

La Figure 5.43 présente l'évolution des résistances du modèle avec le courant. La résistance ohmique décroit légèrement et la résistance d'activation évolue logiquement en 1/I. En revanche, la résistance haute fréquence est nulle à bas courant, puis diminue à partir de 0,4 A/cm² et jusqu'à 1 A/cm² (Figure 5.43 (a)). Il y a probablement une surestimation des pertes d'activation à bas courant. Un CTC légèrement plus important permettrait probablement d'éliminer cette incohérence. Cela n'est guère étonnant puisque le modèle QS contient une résistance de diffusion constante avec le courant qui n'apparaît pas dans le modèle DPS, qui lui contient une résistance R_{HF} variable avec le courant qui n'existe pas dans le modèle QS... Cependant ces deux résistances ayant des valeurs faibles par rapport à la résistance électrique et la résistance d'activation, il est possible de comparer les modèles dans une première approximation (Figure 5.43 (b)).

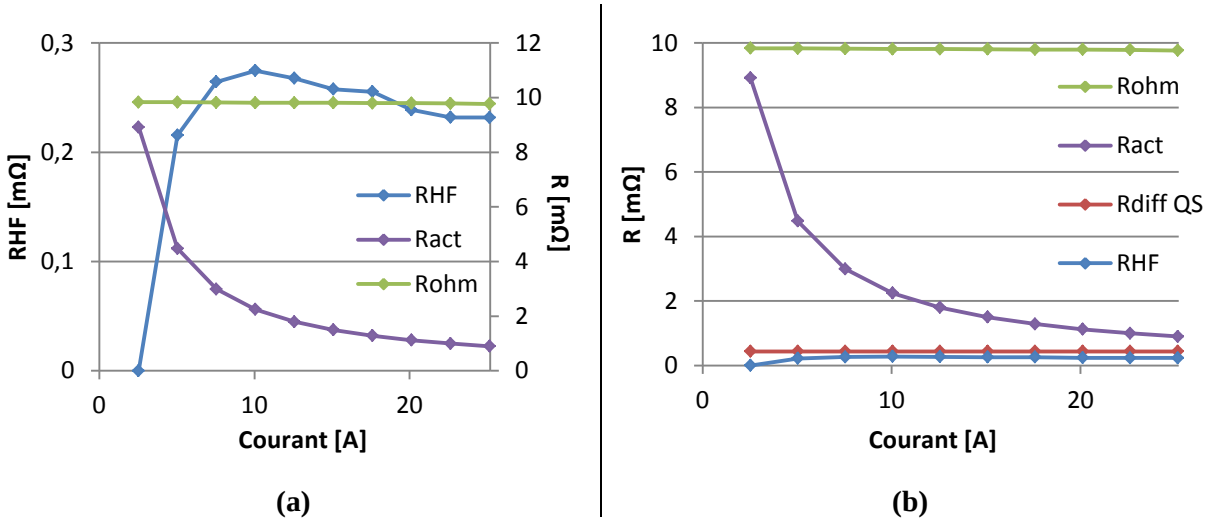


FIGURE 5.43 : (A) EVOLUTION DES TROIS RESISTANCES DU MODELE DPS AVEC LE COURANT POUR LA COURBE C5 DE LA CELLULE ZETA
(B) COMPARAISON AVEC LA RESISTANCE DE DIFFUSION IDENTIFIEE DANS LE MODELE QS

5.4.3 Structure de modèle possible

Afin d'étendre la validité du modèle précédent sur une plage de courant plus importante, il est nécessaire d'y intégrer les pertes par diffusion. A la lumière des résultats précédents et dans le souci d'aboutir à un système le plus simple possible, seule la puissance non entière de l'activation est conservée. Le modèle suggéré est le suivant (malheureusement il n'a pas pu être testé) :

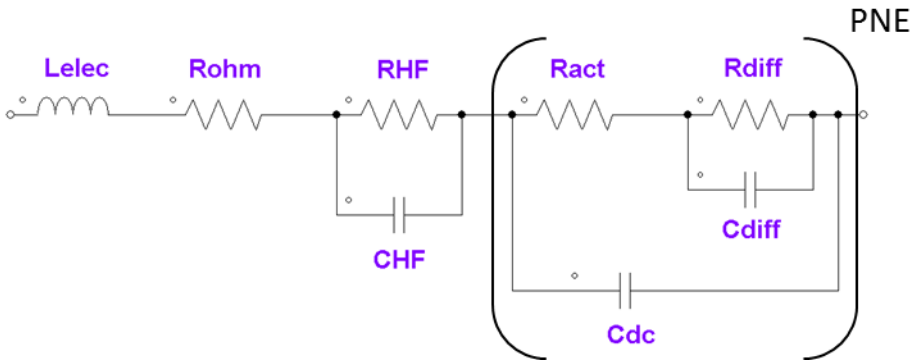


FIGURE 5.44 : PROPOSITION DE MODELE D'IMPEDANCE COMPLET D'UN ELECTROLYSEUR PEM

Ainsi trois hypothèses restent en lice pour l'interprétation du demi-cercle HF :

- le transport des protons dans le film ionomère par analogie avec les PAC
- l'activation de la cathode
- une étape du mécanisme réactionnel de l'OER

Des essais exploratoires complémentaires (à définir) sont nécessaires pour pouvoir les discriminer. Il faut cependant considérer ce modèle avec précaution, car comme cela a déjà été souligné, les phénomènes de transport de matière n'ont pas été considérés dans notre modèle (Figure 5.41), alors qu'ils ont été pris en compte dans le modèle QS. La PNE affectée à l'imbrication activation/diffusion reflète peut-être simplement ce manque du modèle, et il est possible que de nouvelles données aboutissent à un modèle plus proche de celui d'une PEMFC avec une puissance non entière affectée au phénomène HF (chapitre 2 figure 2.43).

5.5 Conclusion

Un modèle quasi-statique abouti et validé sur deux cellules très différentes tant au niveau de leur structure, qu'au niveau des cœurs électrochimiques, a été obtenu, malgré la dégradation d'une d'entre d'elles au cours de la campagne de caractérisation. Les points d'amélioration du modèle QS peuvent consister à mieux modéliser le paramètre R_{diff}, et à tester le caractère prédictif du modèle sur une plus grande plage de courant et à plus haute pression. En effet, l'incidence de la pression n'étant pas clairement établie (voir la discussion du paragraphe 3.3.2.1 du chapitre 3), il serait intéressant de tester le modèle sur des données allant jusqu'à 100 bars et d'observer l'évolution des paramètres.

Les pentes de Tafel et les spectres bas courant étayent l'hypothèse d'un coefficient de transfert de charge indépendant de T et P. La modélisation des spectres d'impédance n'a pu être qu'effleurée et l'identité du phénomène haute fréquence reste donc inconnue. Toutefois les pertes d'activation de l'électrode négative ne semblent pas être aussi insignifiantes que dans le cas de la PEMFC (5.1.2.1). Deux situations sont possibles :

- l'HER étant une réaction réversible, les pertes liées à la cathode sont linéaires et correspondent à la résistance électrique de l'électrode. Elles sont intégrées dans la résistance ohmique de la cellule qui, en QS et en DPS, correspond à la résistance HF des spectres d'impédance. Le

demi-cercle observé sur les diagrammes d'impédance à très bas courant (Figure 5.12) se réduit rapidement à un point, car son diamètre évolue en 1/I.

- L'activation cathodique est le phénomène HF du modèle proposé (Figure 5.44). Comme ces pertes ne sont pas modélisées dans le modèle QS, elles sont mélangées aux pertes par diffusion, et celles-ci seraient donc surestimées.

Pour pouvoir trancher entre ces deux cas, il faudrait disposer de spectres d'impédance à plus fortes densités de courant, où les phénomènes diffusifs se démarquent à basse fréquence. Il est possible qu'un fonctionnement en circulation naturelle de l'électrolyseur (pas de circulation forcée de l'eau dans les compartiments) permette de les observer à des densités de courant inférieures.

Conclusion générale

Les indicateurs planétaires sont au rouge : réchauffement climatique entrainant une kyrielle d'effets secondaires sur la biosphère et les populations, pollution de l'air, dégradation des sols et crises socio-économiques à répétitions. Autant de symptômes d'un système global à bout de souffle. Sans une remise en question profonde de nos modes de vie et de notre organisation, l'avenir s'annonce pour le moins incertain, en tous cas chahuté. Avec une démographie galopante conjuguée à un amenuisement des ressources naturelles et une répartition des richesses profondément inégalitaire, notre conception du monde mérite d'être rapidement revue.

Un point-clef du problème concerne l'accès à l'énergie et sa distribution au plus grand nombre d'une part, et sa production et son utilisation avec le moindre impact environnemental d'autre part. La dépense énergétique des pays développés depuis les années 1950, basée sur les énergies fossiles, est très probablement à l'origine de la majeure partie de l'augmentation des concentrations des gaz à effet de serre dans l'atmosphère, et donc de l'élévation de la température moyenne de la surface du globe. La débauche et la gabegie énergétiques actuelles ne nous orientent pas dans la bonne direction pour y remédier.

Dans ce contexte, le renouvellement du paysage énergétique passe par l'exploitation des énergies renouvelables. Ces sources d'énergie par nature dispersées, intermittentes et fluctuantes, nécessitent le développement de nouvelles technologies de stockage de l'électricité pour pouvoir prendre une part importante au mix énergétique primaire. La décentralisation et la diversification de la production énergétique amélioreront l'autonomie et la résilience des réseaux énergétiques, et donc des territoires et de leurs habitants.

L'hydrogène est pressenti comme un des vecteurs énergétiques majeurs du futur, entre autres pour son rôle dans la valorisation et l'intégration des énergies renouvelables dans les réseaux. Cette thèse traite donc du stockage de l'énergie électrique sous forme sous forme d'hydrogène, c'est-à-dire sous forme chimique. Elle s'inscrit dans la lignée des travaux précédemment réalisés au LAPLACE sur l'association entre source d'électricité renouvelable et batterie hydrogène. Ce concept associe a minima une pile à combustible, un électrolyseur et un stockage d'hydrogène. A la différence des batteries conventionnelles, une batterie H_2 présente l'avantage de découpler l'énergie (liée à la quantité de gaz stockée) et la puissance (liée au dimensionnement des convertisseurs électrochimiques). Parmi les technologies existantes susceptibles de convertir l'hydrogène en électricité et inversement, la technologie à membranes échangeuses de protons (PEM) est la plus mature et proche de la commercialisation à grande échelle. Dans ce cas, un second atout potentiel est

la possibilité de remplacer des parties du cœur électrochimique (AME) défaillantes sans avoir à changer l'intégralité du composant lorsque celui-ci ne fonctionne plus.

Bien qu'ayant fait l'objet de nombreuses études et réflexions, la fabrication d'un composant réversible unifié PEM basse température avec un niveau de performances intéressant paraît encore lointaine. Des démonstrateurs à l'échelle pilote et quelques rares produits commerciaux existent avec des composants PEM distincts, mais la mise en situation concrète semble encore délicate. Plusieurs difficultés restent à surmonter concernant :

- le coût du système, qui reste plus élevé que celui des solutions concurrentes
- la rareté de certains matériaux utilisés (catalyseurs à base de métaux nobles) et la mise en place du recyclage des composants.
- la durée de vie de la PAC : de 5000 h à 10000 h pour des niveaux de puissance élevés (au moins plusieurs dizaines de kilowatts).
- le stockage de l'hydrogène, qui est énergivore et coûteux économiquement si l'on souhaite stocker à haute pression (350 bars par exemple).
- la connaissance du comportement en termes de vieillissement de la batterie H_2 insérée dans un smart-grid.
- l'acceptation sociale et l'évolution des normes et de la réglementation vis-à-vis de l'hydrogène.

Dans le but d'optimiser leur association d'un point de vue à la fois énergétique et fonctionnel, la mise en œuvre des deux composants (pile à combustible et électrolyseur) au sein d'une batterie H_2 requiert de connaître leurs comportements à la fois dynamique (fréquentiel) et en fonction des conditions opératoires auxquelles ils fonctionnent. L'approche générique de caractérisation et de modélisation des deux composants retenue dans ces travaux visait à apporter des éléments de réponse à cette problématique.

L'idée d'étudier simultanément les deux composants découle en même temps de l'application finale où ils seront associés et de leur structure semblable, bien que leurs matériaux constitutifs diffèrent. Une description unifiée des aspects thermodynamiques et électrochimiques des deux composants a donc été choisie. Elle a permis de mettre en lumière les spécificités de chacun et de développer des modèles pour chaque composant avec le nombre de paramètres adaptés aux informations expérimentales accessibles. En effet, la réussite de l'identification paramétrique pour ce type de modèles est conditionnée par l'adéquation entre la sophistication du modèle construit et la pertinence du jeu de données expérimentales recueillies pour le paramétrer. La méthodologie des plans d'expérience (PEX), sous la forme de plans factoriels complets à deux ou trois niveaux, a donc été utilisée pour les essais. La prise en compte de l'influence des variations des conditions opératoires dans les modèles peut sembler, au premier abord, ajouter de la complexité ; en réalité, comme le met en évidence la figure 2.36 du chapitre 2, il s'agit d'une nouvelle porte d'entrée vers les paramètres intrinsèques des composants.

Rappelons que les principales pertes dans les piles à combustible et électrolyseurs PEM sont causées par :

- la réaction à l'électrode positive (couple O_2/H_2O) : pertes d'activation

- la conductivité ionique de la membrane : pertes ohmiques
- le transport de matière : pertes par diffusion
- le cross-over d'hydrogène : pertes parasites.

Notre démarche de modélisation par circuits électriques équivalents est fondée sur la modélisation de ces phénomènes physico-chimiques par leurs impacts sur la tension aux bornes du composant qui peuvent être électriquement explicites ou implicites. L'élaboration des modèles quasi-statique et dynamique petit signal s'est faite sur la base des avancées précédentes dans le domaine au laboratoire, enrichie de nouveaux éléments tirés de la littérature : pour la modélisation de la résistance protonique de la couche active par exemple, ou encore de simplifications, en choisissant une seule couche de diffusion équivalente pour la modélisation de la pile à combustible entre autres. Cette dernière option nous a permis de contourner l'épineuse question de savoir à quelle couche - AL ou GDL - est du le comportement de courant limite de diffusion. L'approche par circuits électriques équivalents est répandue pour la modélisation des diagrammes d'impédance, mais elle se heurte souvent au lien avec les phénomènes physiques. Elle devient délicate lorsqu'il s'agit de représenter des phénomènes 2D et 3D, même si cela reste possible. Les circuits électriques équivalents posent deux problèmes principaux : même lorsqu'ils sont construits à partir d'équations théoriques, il y a une multiplicité de modèles possibles pour représenter les spectres, et la convergence vers un jeu unique de paramètres est rarement atteinte. Pour pallier ces difficultés, certains proposent, suite à une étude de sensibilité paramétrique, soit une identification ciblée sur une plage de fréquences, soit le découpage des spectres d'impédance en plusieurs zones avec un modèle correspondant à chacune. Mainka et al. effectuent leur identification paramétrique entre 50 et 200 Hz exclusivement [Mai14], tandis que S .Chevalier distingue les spectres tracés à forts potentiels (> 0,7 V) des spectres tracés à potentiels intermédiaires (< 0,7 V) et modifie son modèle en conséquence [Che13]. Nous avons attaqué la problématique sous un autre angle en élargissant la portée du modèle plutôt qu'en la rétrécissant : la base théorique du modèle et les hypothèses ont été consolidées et de nombreux relevés expérimentaux ont été réalisés. A partir de là, nous avons appliqué la méthode multispectres pour les cellules électrolyseurs et pour la première fois une méthode multispectres – multiconditions opératoires pour une monocellule pile à combustible. Nous sommes convaincus qu'il existe un jeu restreint de paramètres fondamentaux qui peuvent décrire le comportement du composant dans tous les domaines concernés : temporel, électrique et thermochimique. Pour y accéder, il est essentiel de diversifier les caractérisations expérimentales et de combiner plusieurs modèles ayant des paramètres en commun (en l'occurrence : modèle de courbe de polarisation et modèle d'impédance).

Une partie importante de cette thèse a été consacrée aux travaux expérimentaux. La première étape a consisté à développer des moyens d'essais : amélioration d'un banc de tests pour piles à combustible de petites puissances afin de fonctionner en H_2/air avec des conditions opératoires variables et création d'un banc de tests pour électrolyseurs jusqu'à quelques kilowatts. Les outils de caractérisation expérimentaux employés, essentiellement courbe courant-tension et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), sont identiques pour les deux composants même si la mise en pratique diffère légèrement (courbes de polarisation décroissante en pile à combustible et croissante en électrolyseur par exemple). Plusieurs campagnes d'essais ont été menées sur trois composants éprouvés ou en cours de développement. Malgré les dégradations des composants survenues durant quelques campagnes, nous avons pu former une base de données expérimentale riche et variée. Elles

combinent des caractérisations in situ principalement et quelques caractérisations ex situ pour les investigations autour de la tension à vide (OCV) : voltammétries cycliques pour l'estimation du courant équivalent de cross-over d'hydrogène, et SIE à l'OCV pour la recherche du courant d'échange. Un effort particulier a été fait pour évaluer la répétabilité et la reproductibilité des résultats, et identifier les facteurs dus à l'instrumentation et aux capacités des bancs qui ont limité le domaine expérimental et amoindri la qualité des mesures. Cette phase de la thèse, bien que longue et laborieuse, s'est avérée très profitable pour mieux comprendre la structure interne des composants et les enjeux liés à chaque élément de l'assemblage membrane électrodes (AME), pour appréhender les obstacles liés à leur mise en œuvre et enfin pour percevoir concrètement leurs réactions et leur comportement.

Trois composants de type PEM ont été étudiés au cours de cette thèse : une monocellule pile à combustible (PAC) et deux monocellules électrolyseur (ELYZ). L'analyse et l'exploitation des résultats expérimentaux a globalement été menée en quatre étapes pour les trois composants :

- étude des effets factoriels et interactions entre facteurs
- modélisation simultanée des courbes de polarisation du PEX avec l'introduction d'une relation de type loi d'Arrhenius pour la modélisation des courants d'échange en fonction de la pression et de la température
- évaluation du caractère prédictif du modèle quasi-statique
- modélisation des spectres d'impédance par l'approche multispectres, avec le même coefficient de transfert de charge que celui du modèle quasi-statique.

Le modèle de courbe de polarisation PAC paramétré grâce aux 16 courbes du PEX16 est satisfaisant et aboutit à des prédictions correctes en interpolation et extrapolation. Pour le PEX4, dans lequel seules la température et la pression varient, le modèle a été modifié à deux niveaux : la tension théorique réversible est remplacée par une tension mixte et les courants d'échange sont identifiés indépendamment les uns des autres mais sont proches de ceux mesurés par SIE à l'OCV (puisqu'ils interviennent dans le calcul des potentiels mixtes). Ce second modèle permet concomitamment de tenir compte du doublement de la pente de Tafel (liée au produit $\alpha*n$) et de l'oxydation de la surface du catalyseur en Pt à haut potentiel. C'est une tentative de progression dans la description des phénomènes d'activation et des phénomènes contrôlant l'OCV.

La confrontation des mesures en quasi-statique et en dynamique petit signal a mis en évidence un décalage systématique entre la dérivée première de la courbe de polarisation et la résistance basse fréquence des spectres d'impédance. D'après les recherches déjà réalisées par d'autres équipes sur le sujet, il a été attribué aux perturbations engendrées par les oscillations de gaz dans les canaux de distribution créées par les oscillations de courant imposées pour la SIE. Autrement dit, la SIE peut perturber le fonctionnement de la PAC aux basses fréquences, contrairement à l'hypothèse de non intrusivité de la méthode admise jusque-là. Partant de ce constat, le modèle d'impédance a été complété par l'ajout de deux éléments R//C, sans fondement théorique à ce jour, pour pouvoir séparer cet artefact de la partie des spectres contenant les informations sur les phénomènes ayant trait au fonctionnement normal de la PAC (pertes ohmiques, d'activation et de diffusion). Cette extension du modèle a augmenté ses degrés de liberté et a rendu l'identification paramétrique d'autant plus ardue. Les indéterminations ont été levées grâce à l'approche multispectres- multiconditions opératoires et un nombre important de contraintes, notamment par rapport à la dérivée numérique de la courbe de

polarisation qui a permis d'isoler la partie pertinente des spectres. Cette première ébauche de modélisation a donné des résultats intéressants : le modèle ainsi paramétré répartit bien les constantes de temps associées à chaque phénomène, et est concordant avec le modèle quasi-statique alors que ce dernier ne fait pas figurer les pertes liées au transport des protons dans la couche catalytique. Ici se manifeste clairement la difficulté à représenter par analogie avec un circuit électrique équivalent des phénomènes 3D qui évoluent le long des canaux. Les résultats, bien qu'ils puissent très probablement être améliorés via une méthode de résolution numérique plus adaptée, n'en sont pas moins probants.

Concernant l'exploitation des données expérimentales récoltées sur les deux monocellules ELYZ (désignées par Zeta et Upsi pour des raisons de confidentialité), il a fallu dans un premier temps trouver un moyen de modéliser la dégradation ayant eu lieu sur la cellule Zeta. Malgré cela, pour les deux monocellules, le modèle de courbe de polarisation s'est avéré très concluant. Le modèle est validé sur les deux cellules pour les 9 courbes du PEX, et il prédit très bien des courbes à l'intérieur du domaine expérimental (cellule Zeta) et hors de ce domaine (cellule Upsi). Dans cette partie, nous avons eu recours à des estimations graphiques pour renforcer la confiance accordée aux paramètres identifiés : cela a été le cas pour l'estimation des énergies d'activation et des pentes de Tafel, qui donnent accès au coefficient de transfert de charge. La similitude des tendances observées et des paramètres identifiés sur les deux cellules corrobore le modèle proposé. La modélisation des spectres d'impédance a été plus succincte et moins poussée que pour la PAC. Cependant, les diagrammes d'impédance ont déjà apporté des éléments intéressants sur le coefficient de transfert de charge (invariant avec T et P) et la correspondance entre dérivée première de la courbe de polarisation et résistance basse fréquence des spectres. Un modèle simple a été utilisé pour reproduire les spectres jusqu'à 1 A/cm². Même si les résultats apparaissent prometteurs, nous ne sommes toujours pas en mesure de déterminer le phénomène qui se manifeste à hautes fréquences. Il peut s'agir des pertes d'activation cathodiques, des pertes liées au transport des protons dans la couche active anodique, ou d'une étape du mécanisme réactionnel de l'OER.

Au final, les éléments que nous avons distingués dans les modèles quasi-statiques des piles à combustible et électrolyseurs PEM sont regroupés dans le Tableau C.1.

TABLEAU C.1 : DIFFERENCES ENTRE LES DEUX MODELES QUASI-STATIQUES

	PAC	**ELYZ**
Tension théorique	E_{rev} ou E_m (tension mixte)	E_{rev}
Coefficient de transfert de charge	fixe $\alpha = 0{,}5$	identifié
Pertes par diffusion	$\left\lvert\frac{RT}{\beta nF} ln\left(1-\frac{I}{I_{lim}}\right)\right\rvert$	R_{diff}*I
Cross-over d'H_2 (I_n)	mesuré par voltammétrie cyclique	négligé

Le fil conducteur de ce manuscrit a été de traiter simultanément et de manière unifiée les différents aspects de l'étude des deux composants tant que cela était possible. Cette démarche originale, bien que fastidieuse, nous a permis d'aller plus loin dans la compréhension et la modélisation de chacun des composants. En effet, si cela ne transparaît pas directement dans l'architecture finale du mémoire, les progrès dans la modélisation d'un des deux composants ont nourri celle de l'autre et réciproquement. Deux exemples peuvent être cités :

- la relation type loi d'Arrhenius qui a, en premier, était ajoutée au modèle quasi-statique des cellules électrolyseurs, puis à celui de la pile à combustible
- la comparaison entre la dérivée première de la courbe polarisation et la résistance basse fréquence des spectres d'impédance : comme elles coïncident en électrolyseur, cela conforte l'idée que ce n'est pas une erreur de mesure et qu'il s'agit d'un phénomène propre à la PAC.

Afin de favoriser l'unicité des solutions de l'identification paramétrique, nous avons multiplié les caractérisations expérimentales. Cela a en réalité eu un effet contraire à celui attendu : nous avons été obligés de prendre en compte de nouveaux phénomènes dans les modèles pour réussir à interpréter les mesures (potentiel mixte, impédance de canal). La modélisation est un exercice d'équilibriste difficile : un modèle unidimensionnel à l'échelle macroscopique d'un composant PEM, statique et dynamique, à conditions opératoires variables, ne fonctionnera qu'à conditions de formuler des hypothèses de travail très pertinentes. Dans notre approche, la compréhension et la connaissance des composants résident dans la sélection des phénomènes déterminants pour le fonctionnement de la PAC ou l'ELYZ dans des conditions données, plutôt que dans une mise en équations exhaustive de tous les phénomènes en présence. La contrepartie à cela est que nos modèles sont figés et donc mal adaptés à une modélisation de vieillissement : en effet certains phénomènes non modélisés pourraient apparaître, par exemple si l'anode d'une pile à combustible se détériore.

Retour d'expériences sur l'utilisation des plans d'expériences pour la caractérisation des composants PEM

A l'issue de nos travaux, nous considérons que les PEX constituent une approche très intéressante pour l'étude des composants PEM et présentent des potentialités importantes en termes de contribution à la démarche de caractérisation et de modélisation quant à l'identification paramétrique. La mise en œuvre semble sans difficulté particulière pour les cellules électrolyseurs (nous attribuons les dégradations subies par les cellules à la qualité de l'eau), mais plus délicate pour les monocellules piles à combustible. Une explication possible aux pertes de performance des cellules est que les changements de conditions opératoires entrainent des stress mécaniques sur les différentes couches et les détériorent. Par exemple les cyclages hydriques sont une des premières causes de dégradation mécanique de la membrane. L'étalement des campagnes d'essais PAC sur plusieurs jours a peut-être était avantageux, car nous avons remarqué que certains phénomènes, non clairement identifiés, avaient des dynamiques extrêmement lentes et que la seule manière d' « effacer » l'historique de la cellule était de l'éteindre pendant un certain temps puis de la redémarrer. Pour mener à bien un PEX sur une pile à combustible, il paraît donc préférable de disposer de plusieurs AME et d'effectuer des campagnes d'essais préliminaires exploratoires pour cerner le domaine expérimental à l'intérieur duquel les conditions opératoires peuvent être modifiées sans risquer de dégradation irréversible de la cellule.

Quelques contributions significatives de ces travaux peuvent être dégagées :

- **le découplage des phénomènes physico-chimiques impliqués dans le fonctionnement des composants PEM grâce au croisement de leur sensibilité aux conditions opératoires et de leur répartition fréquentielle.**

- **la conceptualisation de cette nouvelle vision des composants PEM, qui pourrait être étendue à d'autres composants électrochimiques.**

- **la réalisation de plans factoriels complets dans des conditions où les cellules restent stables.**

- **la formulation d'un modèle de courbe de polarisation dépendant des conditions opératoires pour les deux composants, capable de prédire de manière acceptable des performances à l'intérieur et à l'extérieur du domaine expérimental exploré.**

- **la prise en compte pour la PAC d'une tension mixte à la place de la tension théorique réversible**

- **l'élaboration d'un modèle d'impédance PAC basé sur les lois régissant les phénomènes physico-chimiques représentés, cohérent avec le modèle quasi-statique susmentionné.**

- **une modélisation plus approfondie du transport des protons dans le film ionomère par l'introduction d'un rapport de proportionnalité entre la résistance ionique de la membrane et celle de la couche catalytique et l'utilisation d'une puissance non entière de 0,5.**

- **la démonstration expérimentale répétée du biais entre dérivée de la courbe de polarisation et résistance basse fréquence des spectres d'impédance PAC, qui renforce l'hypothèse d'un effet perturbateur aux basses fréquences de la mesure par SIE.**

- **une première esquisse de prise en compte de ce phénomène dans notre modèle.**

- **l'utilisation d'une méthode multispectres - multiconditions opératoires pour le fitting simultané de 36 spectres d'impédance PAC, avec 61 paramètres dont seulement 21 paramètres correspondant aux phénomènes physico-chimiques étudiés.**

Perspectives…

Dans un premier temps, les résultats obtenus avec le modèle petit signal pour la pile à combustible peuvent être comparés à de nouvelles mesures ex situ pour le valider ou l'invalider :

- SIE en H_2/N_2 pour l'étude du transport protonique dans la cathode et donc l'estimation de R_{H+}
- voltammétries cycliques avec des vitesses de balayage plus importantes (par exemple 50 mV/s) que celle employée pour la détermination du courant équivalent de cross-over d'H_2 (4 mV/s) pour calculer la valeur de la capacité de double couche.

Beaucoup de points de la méthodologie d'identification paramétrique décrits au chapitre 2 n'ont pas été appliqués faute de temps : il serait notamment nécessaire d'effectuer des études de sensibilité paramétrique sur les deux modèles d'impédance. D'autre part, la diversité des circuits électriques équivalents capables de modéliser un unique spectre d'impédance peut aussi être vue comme une opportunité sous la forme d'un degré de liberté dans l'identification paramétrique. On peut imaginer privilégier une structure de modèle plutôt qu'une autre si son expression analytique permet une meilleure convergence de l'algorithme. Par exemple, dans le modèle dynamique petit signal PAC, le dipôle $R_{H+}C_{H+}$ pourrait être imbriqué à l'intérieur du dipôle $R_{act}C_{dc}$ comme la diffusion, avec une puissance non entière affectée à l'ensemble, sans que cela ne nuise trop au lien avec la description des phénomènes physiques.

De plus, pour les deux composants, des améliorations notables ont été apportées sur la modélisation des pertes d'activation. Il faudrait par la suite se pencher plus en détails sur la modélisation du transport de matière, et finaliser la démarche pour aboutir à deux modèles fort signal.

Un travail important sur **la mise en œuvre et l'exploitation des SIE** est fondamental, d'autant plus si l'on souhaite progresser dans la modélisation du biais entre R_{DC} et R_{BF}. Plusieurs points sont à améliorer et plusieurs pistes de recherches peuvent être envisagées.

- **Protocole expérimental :** il ne s'avère pas si simple de réaliser des SIE sur de grandes plages en courant et dans des conditions opératoires variables. Comme expliqué au chapitre 4, nous avons choisi une amplitude de perturbation constante quel que soit le courant, en PAC comme en ELYZ. Cela pose parfois des problèmes à fort courant où les tracés des spectres deviennent bruités à basses fréquences. Cependant, cette zone de la courbe de polarisation étant, dans certaines conditions opératoires, fortement non linéaire, il faut trouver un compromis pour augmenter l'amplitude de perturbation tout en conservant une réponse linéaire.
  Une solution serait d'effectuer des précampagnes de SIE pour déterminer les amplitudes de perturbation adéquates, variables avec le courant, et de répartir de manière homogène les points le long du tracé du diagramme d'impédance. Les temps de stabilisation et le nombre de cycles d'intégration, que nous avons également maintenus constants, peuvent également être optimisés pour réduire la durée d'acquisition.

- **Validation des données :** l'entrelacement des spectres en PAC fournit une première évaluation de la stabilité du comportement de la cellule pendant la SIE. Il serait intéressant d'appliquer aux données les relations de Kramer-Kronig pour vérifier la linéarité, et la stabilité des mesures. De plus, il faudrait évaluer l'erreur expérimentale sur toute la chaîne de mesure. Cela permettrait de se rapprocher de l'approche intégrée des EIS proposée par Orazem et Tribollet [Ora08].

- **Extraction paramétrique :** deux approches peuvent être explorées pour simplifier l'exploitation des spectres d'impédance. Une première consiste à ne s'intéresser qu'à quelques points remarquables des spectres et à suivre leur évolution en fonction de la fréquence, du courant et éventuellement des conditions opératoires : ces points pourraient être ceux notés sur la Figure C.1.

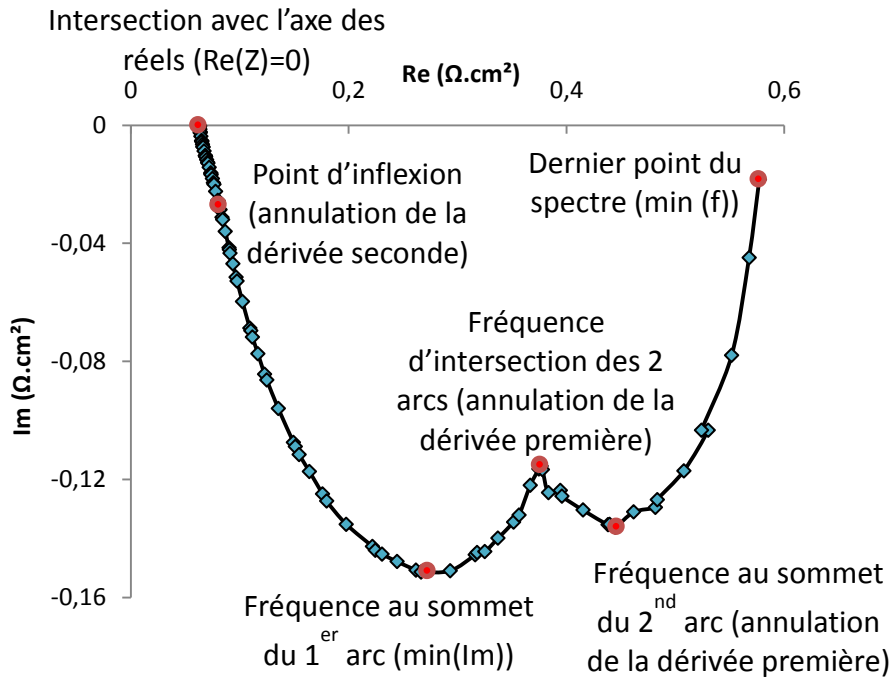


FIGURE C.1 : SIX POINTS REMARQUABLES DES DIAGRAMMES D'IMPEDANCE

Une autre idée consiste à mettre en équations les lignes isofréquences plutôt que chaque spectre (Figure C.2). Ce qui, si l'on se réfère à la figure 2.36 du chapitre 2, revient à paramétrer des lignes (ou plans) verticales plutôt qu'horizontales. En réalité, ce n'est pas la description exacte de chaque tracé de spectre qui nous intéresse, mais bien l'évolution des phénomènes. Cela permettrait de manipuler moins de points pour un résultat identique et pourrait même être plus cohérent. Il est possible que ce nouveau système d'équations soit aussi plus simple à manipuler mathématiquement.

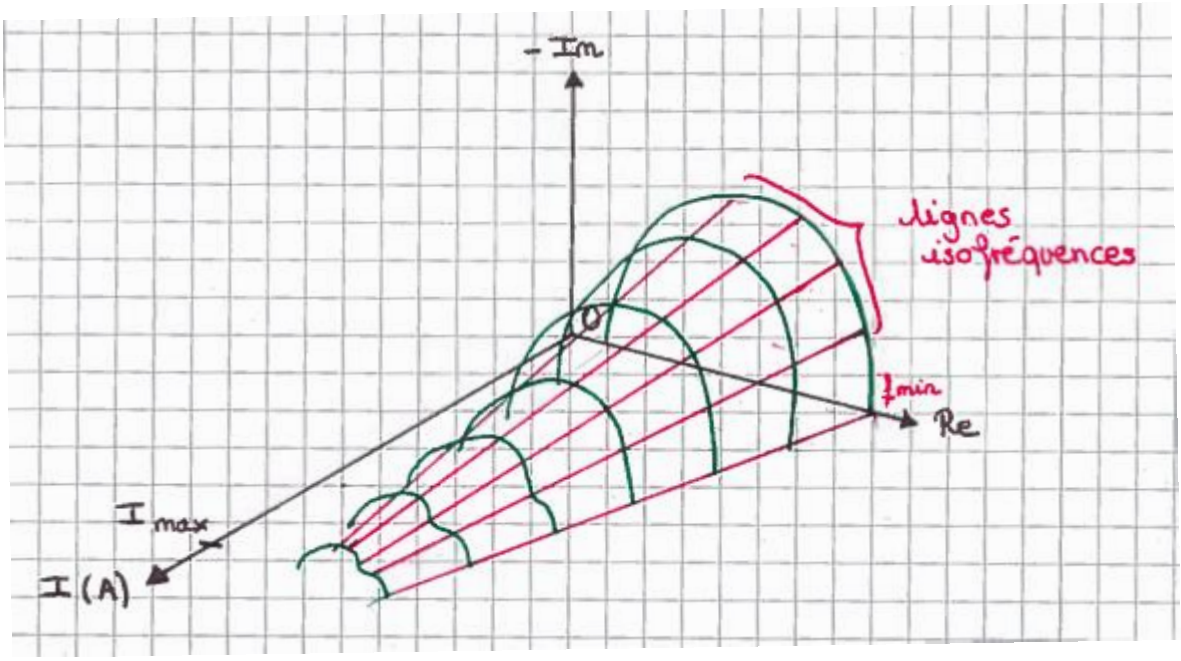


FIGURE C.2 : NOUVELLE STRATEGIE POUR L'IDENTIFICATION PARAMETRIQUES MULTIPSPECTRES

- **Résolution numérique :** l'utilisation de la méthode du gradient du Solveur d'Excel est probablement peu adaptée à la complexité de l'extraction paramétrique par la méthode multispectres - multiconditions opératoires. Maintenant qu'une structure de modèle est établie, il serait intéressant de tester d'autres méthodes de résolution, utilisant par exemple des algorithmes stochastiques.

Si l'on souhaite accéder aux paramètres physiques des PEMFC en utilisant les courbes de polarisation et les SIE, il est crucial d'identifier le ou les phénomènes à l'origine de la différence entre R_{DC} et R_{BF}. A l'issue de sa thèse, J. Mainka conclut que les oscillations de la concentration en oxygène dans les canaux d'amenée d'air ne sont pas l'unique cause du biais observé [Mai11]. A priori, la boucle inductive peut aussi bien être due à l'oxydation du platine, qu'à une étape du mécanisme réactionnel [Roy07]. Une répartition potentielle des phénomènes basses fréquences en fonction du courant pourrait être la suivante :

- à bas courant et haut potentiel, le biais est majoritairement causé par l'oxydation du Pt, puis ce phénomène disparaît en-dessous de 0,6 V.
- à forts courant pour les PAC fonctionnant en H_2/air, l'impédance de canal est prépondérante.
- sur toute la plage de courant, le mécanisme réactionnel en plusieurs étapes crée un léger décalage entre les deux résistances, constant ou variable en fonction de la densité de courant.

L'élaboration d'un modèle physique de l'impédance de canal par circuit électrique équivalent permettrait une réduction drastique du nombre de paramètres à identifier pour le modèle petit signal. Il en va de même pour les deux autres phénomènes s'ils sont effectivement impliqués.

Des investigations plus approfondies sur l'OCV et le calcul du potentiel mixte méritent d'être menées. L'étude combinant SIE à l'OCV et voltammétries cycliques pourraient être reproduite en fonctionnement H_2/O_2 sur la même monocellule, et sur une pile H_2/air à respiration (dont nous disposons au laboratoire). Comme pour les spectres d'impédance, la méthode d'extraction paramétrique pourrait être améliorée, par exemple en utilisant des enveloppes autour des courbes de polarisation déterminées grâce à l'erreur expérimentale : par exemple ± 15 mV à l'OCV, ± 10 mV à 0,5 A/cm² et ± 20 mV à 1 A/cm². Ainsi, pour des conditions opératoires données, le modèle pourrait se placer dans un faisceau de courbes, ce qui serait plus proche de la réalité des essais expérimentaux.

Enfin, d'un point de vue applicatif, et dans une projection à long terme, on peut imaginer un outil générique et automatisé de modélisation de composants PEM. Un modèle incluant tous les phénomènes susceptibles de se manifester serait créé et il serait simplifié selon le composant étudié et les conditions opératoires dans lesquelles il serait testé.

Pour clôturer ce manuscrit, nous dirons que nos travaux de thèse ont apporté de nouveaux éléments pour la caractérisation et la modélisation des piles à combustible et électrolyseurs PEM en vue de leur intégration à des systèmes énergétiques. La batterie H_2 offre des perspectives intéressantes pour le stockage inter-saisonnier des sources d'énergie renouvelable. Mais au-delà de l'aspect purement technologique, son avenir dépend de la politique énergétique des états et de la capacité et de la volonté des entreprises du secteur à se projeter et à anticiper la transition énergétique.

Annexe A

Compléments sur les résultats expérimentaux et la paramétrisation des modèles pile à combustible

A.1 Modélisation de la résistance ohmique en fonction des conditions opératoires en QS pour le PEX16

Les résistances ohmiques sont supposées varier linéairement avec le courant. Le coefficient directeur et l'ordonnée à l'origine sont modélisés par un modèle affine avec interaction double en fonction des quatre conditions opératoires.

$$R_{ohm} = a(T, P, HR_{air}, \lambda_{air}) * I + b(T, P, HR_{air}, \lambda_{air}) \quad \text{(A.1)}$$

$$\begin{aligned} a(T, P, HR_{air}, \lambda_{air}) = &< a > + a_1 * t + a_2 * p + a_3 * hr + a_4 * \lambda + a_5 * t * p \\ &+ a_6 * t * hr + a_7 * t * \lambda + a_8 * p * hr + a_9 * p * \lambda + a_{10} * hr * \lambda \end{aligned} \quad \text{(A.2)}$$

$$\begin{aligned} b(T, P, HR_{air}, \lambda_{air}) = &< b > + b_1 * t + b_2 * p + b_3 * hr + b_4 * \lambda + b_5 * t * p \\ &+ b_6 * t * hr + b_7 * t * \lambda + b_8 * p * hr + b_9 * p * \lambda + b_{10} * hr * \lambda \end{aligned} \quad \text{(A.3)}$$

Les valeurs des 20 coefficients identifiés sont listées dans le Tableau A.1.

TABLEAU A.1 : VALEURS DES COEFFICIENTS DU MODELE LINEAIRE DES RESISTANCES OHMIQUES

$< a >$	$-1{,}743.10^{-6}$	$< b >$	$1{,}286.10^{-3}$
$\mathbf{a_1}$	$0{,}105.10^{-6}$	$\mathbf{b_1}$	$-0{,}032.10^{-3}$
$\mathbf{a_2}$	$0{,}170.10^{-6}$	$\mathbf{b_2}$	$-0{,}006.10^{-3}$
$\mathbf{a_3}$	$0{,}044.10^{-6}$	$\mathbf{b_3}$	$0{,}004.10^{-3}$
$\mathbf{a_4}$	$0{,}013.10^{-6}$	$\mathbf{b_4}$	$-0{,}008.10^{-3}$
$\mathbf{a_5}$	$0{,}111.10^{-6}$	$\mathbf{b_5}$	$-0{,}004.10^{-3}$
$\mathbf{a_6}$	$-0{,}012.10^{-6}$	$\mathbf{b_6}$	$0{,}002.10^{-3}$
$\mathbf{a_7}$	$0{,}134.10^{-6}$	$\mathbf{b_7}$	$-0{,}016.10^{-3}$
$\mathbf{a_8}$	$0{,}111.10^{-6}$	$\mathbf{b_8}$	$-0{,}004.10^{-3}$
$\mathbf{a_9}$	$-0{,}130.10^{-6}$	$\mathbf{b_9}$	$0{,}008.10^{-3}$
$\mathbf{a_{10}}$	$0{,}030.10^{-6}$	$\mathbf{b_{10}}$	$-0{,}002.10^{-3}$

A.2 Biais entre la dérivée première de la V(I) et la résistance de polarisation dans le PEX4

Les graphiques présentés ici complètent les résultats de la section 4.4.3 du chapitre 4. Les Figure A.1 et Figure A.2 donnent les tracés, pour chaque courbe, de R_{DC} et R_{BF} en fonction du courant.

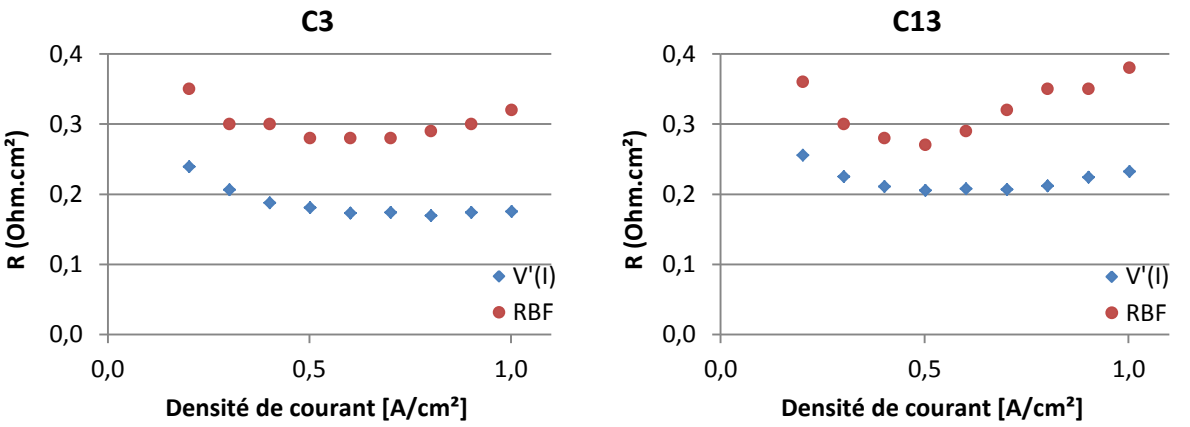


FIGURE A.1 : COMPARAISON ENTRE LA DERIVEE NUMERIQUE DE LA COURBE INTENSITE-POTENTIEL ET LA RESISTANCE DE POLARISATION POUR LES COURBES HP

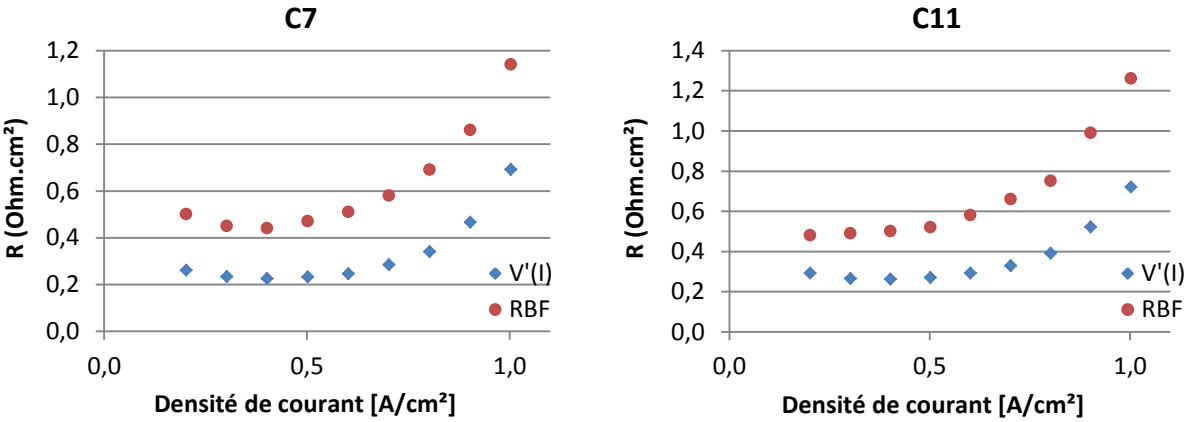


FIGURE A.2 : COMPARAISON ENTRE LA DERIVEE NUMERIQUE DE LA COURBE INTENSITE-POTENTIEL ET LA RESISTANCE DE POLARISATION POUR LES COURBES BP

Pour les courbes HP, à partir de 0,5 A/cm , la dérivée de la courbe de polarisation est presque constante puisque les tracés sont des droites. En revanche la résistance BF diminue puis réaugmente légèrement. Pour les courbes BP, la dérivée de la courbe de polarisation diminue légèrement puis augmente avec l'apparition de la chute de tension causée par les phénomènes de diffusion. Les résistances BF sont supérieures mais présentent des profils similaires.

A.3 Paramétrisation du modèle dynamique petit signal

Le Tableau A.2 complète le tableau 4.14 de la partie 4.4.7 du chapitre 4. Il présente les valeurs des 40 paramètres identifiés en multispectres-multiconditions opératoires pour les deux dipôles R//C ($R_{can1}C_{can1}$ et $R_{can2}C_{can2}$) représentant l'impédance de canal.

TABLEAU A.2 : PARAMETRES DECRIVANT L'IMPEDANCE DE CANAL IDENTIFIES PAR MSP-MCO POUR LES 36 DIAGRAMMES D'IMPEDANCE

Paramètres	**C3**	**C13**	**C7**	**C11**
R_{can1} (mΩ)	0,05		0,16	
C_{can1} (F)	10		18	
i (A/cm²)	**R_{can2} (mΩ)**	**C_{can2} (F)**	**R_{can2} (mΩ)**	**C_{can2} (F)**
1,0	2,4	73	11,4	15
0,9	2,1	106	8,4	15
0,8	1,8	106	6,2	17
0,7	1,7	150	4,7	22
0,6	1,3	216	3,6	31
0,5	1,3	216	2,9	42
0,4	1,3	216	2,5	63
0,3	0,9	216	2,5	93
0,2	0,9	216	2,2	93

Les Figure A.3 et Figure A.4 constituent la suite des figures 4.47 et 4.48 pour les courbes C7 et C13 respectivement. On y observe les mêmes tendances que celles décrites dans la partie 4.4.7 du chapitre 4.

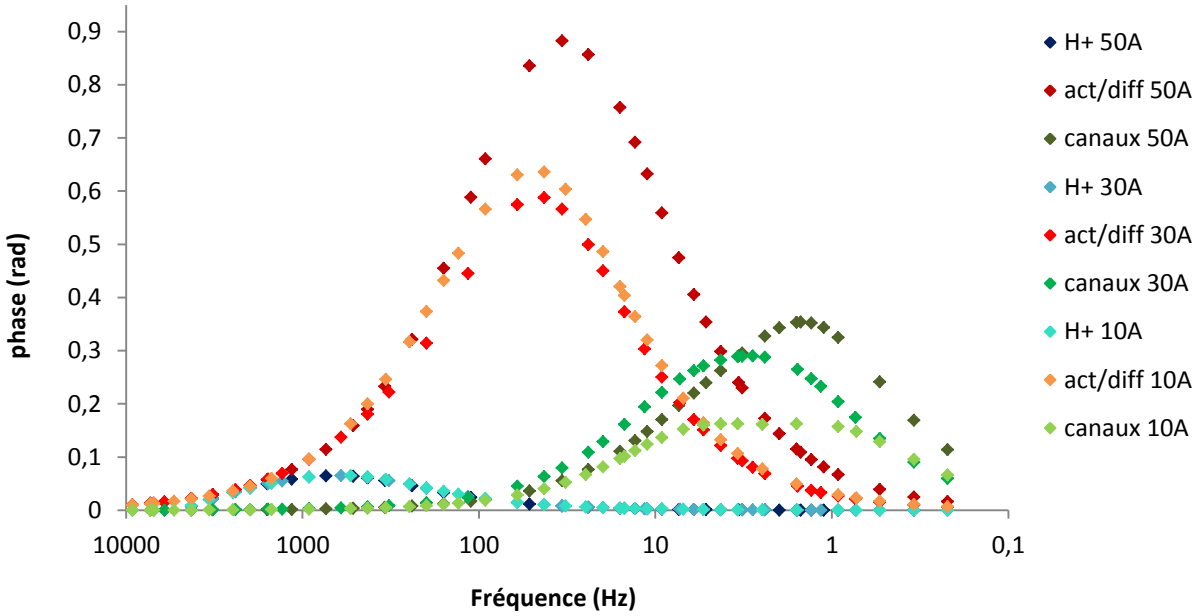


FIGURE A.3 : DIAGRAMME DE BODE (PHASE UNIQUEMENT) DU MODELE D'IMPEDANCE DE C7 POUR TROIS COURANTS

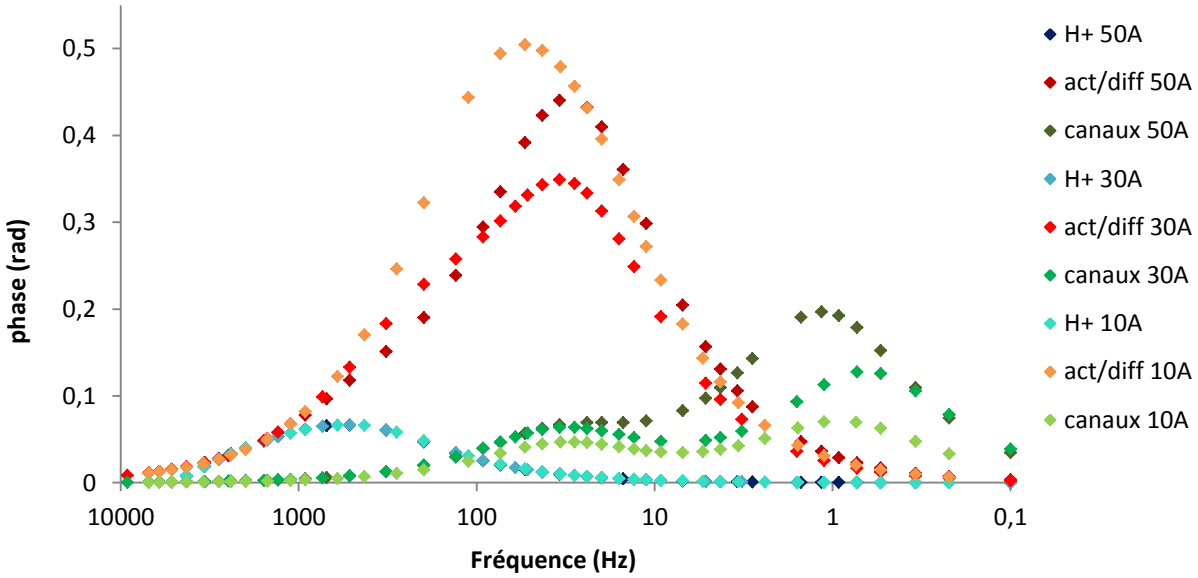


FIGURE A.4 : DIAGRAMME DE BODE (PHASE UNIQUEMENT) DU MODELE D'IMPEDANCE DE C13 POUR TROIS COURANTS

De même le Tableau A.3 est identique au tableau 4.15 mais présente les valeurs obtenues pour les courbes C7 et C13.

TABLEAU A.3 : FREQUENCES DE COUPURE DES DIFFERENTS PHENOMENES MODELISES POUR C7 ET C13

	i (A/cm²)	f_c H^+ (Hz)	f_c act (Hz)	f_c diff (Hz)	f_c can1(Hz)	f_c can2 (Hz)
C7 75 °C 1,5 bara	1,0	390	211	36	5,5	0,9
	0,9	386	190	36	5,5	1,3
	0,8	382	169	36	5,5	1,5
	0,7	378	148	36	5,5	1,5
	0,6	374	127	36	5,5	1,4
	0,5	371	106	36	5,5	1,3
	0,4	367	85	36	5,5	1,0
	0,3	364	64	36	5,5	0,7
	0,2	360	42	36	5,5	0,8
C13 60 °C 4 bara	1,0	318	220	15	31,9	0,9
	0,9	316	198	15	31,9	0,7
	0,8	314	176	15	31,9	0,8
	0,7	312	154	15	31,9	0,6
	0,6	311	132	15	31,9	0,6
	0,5	309	110	15	31,9	0,6
	0,4	307	88	15	31,9	0,6
	0,3	306	66	15	31,9	0,8
	0,2	304	44	15	31,9	0,8

Annexe B

Compléments sur les résultats expérimentaux et la modélisation dynamique petit signal des monocellules électrolyseur

B.1 Comparaison des courbes de polarisation des deux cellules

Dans le chapitre 5, les graphiques présentés correspondent aux courbes de polarisation à 9,5 barg. Les courbes à 1 barg et 5,25 barg sont montrées ici, les tendances sont identiques à celles précédemment décrites.

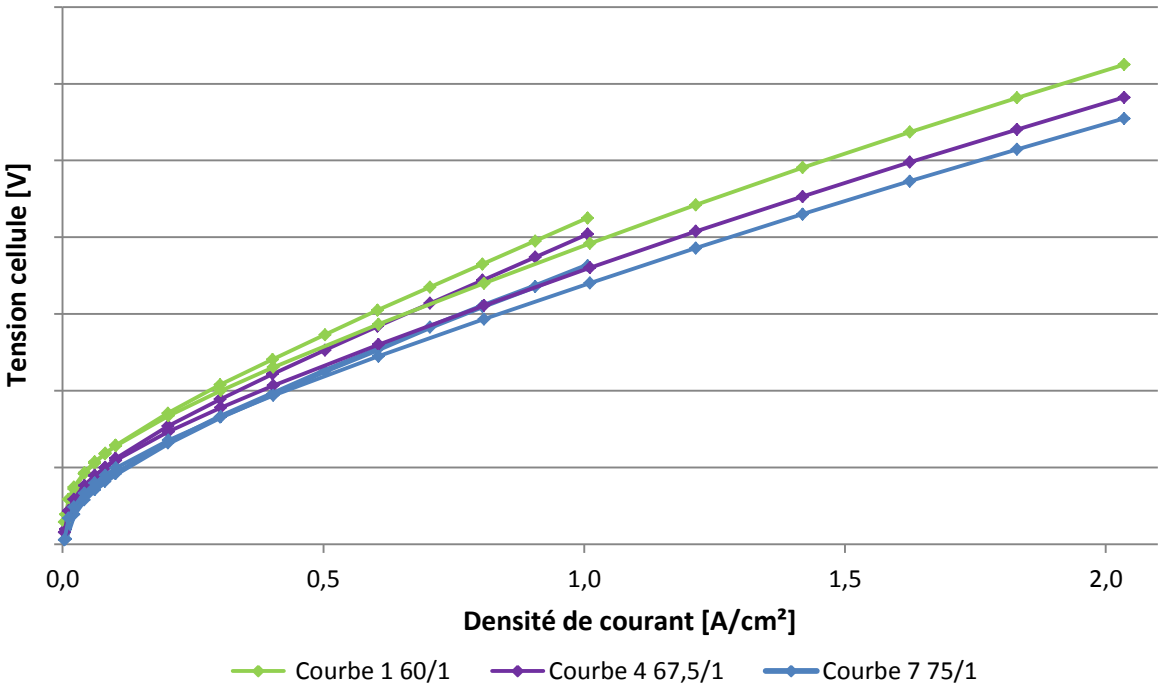


FIGURE B.1 : COMPARAISON DES COURBES V(I) DES DEUX CELLULES ELYZ A 1 BARG

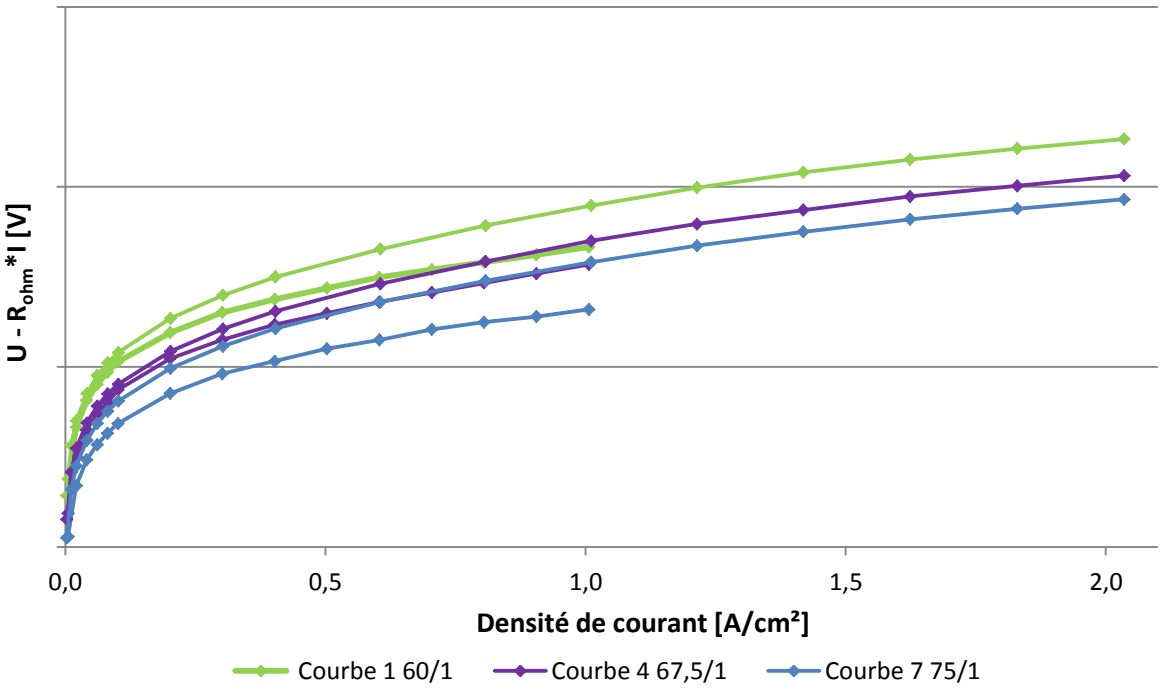


FIGURE B.2 : COMPARAISON DES COURBES V(I) SANS LES PERTES OHMIQUES DES DEUX CELLULES ELYZ A 1 BARG

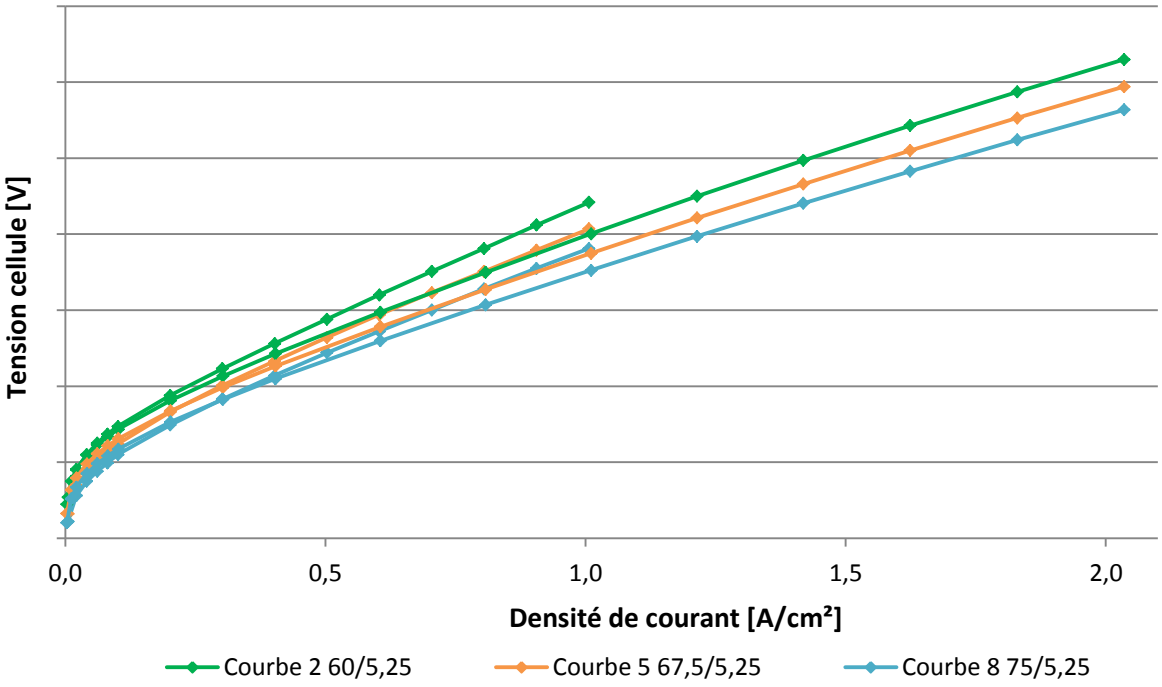


FIGURE B.3 : COMPARAISON DES COURBES V(I) DES DEUX CELLULES ELYZ A 5,25 BARG

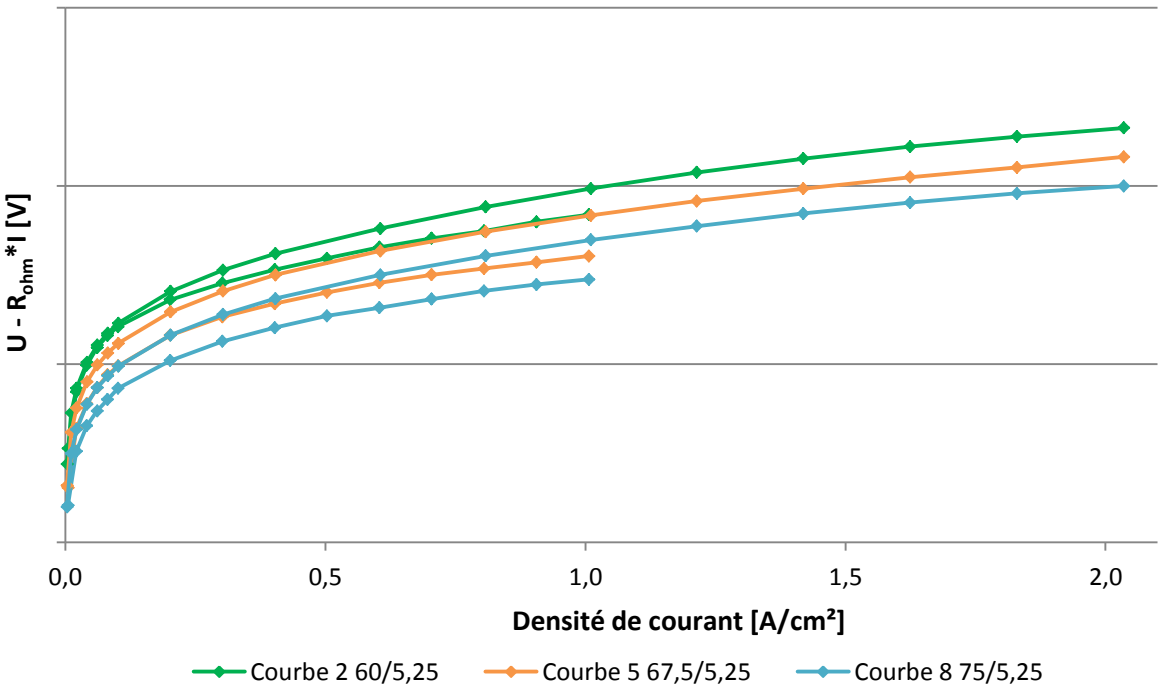


FIGURE B.4 : COMPARAISON DES COURBES V(I) SANS LES PERTES OHMIQUES DES DEUX CELLULES ELYZ A 5,25 BARG

B.2 Comparaison de la dérivée analytique et de la résistance BF

Dans la partie 5.4.1.2 du chapitre 5, la comparaison est réalisée pour la courbe C7 avec la cellule Zeta, les résultats pour les 8 autres courbes du PEX sont présentés ici.

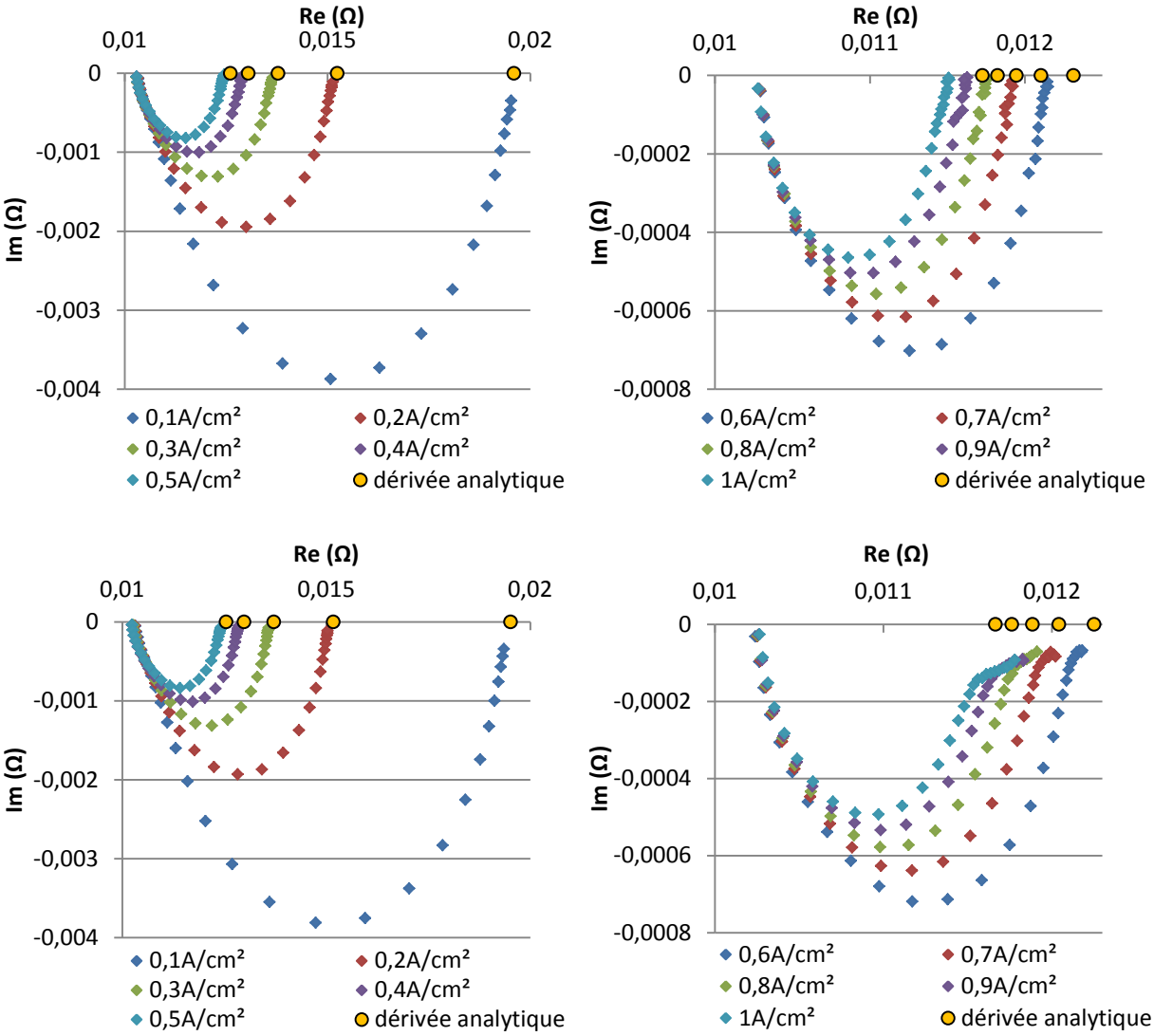


FIGURE B.5 : COMPARAISON ENTRE LA DERIVEE ET LA RESISTANCE BF DES SPECTRES D'IMPEDANCE DES COURBES C1, C2

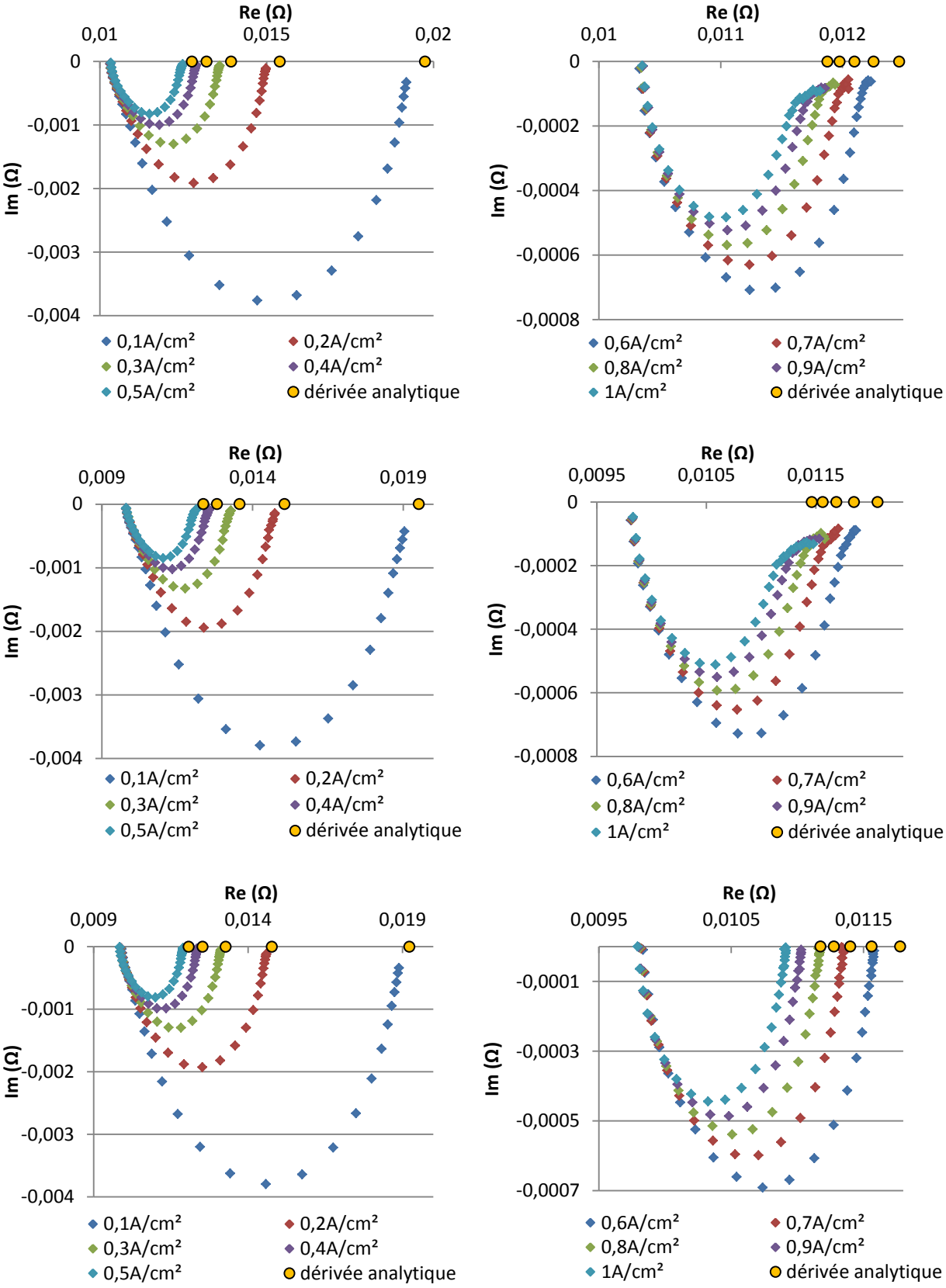


FIGURE B.6 : COMPARAISON ENTRE LA DERIVEE ET LA RESISTANCE BF DES SPECTRES D'IMPEDANCE DES COURBES C3, C4 ET C5

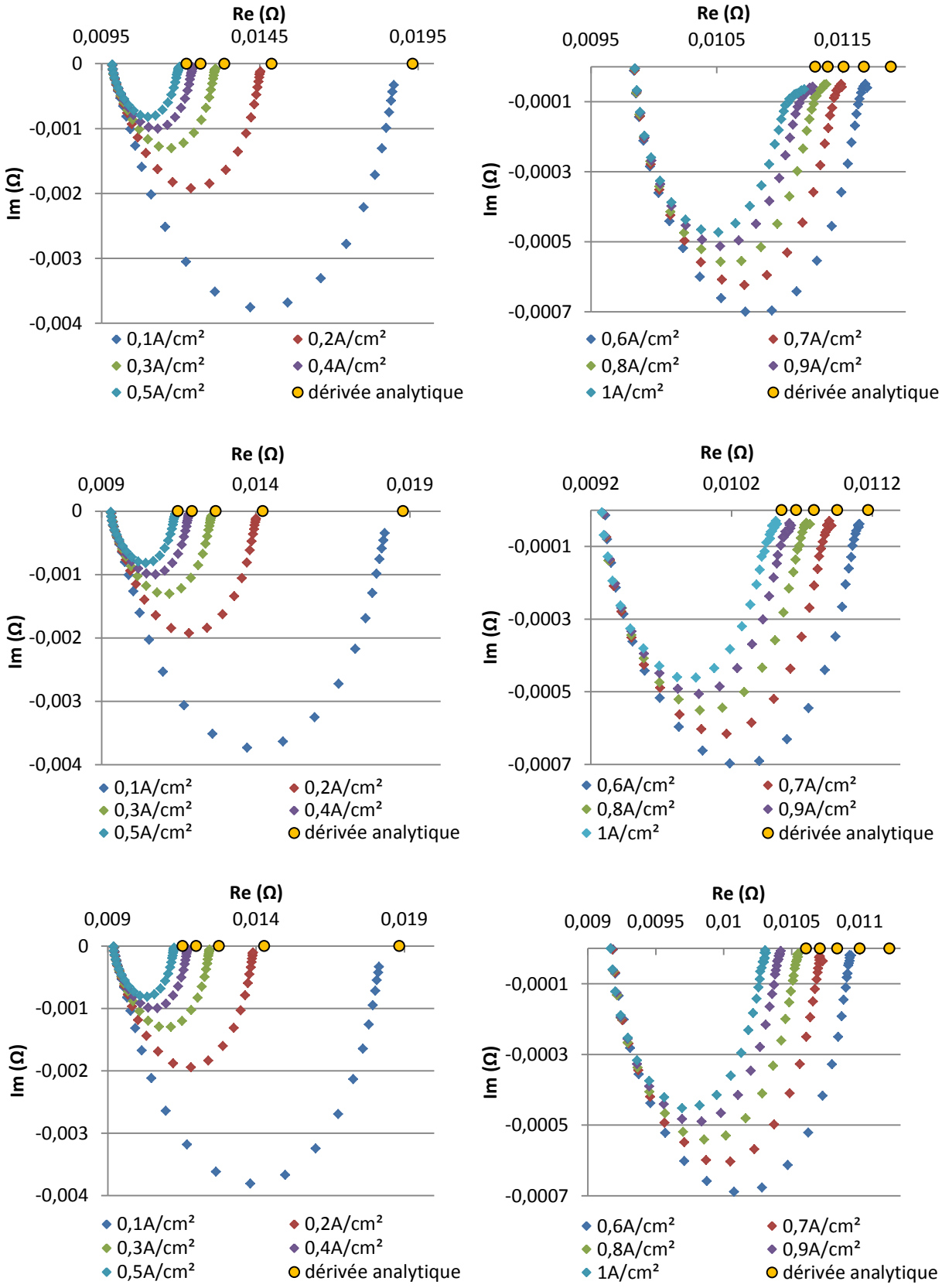


FIGURE B.7 : COMPARAISON ENTRE LA DERIVEE ET LA RESISTANCE BF DES SPECTRES D'IMPEDANCE DES COURBES C6, C8 ET C9

Entre 0,1 et 0,5 A/cm , dérivée analytique de la courbe V(I) et résistance de polarisation coïncident pour toutes les courbes. En revanche, on observe un décalage entre 0,5 et 1 A/cm pour les courbes tracées avant la dégradation des performances de la cellule (C1, C5 et C9). Comme pour la courbe C7, ces décalages peuvent être attribués à plusieurs causes, dont l'emploi d'un R_{elec} moyen dans le calcul de la dérivée et l'hypothèse d'un R_{diff} constant avec le courant. Pour la courbe C8, tracée le second jour, c'est-à-dire avec une faible dégradation, l'écart est faible. Enfin pour les courbes C2, C3, C4 et C6, la différence est fictivement réduite car la dégradation entraîne un déplacement des points basse fréquence parallèlement à l'axe des réels.

B.3 Comparaison entre modèle d'impédance et spectrogrammes

Au chapitre 5 paragraphe 5.4.2, les graphiques affichés correspondent aux résultats obtenus pour la courbe C5. Les résultats pour les courbes C1, C7 et C9 sont exposés ici, ils sont similaires.

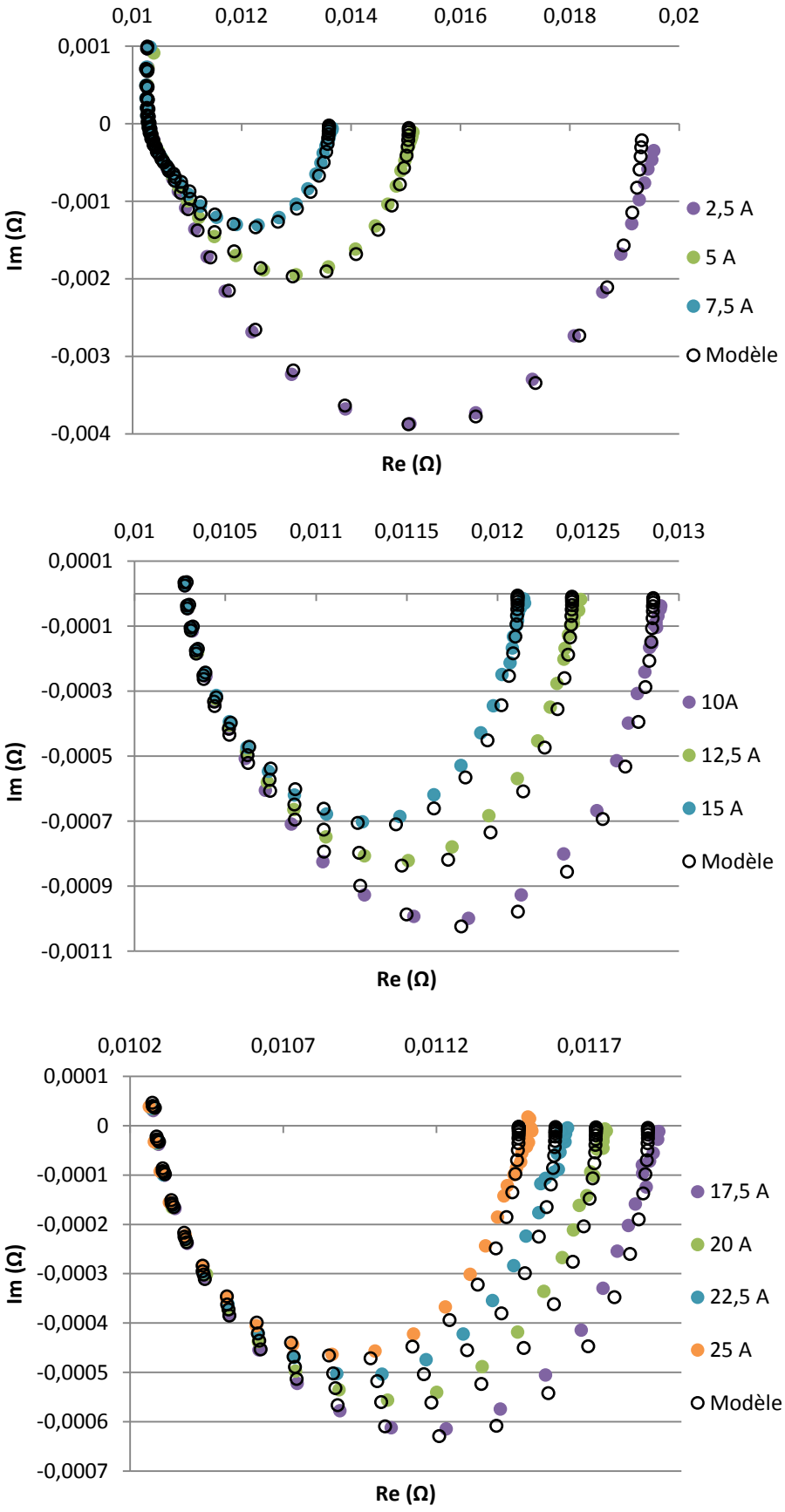


FIGURE B.8 : COMPARAISON DU MODELE ET DES SPECTRES D'IMPEDANCE EXPERIMENTAUX DE LA COURBE C1 DE LA CELLULE ZETA

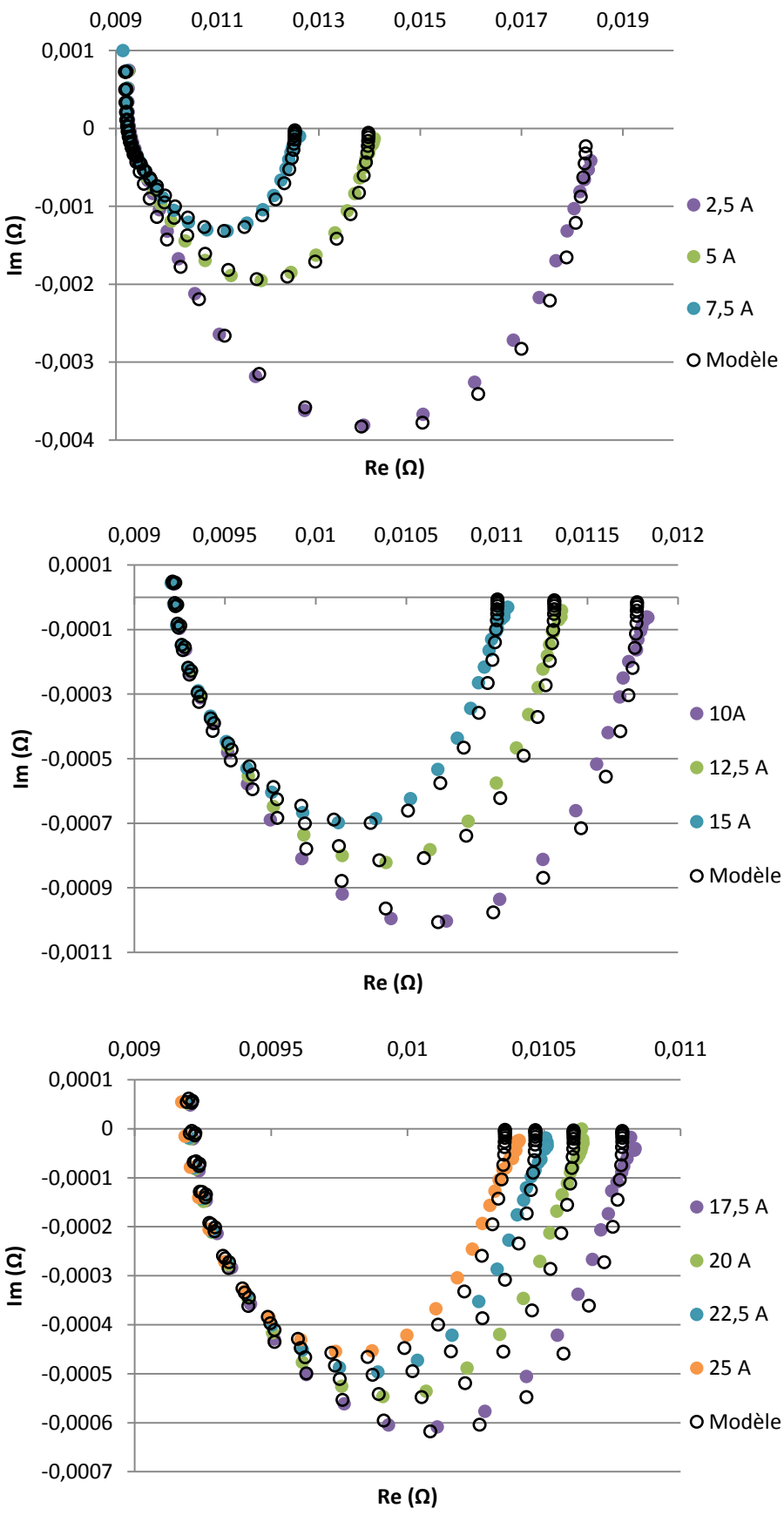


FIGURE B.9 : COMPARAISON DU MODELE ET DES SPECTRES D'IMPEDANCE EXPERIMENTAUX DE LA COURBE C7 DE LA CELLULE ZETA

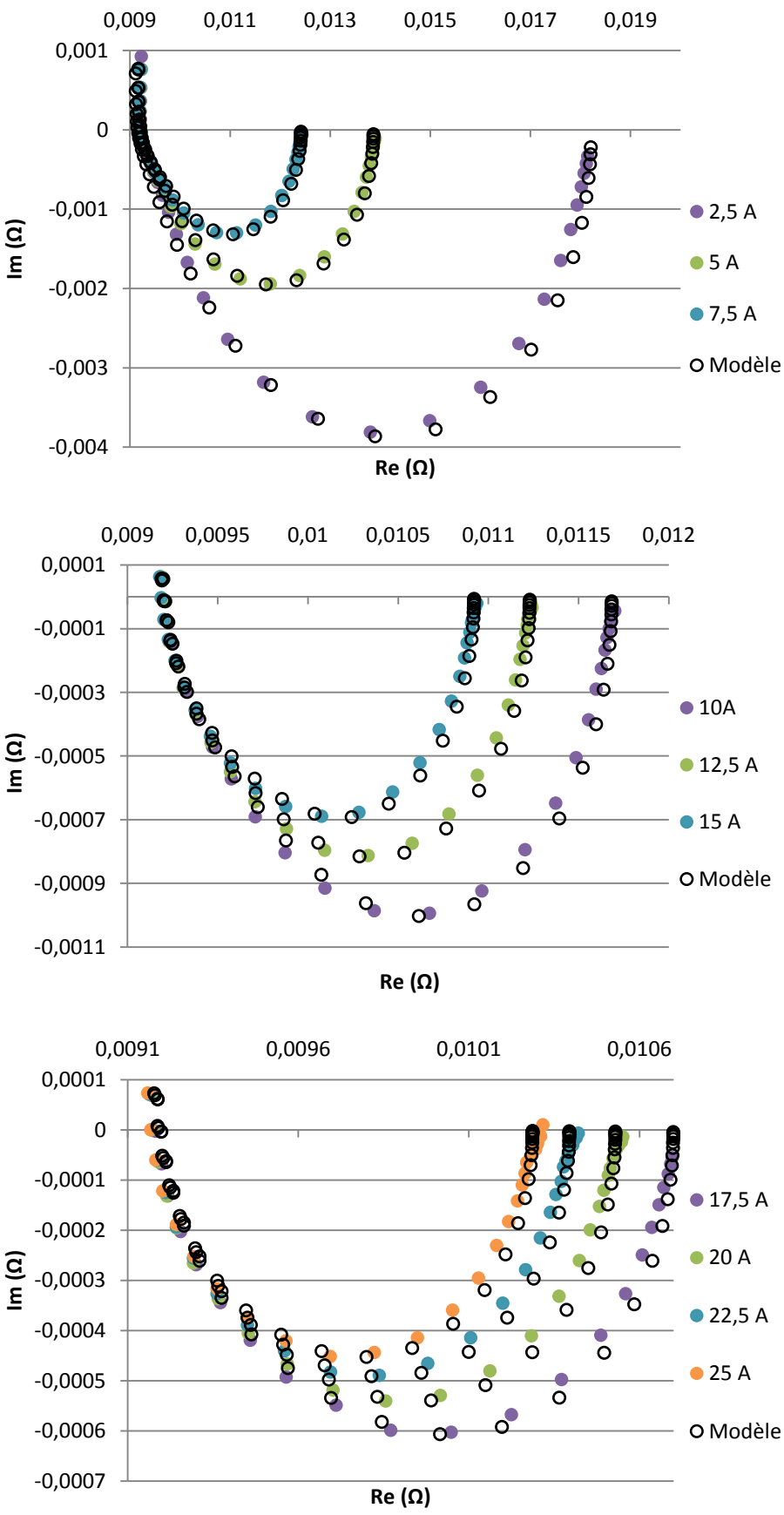


FIGURE B.10 : COMPARAISON DU MODELE ET DES SPECTRES D'IMPEDANCE EXPERIMENTAUX DE LA COURBE C9 DE LA CELLULE ZETA

Annexe C

Equations du modèle d'impédance final pile à combustible

Le modèle dynamique petit signal PAC est présenté au chapitre 2, paragraphe 2.3.7. Au chapitre 4 paragraphe 4.4.5, il est modifié pour prendre en compte l'impédance de canal. La Figure C.1 illustre le modèle d'impédance PAC résultant.

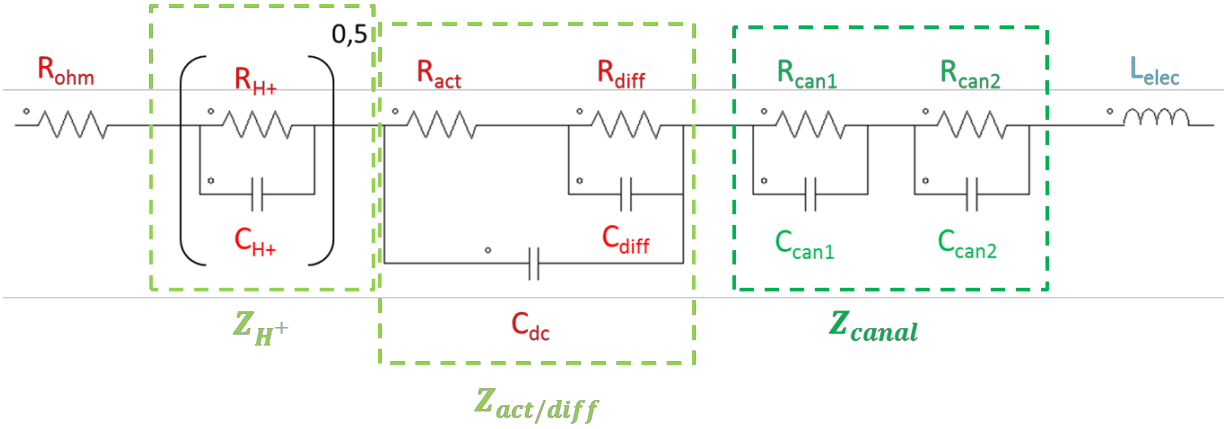


FIGURE C.1 : MODELE D'IMPEDANCE D'UNE PAC H_2/AIR INCLUANT L'IMPEDANCE DE CANAL

Pour mémoire, le modèle est basé sur les relations suivantes (équations (4.22) et (2.109) à (2.113)) :

$$R_{ohm} = -a * I + b$$

$$R_{H^+} = k * R_{ohm}$$

$$R_{act} = \frac{RT}{\alpha nF}\frac{1}{I}$$

$$R_{diff} = \frac{RT}{\beta nF}\frac{1}{I_{lim} - I}$$

$$C_{diff} = \frac{\delta^2 / D_{eff}}{2R_{diff}}$$

$$D_{eff} = \frac{I_{lim}\delta RT}{nFSP_{O_2}}$$

L'impédance du circuit s'écrit :

$$Z_{total} = R_{ohm} + Z_{H^+} + Z_{act/diff} + Z_{canal} + i\,L_{elec}\omega \qquad \text{(C.1)}$$

Dans la suite des calculs, M sera utilisé pour le module et θ pour l'argument.

L'impédance d'un circuit R//C affecté d'une puissance non entière s'écrit :

$$Z = \frac{R}{(1+jRC\omega)^{pne}} = \frac{R}{M^{pne}(\cos(pne*\theta)+i\sin(pne*\theta))^{pne}} = \frac{R}{M^{pne}}(\cos(pne*\theta)-i\sin(pne*\theta)) \quad \text{(C.2)}$$

avec :

$$M = \sqrt{1+(RC\omega)^2} \quad \text{(C.3)}$$

$$\theta = atan(RC\omega) \quad \text{(C.4)}$$

On en déduit :

$$M_{H^+} = \sqrt{1+(R_{H^+}C_{H^+}\omega)^2} \quad \text{(C.5)}$$

$$\theta_{H^+} = atan(R_{H^+}C_{H^+}\omega) \quad \text{(C.6)}$$

$$M_{diff} = \sqrt{1+(R_{diff}C_{diff}\omega)^2} \quad \text{(C.7)}$$

$$\theta_{diff} = atan(R_{diff}C_{diff}\omega) \quad \text{(C.8)}$$

L'impédance de l'imbrication activation/diffusion est donnée par la formule :

$$Z_{act/diff} = \frac{1}{M_{int}}\left[R_{act}cos\theta_{int} + \frac{R_{diff}}{M_{diff}}cos(\theta_{diff}+\theta_{int})\right] - i\frac{1}{M_{int}}\left[R_{act}sin\theta_{int} + \frac{R_{diff}}{M_{diff}}sin(\theta_{diff}+\theta_{int})\right] \quad \text{(C.9)}$$

avec :

$$M_{int} = \sqrt{\left(1+C_{dc}\omega\left(\frac{R_{diff}}{M_{diff}}\right)sin\theta_{diff}\right)^2 + (C_{dc}\omega)^2\left(R_{act}+\frac{R_{diff}}{M_{diff}}cos\theta_{diff}\right)^2} \quad \text{(C.10)}$$

$$\theta_{int} = atan\left(\frac{C_{dc}\omega\left(R_{act}+\frac{R_{diff}}{M_{diff}}cos\theta_{diff}\right)}{1+C_{dc}\omega\left(\frac{R_{diff}}{M_{diff}}\right)sin\theta_{diff}}\right) \quad \text{(C.11)}$$

La démonstration de cette formule se trouve dans l'annexe 1 de la thèse de B. Morin [Mor13].

L'impédance de canal s'écrit :

$$Z_{canal} = Z_{can1} + Z_{can2} = \frac{R_{can1}}{1 + i\, R_{can1} C_{can1} \omega} + \frac{R_{can2}}{1 + i\, R_{can2} C_{can2} \omega} \tag{C.12}$$

On en déduit les expressions suivantes de l'impédance dans le plan de Nyquist :

$$\begin{aligned} Re(Z_{total}) = R_{ohm} &+ \left(\left(\frac{R_{H^+}}{M_{H^+}} \right)^{0,5} \cos(0,5 * \theta_{H^+}) \right) \\ &+ \frac{1}{M_{int}} \left[R_{act} cos\theta_{int} + \frac{R_{diff}}{M_{diff}} cos(\theta_{diff} + \theta_{int}) \right] \\ &+ \frac{R_{can1}}{1 + (\, R_{can1} C_{can1} \omega)^2} + \frac{R_{can2}}{1 + (R_{can2} C_{can2} \omega)^2} \end{aligned} \tag{C.13}$$

$$\begin{aligned} Im(Z_{total}) = \; L_{elec}\omega &- \left(\left(\frac{R_{H^+}}{M_{H^+}} \right)^{0,5} \sin(0,5 * \theta_{H^+}) \right) \\ &- \frac{1}{M_{int}} \left[R_{act} sin\theta_{int} + \frac{R_{diff}}{M_{diff}} sin(\theta_{diff} + \theta_{int}) \right] \\ &- \frac{{R_{can1}}^2 C_{can1} \omega}{1 + (\, R_{can1} C_{can1} \omega)^2} - \frac{{R_{can2}}^2 C_{can2} \omega}{1 + (R_{can2} C_{can2} \omega)^2} \end{aligned} \tag{C.14}$$

Bibliographie

[Aba16] Abalone Interim, « Siège social », 2016. [Online]. Available: http://www.abalone-interim.com/p/notre-siege-social-205.html. [Accessed: 23-févr-2016].

[Ade15] ADEME, « Mix électrique 100% renouvelable ? Analyses et optimisations », 2015. [Online]. Available: http://www.ademe.fr/mix-electrique-100-renouvelable-analyses-optimisations. [Accessed: 16-févr-2016].

[Ade16] ADEME, « L'Hydrogène dans la transition énergétique », 2016. [Online]. Available: http://www.ademe.fr/hydrogene-transition-energetique-l. [Accessed: 15-févr-2016].

[Agb11] K. S. Agbli, M. C. Péra, D. Hissel, O. Rallières, C. Turpin, et I. Doumbia, « Multiphysics simulation of a PEM electrolyser: Energetic Macroscopic Representation approach », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, n°. 2, p. 1382‑1398, janv. 2011.

[Ahn91] J. Ahn et K. Ledjeff, « Process for storing and converting energy in a regenerative fuel cell with ion-exchange membrane », U.S. Patent EP 0 472 9221991.

[Ahn92] J. Ahn et R. Holze, « Bifunctional electrodes for an integrated water-electrolysis and hydrogen-oxygen fuel cell with a solid polymer electrolyte », *Journal of applied electrochemistry*, vol. 22, n°. 12, p. 1167–1174, 1992.

[Air16] Air Liquide, « Projet EoLHY », 2016. [Online]. Available: http://www.airliquideadvancedtechnologies.com/fr/test-3.html. [Accessed: 22-janv-2016].

[Alb05] M. Al-Baghdadi, « Modelling of proton exchange membrane fuel cell performance based on semi-empirical equations », *Renewable Energy*, vol. 30, n°. 10, p. 1587‑1599, août. 2005.

[Alt11] S. Altmann, T. Kaz, et K. A. Friedrich, « Bifunctional electrodes for unitised regenerative fuel cells », *Electrochimica Acta*, vol. 56, n°. 11, p. 4287‑4293, avr. 2011.

[And12] E. Anderson, « Recent Advances in PEM Electrolysis and their Implications for Hydrogen Energy Markets », mai-2012.

[And14] J. Andrews et S. S. Mohammadi, « Towards a 'proton flow battery': Investigation of a reversible PEM fuel cell with integrated metal-hydride hydrogen storage », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, n°. 4, p. 1740 ‑ 1751, 2014.

[Anr16] ANR, « Projet STHYME », 2016. [Online]. Available: http://www.agence-nationale-recherche.fr/suivi-bilan/editions-2013-et-anterieures/energie-durable/production-renouvelable-et-gestion-de-l-electricite/fiche-projet-h-pac-2010/?tx_lwmsuivibilan_pi2%5BCODE%5D=ANR-10-HPAC-0007. [Accessed: 22-janv-2016].

[Ant00] O. Antoine et R. Durand, « RRDE study of oxygen reduction on Pt nanoparticles inside Nafion®: H2O2 production in PEMFC cathode conditions », *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 30, n°. 7, p. 839–844, 2000.

[Ant01] O. Antoine, Y. Bultel, et R. Durand, « Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion® », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 499, n°. 1, p. 85–94, 2001.

[Are16] AREVA SE, « La Greenergy Box™: la solution AREVA de stockage de l'énergie alliant fiabilité, faible maintenance et respect de l'environnement. », 2016. [Online]. Available: http://www.areva.com/FR/activites-4461/la-greenergy-box-la-solution-areva-de-stockage-de-lnergie-alliant-fiabilit-faible-maintenance-et-respect-de-lenvironnement.html. [Accessed: 22-janv-2016].

[Ata14] Atawey, « Lancement de THEMIS », 2014. [Online]. Available: http://atawey.com/fr/actualites/communique-de-presse-15.html. [Accessed: 23-févr-2016].

[Ata16] Atawey, « ATAWEY, solutions d'autonomie énergétique pour sites isolés », 2016. [Online]. Available: http://atawey.com/. [Accessed: 22-janv-2016].

[Awa11] A. Awasthi, K. Scott, et S. Basu, « Dynamic modeling and simulation of a proton exchange membrane electrolyzer for hydrogen production », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, n°. 22, p. 14779‑14786, nov. 2011.

[Bag09] V. Baglio et al., « Solid Polymer Electrolyte Water Electrolyser Based on Nafion-TiO2 Composite Membrane for High Temperature Operation », *Fuel Cells*, vol. 9, n°. 3, p. 247–252, 2009.

[Bai13] K. D. Baik, I. M. Kong, B. K. Hong, S. H. Kim, et M. S. Kim, « Local measurements of hydrogen crossover rate in polymer electrolyte membrane fuel cells », *Applied Energy*, vol. 101, p. 560‑566, janv. 2013.

[Bak08] D. Baker, W. Gu, Y. Liu, et M. Mathias, « Tutorial: Frontiers in Application of Impedance Diagnostics to H2-Fed Polymer Electrolyte Fuel Cells », in *Meeting Abstracts*, 2008, p. 914–914.

[Bar05] F. Barbir, T. Molter, et L. Dalton, « Efficiency and weight trade-off analysis of regenerative fuel cells as energy storage for aerospace applications », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, n°. 4, p. 351‑357, mars. 2005.

[Bar13a] F. Barbir, *PEM fuel cells: theory and practice 2nd ed*. Amsterdam: Elsevier Academic Press, 2013.

[Bar13b] F. Barnu, « Hydrogène - Nouvelle Energie Verte », *La Recherche*, 2013.

[Bau04] M. Bautista, Y. Bultel, et P. Ozil, « Polymer electrolyte membrane fuel cell modelling: dc and ac solutions », *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 82, n°. 7, p. 907–917, 2004.

[Bec10] S. Becker et V. Karri, « Predictive models for PEM-electrolyzer performance using adaptive neuro-fuzzy inference systems », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, n°. 18, p. 9963‑9972, sept. 2010.

[Ben06] D. J. Bents, V. J. Scullin, B.-J. Chang, D. W. Johnson, C. P. Garcia, et I. J. Jakupca, « Hydrogen-oxygen PEM regenerative fuel cell development at Nasa Glenn Research Center », *Fuel Cells Bulletin*, vol. 2006, n°. 1, p. 12–14, 2006.

[Bia08] C. Biaku, N. Dale, M. Mann, H. Salehfar, A. Peters, et T. Han, « A semiempirical study of the temperature dependence of the anode charge transfer coefficient of a 6kW PEM electrolyzer », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, n°. 16, p. 4247‑4254, août. 2008.

[Bih14] P. Bihouix, « Face à la raréfaction des métaux : croissance verte ou low tech ? », presented at the Ateliers du Shift, 2014.

[Blo16] Bloomenergy, 2016. [Online]. Available: http://www.bloomenergy.com/. [Accessed: 14-févr-2016].

[Boc73] J. O. Bockris et Z. Nagy, « Symmetry factor and transfer coefficient. A source of confusion in electrode kinetics », *Journal of Chemical Education*, vol. 50, n°. 12, p. 839, 1973.

[Bon61] J. S. Bone et M. D. Read, « Regenerative Ion Exchange Membrane Fuel Cell Developments », in *Energy Conversion for Space Power*, N. W. Snyder, Éd. New York London: Academic Press, 1961, p. 461 ‑ 468.

[Bre05] J. Brey, C. Rodriguez-Bordallo, R. Makkus, S. Grootjes, et E. Middelman, « Development of a new reversible fuel cell stack: Revcell », presented at the 2nd European Hydrogen Energy Conference, Saragossa, 2005.

[Bro16] Bronkhorst, « Le CEM Système d'évaporation de liquide contrôlé - Br-FR - Bronkhorst® », 2016. [Online]. Available: http://www.bronkhorst.fr/fr/produits/vapeur/. [Accessed: 12-janv-2016].

[Büc09] F. N. Büchi, M. Inaba, et T. J. Schmidt, *Polymer electrolyte fuel cell durability*. Springer, 2009.

[Bul02] Y. Bultel, L. Géniès, 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, n°. 1, p. 143–155, 2002.

[Cab09] T. L. Cable, J. A. Setlock, et S. C. Farmer, « Regenerative Operation of the NASA Symmetrical Support Solid Oxide Fuel Cell », in *Advances in Solid Oxide Fuel Cells III: Ceramic and Engineering Science Proceedings, Volume 28, Issue 4*, John Wiley & Sons, Inc., 2009, p. 103–113.

[Car13] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, et D. Stolten, « A comprehensive review on PEM water electrolysis », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, n°. 12, p. 4901‑4934, avr. 2013.

[Cea12] CEA, « Le stockage stationnaire de l'énergie ». 2012.

[Cea13] CEA, « CLEFS CEA », vol. II. Transformation, stockage, transport et distribution, n°. 61, 2013.

[Cha06] B. Chang, D. W. Johnson, D. J. Bents, V. J. Scullin, et I. J. Jakupca, « Continous Operation of Polymer Electrolyte Membrane Regenerative Fuel Cell System for Energy Storage », *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, vol. 4, n°. 4, p. 497‑500, mai. 2006.

[Cha15a] M. Chandesris, C. Robin, et Y. Bultel, « A simple physic-based model to analyse the difference between the low frequency limit of the impedance and the slope of the polarization curve », presented at the 6th International Conference on Fundamentals and Development of Fuel Cells, Toulouse, France, 2015.

[Cha15b] M. Chandesris, C. Robin, M. Gerard, et Y. Bultel, « Investigation of the difference between the low frequency limit of the impedance spectrum and the slope of the polarization curve », *Electrochimica Acta*, vol. 180, p. 581‑590, oct. 2015.

[Che13a] S. Chevalier, D. Trichet, B. Auvity, J. C. Olivier, C. Josset, et M. Machmoum, « Multiphysics DC and AC models of a PEMFC for the detection of degraded cell parameters », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, n°. 26, p. 11609‑11618, août. 2013.

[Che13b] S. Chevalier, « Modélisation multiphysique de l'impédance des piles à combustible PEM. Application au diagnostic de stack par spectroscopie. », Université de Nantes, 2013.

[Che13c] S.-J. Cheng, J.-M. Miao, et S.-J. Wu, « Use of metamodeling optimal approach promotes the performance of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) », *Applied Energy*, vol. 105, p. 161‑169, mai. 2013.

[Che13d] S. Chevalier, C. Josset, J. C. Olivier, B. Auvity, D. Trichet, et M. Machmoum, « Numerical simulation of localized impedance along a segmented PEM fuel cell », presented at the 5th International Conference on Fundamentals and Development of Fuel Cells, Karlsruhe, Germany, 2013.

[Cho04] P. Choi, « A simple model for solid polymer electrolyte (SPE) water electrolysis », *Solid State Ionics*, vol. 175, n°. 1‑4, p. 535‑539, nov. 2004.

[Cis03] A. J. Cisar, O. J. Murphy, et E. Clarke, « Bifunctional catalytic electrode », U.S. Patent US 2003/00685442003.

[Cis97] A. J. Cisar, A. Gonzalez-Martin, G. Duncan Hitchens, et O. J. Murphy, « Membrane with internal passages to permit fluid flow and an electrochemical cell containing the same », U.S. Patent 5 635 0391997.

[Cmr14] CMR, « CMR Prototech at 8th European Space Power Conference », 2014. [Online]. Available: http://www.prototech.no/index.cfm?id=223469. [Accessed: 24-mai-2014].

[Com14] Commissariat Général au Développement Durable, « Chiffres clés de l'énergie Edition 2013 ». 2014.

[Cor13] C. Corgnale et al., « Metal hydride bed system model for renewable source driven Regenerative Fuel Cell », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 580, p. S406‑S409, déc. 2013.

[Cos09] F. da Costa Lopes et E. H. Watanabe, « Experimental and theoretical development of a PEM electrolyzer model applied to energy storage systems », in *Power Electronics Conference, 2009. COBEP'09. Brazilian*, 2009, p. 775–782.

[Dal08] N. V. Dale, M. D. Mann, et H. Salehfar, « Semiempirical model based on thermodynamic principles for determining 6kW proton exchange membrane electrolyzer stack characteristics », *Journal of Power Sources*, vol. 185, n°. 2, p. 1348‑1353, déc. 2008.

[Dan03] R. C. Dante et al., « Fractional factorial design of experiments for PEM fuel cell performances improvement », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 28, n°. 3, p. 343–348, 2003.

[Dar10] C. Darras et al., « Sizing of photovoltaic system coupled with hydrogen/oxygen storage based on the ORIENTE model », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, n°. 8, p. 3322‑3332, avr. 2010.

[Dar12] C. Darras, M. Muselli, P. Poggi, C. Voyant, J.-C. Hoguet, et F. Montignac, « PV output power fluctuations smoothing: The MYRTE platform experience », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, n°. 19, p. 14015‑14025, oct. 2012.

[Dev07] D. Devilliers, « Cinétique électrochimique dans les systèmes inorganiques », Ed. Techniques Ingénieur, 2007.

[Dih09] S. S. Dihrab, K. Sopian, M. A. Alghoul, et M. Y. Sulaiman, « Review of the membrane and bipolar plates materials for conventional and unitized regenerative fuel cells », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, n°. 6‑7, p. 1663‑1668, août. 2009.

[Dod09] A. Doddathimmaiah et J. Andrews, « Theory, modelling and performance measurement of unitised regenerative fuel cells », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, n°. 19, p. 8157‑8170, oct. 2009.

[Dou09] G. Doucet, C. Etiévant, C. Puyenchet, S. Grigoriev, et P. Millet, « Hydrogen-based PEM auxiliary power unit », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, n°. 11, p. 4983‑4989, juin. 2009.

[Dpo16] Dpoint, « Fuel Cell Humidifiers | Dpoint », 2016. [Online]. Available: http://www.dpoint.ca/fuel-cell/. [Accessed: 12-janv-2016].

[Dub12] E. Dubois et H. Vandenborre, « Assembly for reversible fuel cell », U.S. Patent EP 2 424 0152012.

[Dup14] Dupont, « Nafion® Membranes Datasheet », 2014. [Online]. Available: http://www2.dupont.com/FuelCells/en_US/assets/downloads/dfc101.pdf. [Accessed: 26-févr-2014].

[Eik99] M. Eikerling et A. A. Kornyshev, « Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 475, n°. 2, p. 107–123, 1999.

[Ele16] ElectroPS, « Electro Power Systems – Smart distributed storage », 2016. [Online]. Available: http://electropowersystems.com/backup-power/. [Accessed: 22-janv-2016].

[Esa14] ESA, « Demonstration of a closed loop H2/O2 fuel cell system », 2014. [Online]. Available: http://telecom.esa.int/telecom/www/object/index.cfm?fobjectid=32454. [Accessed: 24-mai-2014].

[Fen14] S. Fenton, « Department of Energy & Climate Change Energy Storage Innovation », 2014.

[Flu16] Fluidat, « FLUIDAT® on the Net, mass flow and physical properties calculations », 2016. [Online]. Available: https://www.fluidat.com/default.asp. [Accessed: 12-janv-2016].

[Fon05] G. Fontès, « Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques », Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT, 2005.

[Fon07] G. Fontès, C. Turpin, S. Astier, et T. A. Meynard, « Interactions Between Fuel Cells and Power Converters: Influence of Current Harmonics on a Fuel Cell Stack », *IEEE Transactions on Power Electronics*, vol. 22, n°. 2, p. 670‑678, mars. 2007.

[Fon10] G. Fontès, C. Turpin, et S. Astier, « A Large-Signal and Dynamic Circuit Model of a PEM Fuel Cell: Description, Parameter Identification, and Exploitation », *Industrial Electronics, IEEE Transactions on*, vol. 57, n°. 6, p. 1874–1881, 2010.

[Fri13] D. L. Fritz, M. Carmo, J. Mergel, et D. Stolten, « An efficient numerical model with validation of a PEM electrolyzer », presented at the 4th European Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland, 2013.

[Fue03] Fuel Cells Bulletin, « Proton completes initial testing at China Lake », *Fuel Cells Bulletin*, vol. 2003, n°. 12, p. 6, décembre. 2003.

[Gai11] F. Gailly, « Alimentation électrique d'un site isolé à partir d'un générateur photovoltaïque associé à un tandem électrolyseur/pile à combustible (batterie H2/O2) », Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT, 2011.

[Gar12] R. García-Valverde, N. Espinosa, et A. Urbina, « Simple PEM water electrolyser model and experimental validation », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, n°. 2, p. 1927 ‑ 1938, 2012.

[Gas04] H. A. Gasteiger, J. E. Panels, et S. G. Yan, « Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading », *Journal of Power Sources*, vol. 127, n°. 1‑2, p. 162‑171, mars. 2004.

[Gén15] T. Génevé et al., « Voltammetric methods for diagnosis of internal leaks in a PEM stack », presented at the 6th International Conference on Fundamentals and Development of Fuel Cells, Toulouse, France, 2015.

[Gil11] E. Gileadi, *Physical Electrochemistry fundamentals, techniques and applications*. Weinheim: WILEY-VCH, 2011.

[Gil16] Gildemeister, « CellCube energy storage system from GILDEMEISTER energy solutions », 2016. [Online]. Available: http://energy.gildemeister.com/en/store. [Accessed: 22-janv-2016].

[Gin15] J. J. Giner-Sanz, E. M. Ortega, et V. Pérez-Herranz, « Statistical Analysis of the Effect of the Temperature and Inlet Humidities on the Parameters of a PEMFC Model », *Fuel Cells*, p. n/a‑n/a, avr. 2015.

[Gor06] H. Gorgun, « Dynamic modelling of a proton exchange membrane (PEM) electrolyzer », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 31, n°. 1, p. 29‑38, janv. 2006.

[Gor16] X. Gorce, « Les Indégivrables… mais pas qu'eux ». 2016.

[Gri01] S. A. Grigoriev, M. M. Khaliullin, N. V. Kuleshov, et V. N. Fateev, « Electrolysis of water in a system with a solid polymer electrolyte at elevated pressure », *Russian journal of electrochemistry*, vol. 37, n°. 8, p. 819–822, 2001.

[Gri09a] S. A. Grigoriev, P. Millet, S. A. Volobuev, et V. N. Fateev, « Optimization of porous current collectors for PEM water electrolysers », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, n°. 11, p. 4968‑4973, juin. 2009.

[Gri09b] S. A. Grigoriev et al., « Hydrogen safety aspects related to high-pressure polymer electrolyte membrane water electrolysis », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, n°. 14, p. 5986‑5991, juill. 2009.

[Gri10a] S. A. Grigoriev, P. Millet, K. A. Dzhus, H. Middleton, T. O. Saetre, et V. N. Fateev, « Design and characterization of bi-functional electrocatalytic layers for application in PEM unitized regenerative fuel cells », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, n°. 10, p. 5070‑5076, mai. 2010.

[Gri10b] S. A. Grigoriev, A. A. Kalinnikov, P. Millet, V. I. Porembsky, et V. N. Fateev, « Mathematical modeling of high-pressure PEM water electrolysis », *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 40, n°. 5, p. 921‑932, mai. 2010.

[Gri11a] S. A. Grigoriev, P. Millet, V. I. Porembsky, et V. N. Fateev, « Development and preliminary testing of a unitized regenerative fuel cell based on PEM technology », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, n°. 6, p. 4164‑4168, mars. 2011.

[Gri11b] S. A. Grigoriev, V. I. Porembskiy, S. V. Korobtsev, V. N. Fateev, F. Auprêtre, et P. Millet, « High-pressure PEM water electrolysis and corresponding safety issues », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, n°. 3, p. 2721‑2728, févr. 2011.

[Gro05] A. J. Grootjes et R. C. Makkus, « Development of an oxygen electrode for a unitized regenerative PEM fuel cell », presented at the Fuel Cell Seminar, San Antonio, US, 2005.

[Har06] K. W. Harrison, E. Hernández-Pacheco, M. Mann, et H. Salehfar, « Semiempirical Model for Determining PEM Electrolyzer Stack Characteristics », *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, vol. 3, n°. 2, p. 220, 2006.

[Har13] K. Harrison, M. Peters, et C. Ainscough, *Renewable Electrolysis Integrated Systems Development and Testing*. 2013.

[Hel16] Heliocentris, « Jupiter Independence », 2016. [Online]. Available: http://www.heliocentris.com/1/industry/power-solutions/zero-emission/. [Accessed: 22-janv-2016].

[Hne10] HNEI, « Hawaii Hydrogen Power Park », 2010. [Online]. Available: http://www.hnei.hawaii.edu/research/hawaii-hydrogen-power-park. [Accessed: 23-avr-2014].

[Hof80] D. R. Hofstadter, *Gödel, Escher, Bach an eternal golden braid*. Harmondsworth: Penguin Books, 1980.

[Hum16] Humidicore, « Humidicore™ Fuel Cell Humidification System », 2016. [Online]. Available: http://www.humidicore.com/. [Accessed: 11-janv-2016].

[Hyd16a] Hydrogenics, 2016. [Online]. Available: http://www.hydrogenics.com/. [Accessed: 14-févr-2016].

[Hyd16b] Hydrexia, « Hydrexia's Patented Hydrogen Storage Technology », 2016. [Online]. Available: http://hydrexia.com/hydrexia-hydrogen-storage-technology/. [Accessed: 22-janv-2016].

[Iac12] E. Iacona, J. Taine, et B. Tamain, *Les enjeux de l'énergie - 2e éd. - Après Fukushima*. Dunod, 2012.

[Iea15] IEA, « World Energy Outlook Special Report 2015: Energy and Climate Change », 2015. [Online]. Available: http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/weo-2015-special-report-energy-climate-change.html. [Accessed: 15-févr-2016].

[Ifp13a] IFP Energies Nouvelles, *Panorama 2013 : point sur le stockage massif de l'énergie*. 2013.

[Ifp13b] IFPEN, « L'hydrogène naturel : une contribution au mix énergétique ? », 2013. [Online]. Available: http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/actualites/communiques-de-presse/l-hydrogene-naturel-une-contribution-au-mix-energetique-ifpen-etudie-le-potentiel-des-sources-d-hydrogene-naturel-a-terre. [Accessed: 26-nov-2013].

[Ift06] M. U. Iftikhar, D. Riu, F. Druart, S. Rosini, Y. Bultel, et N. Retière, « Dynamic modeling of proton exchange membrane fuel cell using non-integer derivatives », *Journal of Power Sources*, vol. 160, n°. 2, p. 1170‑1182, oct. 2006.

[Ina06] M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, et Z. Ogumi, « Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells », *Electrochimica Acta*, vol. 51, n°. 26, p. 5746‑5753, août. 2006.

[Int13] International Energy Agency, *Key World Energy Statistics*. 2013.

[Ipc13] IPCC, « Summary for Policymakers », in *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA., Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley, 2013.

[Ira11] A. Iranzo, M. Muñoz, F. J. Pino, et F. Rosa, « Non-dimensional analysis of PEM fuel cell phenomena by means of AC impedance measurements », *Journal of Power Sources*, vol. 196, n°. 9, p. 4264‑4269, mai. 2011.

[Itm14] ITM, « ITM Power », 2014. [Online]. Available: http://www.itm-power.fr/. [Accessed: 02-janv-2014].

[Ito05] Y. Ito, Y. Takai, et T. Ishikawa, « Fuel Cell », U.S. Patent US 6 926 9822005.

[Ito11] H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, et H. Takenaka, « Properties of Nafion membranes under PEM water electrolysis conditions », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, n°. 17, p. 10527‑10540, août. 2011.

[Joh00] W. B. Johnson, « MEA degradation issues Opportunities and challenges using thin reinforced polymer electrolyte membranes ». [Online]. Available: http://iet.jrc.ec.europa.eu/fuel-cells/sites/fuel-cells/files/files/documents/events/mea_degradation_issues_opportunities_and_challenges_using_thin_reinforced_polymer_electrolyte_membranes_-_w._johnson.pdf.

[Jou06] X. Joulia, « Identification de Modèles Paramètriques », 2006.

[Jun12] C.-Y. Jung, W.-J. Kim, et S.-C. Yi, « Computational analysis of mixed potential effect in proton exchange membrane fuel cells », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, n°. 9, p. 7654‑7668, mai. 2012.

[Kok14] K. B. Kokoh et al., « Efficient multi-metallic anode catalysts in a PEM water electrolyzer », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, n°. 5, p. 1924‑1931, févr. 2014.

[Kul02] A. A. Kulikovsky, « The voltage–current curve of a polymer electrolyte fuel cell:“exact” and fitting equations », *Electrochemistry Communications*, vol. 4, n°. 11, p. 845–852, 2002.

[Kul12] A. A. Kulikovsky, « A model for local impedance of the cathode side of PEM fuel cell with segmented electrodes », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 159, n°. 7, p. F294–F300, 2012.

[Kul13] A. A. Kulikovsky et M. Eikerling, « Analytical solutions for impedance of the cathode catalyst layer in PEM fuel cell: Layer parameters from impedance spectrum without fitting », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 691, p. 13‑17, févr. 2013.

[Kul14] A. A. Kulikovsky, « Exact low–current analytical solution for impedance of the cathode catalyst layer in a PEM fuel cell », *Electrochimica Acta*, vol. 147, p. 773‑777, nov. 2014.

[Lam11] C. Lamy, D. J. Jones, C. Coutanceau, P. Brault, S. Martemianov, et Y. Bultel, « Do not forget the electrochemical characteristics of the membrane electrode assembly when designing a Proton Exchange Membrane Fuel Cell stack », *Electrochimica Acta*, vol. 56, n°. 28, p. 10406‑10423, déc. 2011.

[Lar03] J. Larminie et A. Dicks, *Fuel cell systems explained*. Chichester, West Sussex: J. Wiley, 2003.

[Las78] L. S. Lasdon, A. D. Waren, A. Jain, et M. Ratner, « Design and testing of a generalized reduced gradient code for nonlinear programming », *ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS)*, vol. 4, n°. 1, p. 34–50, 1978.

[Leb09] M. E. Lebbal et S. Lecœuche, « Identification and monitoring of a PEM electrolyser based on dynamical modelling », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, n°. 14, p. 5992‑5999, juill. 2009.

[Led95] K. Ledjeff, F. Mahlendorf, V. Peinecke, et A. Heinzel, « Development of electrode/membrane units for the reversible solid polymer fuel cell (RSPFC) », *Electrochimica Acta*, vol. 40, n°. 3, p. 315 ‑ 319, 1995.

[Lee13] B. Lee, K. Park, et H. Kim, « Dynamic simulation of PEM water electrolysis and comparison with experiments », *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 8, p. 235‑248, 2013.

[Lef09] M. Lefebvre, *EolHy Alimentation électrique ininterrompue autonome à partir de sources renouvelables intermittentes par production et stockage d'hydrogène et pile à combustible*. 2009.

[Lef13] C. Lefrou, P. Fabry, et J. C. Poignet, *Electrochimie: Concepts fondamentaux illustrés*. EDP Sciences, 2013.

[Lef14] M. Lefebvre, « Retour Projet EolHy », Mai-2014.

[Liu09] Y. Liu et al., « Proton Conduction and Oxygen Reduction Kinetics in PEM Fuel Cell Cathodes: Effects of Ionomer-to-Carbon Ratio and Relative Humidity », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 156, n°. 8, p. B970, 2009.

[Liu10a] Y. Liu, C. Ji, W. Gu, D. R. Baker, J. Jorne, et H. A. Gasteiger, « Proton Conduction in PEM Fuel Cell Cathodes: Effects of Electrode Thickness and Ionomer Equivalent Weight », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 157, n°. 8, p. B1154, 2010.

[Liu10b] Y. Liu, M. Mathias, et J. Zhang, « Measurement of Platinum Oxide Coverage in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell », *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 13, n°. 1, p. B1, 2010.

[Lut10] A. Lutz, E. Stewart, S. Busquet, M. Ewan, et R. Rocheleau, « Case Study: The Hawaii Hydrogen Power Park Demonstration at Kahua Ranch », *Sandia National Laboratories, Livermore, CA*, 2010.

[Mac11] J. D. Maclay, J. Brouwer, et G. S. Samuelsen, « Experimental results for hybrid energy storage systems coupled to photovoltaic generation in residential applications », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, n°. 19, p. 12130‑12140, sept. 2011.

[Mah16] MAHYTEC, « Nos solutions », 2016. [Online]. Available: http://www.mahytec.com/fr/nos-solutions/#1447171067337-b65880da-2bd65374-b048. [Accessed: 22-janv-2016].

[Mai11] J. Mainka, « Local impedance in H2/air Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC), Theoretical and experimental investigations », Université Henri Poincaré-Nancy, 2011.

[Mai14] J. Mainka, G. Maranzana, J. Dillet, S. Didierjean, et O. Lottin, « On the estimation of high frequency parameters of Proton Exchange Membrane Fuel Cells via Electrochemical Impedance Spectroscopy », *Journal of Power Sources*, vol. 253, p. 381‑391, mai. 2014.

[Mak05] R. Makharia, M. F. Mathias, et D. R. Baker, « Measurement of Catalyst Layer Electrolyte Resistance in PEFCs Using Electrochemical Impedance Spectroscopy », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, n°. 5, p. A970, 2005.

[Mal09] D. Malevich, E. Halliop, B. A. Peppley, J. G. Pharoah, et K. Karan, « Investigation of Charge-Transfer and Mass-Transport Resistances in PEMFCs with Microporous Layer Using Electrochemical Impedance Spectroscopy », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 156, n°. 2, p. B216, 2009.

[Man06] R. F. Mann, J. C. Amphlett, B. A. Peppley, et C. P. Thurgood, « Application of Butler–Volmer equations in the modelling of activation polarization for PEM fuel cells », *Journal of Power Sources*, vol. 161, n°. 2, p. 775‑781, oct. 2006.

[Mar08] P. G. Marambeas, S. Papathanassiou, S. N. Manias, S. Mouroutsos, et G. Ioannidis, « A power electronics conversion topology for regenerative fuel cell systems », in *Power Electronics Specialists Conference, 2008. PESC 2008. IEEE*, 2008, p. 216–222.

[Mar09] F. Marangio, M. Santarelli, et M. Cali, « Theoretical model and experimental analysis of a high pressure PEM water electrolyser for hydrogen production », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, n°. 3, p. 1143‑1158, févr. 2009.

[Mar12] G. Maranzana et al., « A proton exchange membrane fuel cell impedance model taking into account convection along the air channel: On the bias between the low frequency limit of the impedance and the slope of the polarization curve », *Electrochimica Acta*, vol. 83, p. 13‑27, nov. 2012.

[Mat08] M. Mathias, D. Baker, J. Zhang, Y. Liu, et W. Gu, « Frontiers in Application of Impedance Diagnostics to H2-Fed Polymer Electrolyte Fuel Cells », *ECS Transactions*, vol. 13, n°. 13, p. 129‑152, 2008.

[Mcp16] McPhy, « McPhy - Stockage d'hydrogène solide », 2016. [Online]. Available: http://www.mcphy.com/fr/produits/stockage-hydrogene-solide/. [Accessed: 22-janv-2016].

[Med10] P. Medina et M. Santarelli, « Analysis of water transport in a high pressure PEM electrolyzer », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, n°. 11, p. 5173‑5186, juin. 2010.

[Mil07] P. Millet, « Électrolyseurs de l'eau à membrane acide », *Techniques de l'ingénieur Réacteurs chimiques*, vol. base documentaire : TIB330DUO., n°. ref. article : j4810, 2007.

[Mil11a] P. Millet, R. Ngameni, S. A. Grigoriev, et V. N. Fateev, « Scientific and engineering issues related to PEM technology: Water electrolysers, fuel cells and unitized regenerative systems », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, n°. 6, p. 4156‑4163, mars. 2011.

[Mil11b] P. Millet, N. Mbemba, S. A. Grigoriev, V. N. Fateev, A. Aukauloo, et C. Etiévant, « Electrochemical performances of PEM water electrolysis cells and perspectives », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, n°. 6, p. 4134‑4142, mars. 2011.

[Mil13] P. Millet, « In-situ electrochemical characterization of PEM Water Electrolysis electrodes », presented at the 1st International Workshop on Durability and Degradation Issues in PEM Electrolysis Cells and its Components, Freiburg, Germany, 2013.

[Mil96] P. Millet, F. Andolfatto, et R. Durand, « Design and performance of a solid polymer electrolyte water electrolyzer », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 21, n°. 2, p. 87 ‑ 93, 1996.

[Mit08] C. K. Mittelsteadt et W. Braff, « Advanced Bipolar Plate for a Unitized Regenerative Fuel Cell », *ECS Transactions*, vol. 16, n°. 2, p. 1891–1899, 2008.

[Mit12] C. K. Mittelsteadt et J. A. Staser, « 10.42 - Electrolyzer Membranes », in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, K. Matyjaszewski et M. Möller, Éd. Amsterdam: Elsevier, 2012, p. 849 ‑ 871.

[Mit98] F. Mitlitsky, B. Myers, et A. H. Weisberg, « Regenerative fuel cell systems », *Energy & Fuels*, vol. 12, n°. 1, p. 56–71, 1998.

[Mit99] F. Mitlitsky, B. Myers, A. H. Weisberg, T. M. Molter, et W. F. Smith, « Reversible (Unitized) PEM Fuel Cell Devices », presented at the Portable Fuel Cells Conference, Lucerne, Switzerland, 1999.

[Mor13] B. Morin, « Hybridation d'une pile à combustible par des supercondensateurs: vers une solution passive et directe », Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT, 2013.

[Mos04] R. Mosdale, « Pile à combustible hydrogène/oxygène comprenant des moyens de génération d'hydrogène et d'oxygène », U.S. Patent FR 2 854 2782004.

[Mos13] R. Mosseri, C. Jeandel, et A. Fuchs, *L'énergie à découvert*. Paris: CNRS éd., 2013.

[Mot08] T. Motyka, *Savannah River National Laboratory Regenerative Fuel Cell Project*. 2008.

[Mur95] O. Murphy, A. Cisar, A. Gonzalez-Martin, C. Salinas, et S. Simpson, « A novel unitized regenerative proton exchange membrane fuel cell », in *Space Electrochemical Research and Technology. Abstracts*, 1995, vol. 1, p. 21.

[Nak13] A. Nakano et al., « Study on a metal hydride tank to support energy storage for renewable energy », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 580, p. S418‑S422, déc. 2013.

[Nég11] négaWatt, « Scénario négaWatt 2011 », 2011. [Online]. Available: http://www.negawatt.org/scenario-negawatt-2011-p46.html. [Accessed: 16-févr-2016].

[Ney05] K. C. Neyerlin, H. A. Gasteiger, C. K. Mittelsteadt, J. Jorne, et W. Gu, « Effect of Relative Humidity on Oxygen Reduction Kinetics in a PEMFC », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, n°. 6, p. A1073, 2005.

[Ney06] K. C. Neyerlin, W. Gu, J. Jorne, et H. A. Gasteiger, « Determination of Catalyst Unique Parameters for the Oxygen Reduction Reaction in a PEMFC », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, n°. 10, p. A1955, 2006.

[Ney07] K. C. Neyerlin, W. Gu, J. Jorne, A. Clark, et H. A. Gasteiger, « Cathode Catalyst Utilization for the ORR in a PEMFC », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, n°. 2, p. B279, 2007.

[Ngk16] NGK, « NAS ENERGY STORAGE SYSTEM: Sodium Sulfur Battery », 2016. [Online]. Available: https://www.ngk.co.jp/nas/. [Accessed: 22-janv-2016].

[Ni08] M. Ni, M. K. H. Leung, et D. Y. C. Leung, « Energy and exergy analysis of hydrogen production by a proton exchange membrane (PEM) electrolyzer plant », *Energy Conversion and Management*, vol. 49, n°. 10, p. 2748‑2756, oct. 2008.

[Nie10] Nielsen, « H2KT », 2010. [Online]. Available: http://newenergy.is/gogn/eldra_efni/naha/presentations/neilson_newfoundland.pdf. [Accessed: 23-févr-2016].

[Nre16] NREL, « Wind-to-Hydrogen Project », 2016. [Online]. Available: http://www.nrel.gov/hydrogen/proj_wind_hydrogen.html. [Accessed: 22-janv-2016].

[Ojo13] E. T. Ojong, E. Mayousse, N. Guillet, D. Vannucci, F. Beille, et T. Smolinka, « Advanced Design and Perfomance of Polymer Electrolyte Membrane Electrolyzer Operating at High Pressures », presented at the 5th International Conference on Fundamentals & Development of Fuel Cells, Karlsruhe, Germany, 2013.

[Oli12] L. F. L. Oliveira, S. Laref, E. Mayousse, C. Jallut, et A. A. Franco, « A multiscale physical model for the transient analysis of PEM water electrolyzer anodes », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, n°. 29, p. 10215, 2012.

[Oli13] L. F. L. Oliveira, C. Jallut, et A. A. Franco, « A multiscale physical model of a polymer electrolyte membrane water electrolyzer », *Electrochimica Acta*, vol. 110, p. 363‑374, nov. 2013.

[Ond02] K. Onda, T. Murakami, T. Hikosaka, M. Kobayashi, R. Notu, et K. Ito, « Performance Analysis of Polymer-Electrolyte Water Electrolysis Cell at a Small-Unit Test Cell and Performance Prediction of Large Stacked Cell », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 149, n°. 8, p. A1069, 2002.

[Ora08] M. E. Orazem et B. Tribollet, « An integrated approach to electrochemical impedance spectroscopy », *Electrochimica Acta*, vol. 53, n°. 25, p. 7360‑7366, oct. 2008.

[Oss13] M.-U. Osswald, « Integrated Fuel Cell & Electrolyzer System for energy harvesting, storage and supply », in *Telecommunications Energy Conference'Smart Power and Efficiency'(INTELEC), Proceedings of 2013 35th International*, 2013, p. 1–5.

[Par92] A. Parthasarathy, S. Srinivasan, A. J. Appleby, et C. R. Martin, « Temperature dependence of the electrode kinetics of oxygen reduction at the platinum/Nafion® interface—a microelectrode investigation », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 139, n°. 9, p. 2530–2537, 1992.

[Pax14] Paxitech, 2014. [Online]. Available: http://www.paxitech.fr/. [Accessed: 15-févr-2014].

[Per13] M.-C. Pera, D. Hissel, H. Gualous, et C. Turpin, *Electrochemical components*. Hoboken, NJ London: Wiley ISTE, 2013.

[Per16] Permapure, « FC™–Series Fuel Cell Humidifiers | Perma Pure LLC », 2016. [Online]. Available: http://www.permapure.com/products/gas-humidification/fc-series-humidifiers/. [Accessed: 11-janv-2016].

[Pet06] J. Pettersson, B. Ramsey, et D. Harrison, « A review of the latest developments in electrodes for unitised regenerative polymer electrolyte fuel cells », *Journal of Power Sources*, vol. 157, n°. 1, p. 28‑34, juin. 2006.

[Phl09] V. Phlippoteau, « Outils et Méthodes pour le diagnostic d'un état de santé d'une pile à combustible », Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT, 2009.

[Pis11] G. Pison, « Sept milliards d'êtres humains aujourd'hui, combien demain? », *Population et Sociétés, octobre*, vol. 482, p. 1–4, 2011.

[Pit13] R. Pittini, Z. Zhang, et M. A. Andersen, « Analysis of DC/DC converter efficiency for energy storage system based on bidirectional fuel cells », in *Innovative Smart Grid Technologies Europe (ISGT EUROPE), 2013 4th IEEE/PES*, 2013, p. 1–5.

[Pou13] G. Pourcelly, « Stockage de l'hydrogène, Piles à combustible », 2013.

[Pro12] Programme des Nations Unies pour l'Environnement, « Global Environment Outlook 5 Résumé à l'attention des décideurs », in *GEO5 L'avenir de l'environnement mondial*, 2012.

[Pru16] Prudent Energy, « PrudentEnergy.com », 2016. [Online]. Available: http://www.pdenergy.com/index.php. [Accessed: 22-janv-2016].

[Rab08] S. Rabih, « Contribution à la modélisation de systèmes réversibles de types électrolyseur et pile à hydrogène en vue de leur couplage aux générateurs photovoltaïques », Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT, 2008.

[Ral11] O. Rallières, « Modélisation et caractérisation de Piles A Combustible et Electrolyseurs PEM », Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT, 2011.

[Ran10] A. Ranjbari, « Recent advances in the development of Unitized Regenerative Fuel cells based on PEM technology », mai-2010.

[Ras03] E. Rasten, G. Hagen, et R. Tunold, « Electrocatalysis in water electrolysis with solid polymer electrolyte », *Electrochimica Acta*, vol. 48, n°. 25‑26, p. 3945‑3952, nov. 2003.

[Rem10] R. J. Remick, « Reversible Fuel Cells for Integrating Renewable Energy Systems », 2010.

[Rem11] R. J. Remick et D. Wheeler, *Reversible Fuel Cells Workshop Summary Report*. 2011.

[Rey10] M. Rey Porto, T. Carretero, M. Aguado, et R. Garde, « H2 Production in Sotavento Wind Farm », presented at the 18 th World Hydrogen Energy Conference 2010, Essen, Germany, 2010.

[Rez13] S. M. Rezaei Niya et M. Hoorfar, « Study of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy technique – A review », *Journal of Power Sources*, vol. 240, p. 281‑293, oct. 2013.

[Rig14] R. Rigo-Mariani, « Méthodes de conception intégrée "dimensionnement-gestion" par optimisation d'un micro-réseau avec stockage », Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT, 2014.

[Riu13] D. Riu, M. Montaru, et Y. Bultel, « Time domain simulation of Li-ion batteries using non-integer order equivalent electrical circuit », *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, vol. 18, n°. 6, p. 1454‑1462, juin. 2013.

[Roy07] S. K. Roy, M. E. Orazem, et B. Tribollet, « Interpretation of Low-Frequency Inductive Loops in PEM Fuel Cells », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, n°. 12, p. B1378, 2007.

[Roz13] C. Rozain, « Développement de nouveaux matériaux d'électrodes pour la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau », Université Paris-Sud XI, 2013.

[Roz14] C. Rozain et P. Millet, « Electrochemical characterization of Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis Cells », *Electrochimica Acta*, vol. 131, p. 160‑167, juin. 2014.

[Rte16] RTE France, « Eco2mix Mix énergetique », 2016. [Online]. Available: http://www.rte-france.com/fr/eco2mix/eco2mix-mix-energetique. [Accessed: 16-févr-2016].

[San07] M. G. Santarelli et M. F. Torchio, « Experimental analysis of the effects of the operating variables on the performance of a single PEMFC », *Energy Conversion and Management*, vol. 48, n°. 1, p. 40‑51, janv. 2007.

[San09] M. G. Santarelli, P. Medina, et M. Calì, « Fitting regression model and experimental validation for a high-pressure PEM electrolyzer », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, n°. 6, p. 2519‑2530, mars. 2009.

[Sch00] T. Schucan, *International Energy Agency hydrogen implementing agreement Task 11: Integrated Systems, Final report of Subtask A: Case Studies of Integrates Hydrogen Energy Systems Chapter 11*. 2000.

[Sch07a] I. A. Schneider, S. A. Freunberger, D. Kramer, A. Wokaun, et G. G. Scherer, « Oscillations in Gas Channels », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, n°. 4, p. B383, 2007.

[Sch07b] I. A. Schneider, D. Kramer, A. Wokaun, et G. G. Scherer, « Oscillations in Gas Channels », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, n°. 8, p. B770, 2007.

[Sch13] M. Schalenbach, M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, et D. Stolten, « Pressurized PEM water electrolysis: Efficiency and gas crossover », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, n°. 35, p. 14921‑14933, nov. 2013.

[Sch14] M. Schiller et E. Anderson, « Five considerations for hydrogen development », *Gas for energy*, 2014.

[Set15] B. P. Setzler et T. F. Fuller, « A Physics-Based Impedance Model of Proton Exchange Membrane Fuel Cells Exhibiting Low-Frequency Inductive Loops », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, n°. 6, p. F519–F530, 2015.

[She11] M. Shen, N. Bennett, Y. Ding, et K. Scott, « A concise model for evaluating water electrolysis », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, n°. 22, p. 14335‑14341, nov. 2011.

[Shi14] Shift Project, « The Shift Project Data Portal », 2014. [Online]. Available: http://www.tsp-data-portal.org/. [Accessed: 08-mars-2014].

[Smi00] W. Smith, « The role of fuel cells in energy storage », *Journal of Power Sources*, vol. 86, n°. 1, p. 74–83, 2000.

[Smo10] Smolinka Tom, « PEM Water Electrolysis - Present Status of research and Development », mai-2010.

[Son07] C. Song et al., « PEM fuel cell reaction kinetics in the temperature range of 23–120°C », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n°. 7, p. 2552‑2561, févr. 2007.

[Spr91] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, et S. Gottesfeld, « Polymer electrolyte fuel cell model », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 138, n°. 8, p. 2334–2342, 1991.

[Spr96] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, M. S. Wilson, et S. Gottesfeld, « Characterization of polymer electrolyte fuel cells using AC impedance spectroscopy », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 143, n°. 2, p. 587–599, 1996.

[Str08] A. Strand et H. Weydahl, « Regenerative fuel cell systems for satellites », presented at the 8th European Space Power Conference, Konstanz, Germany, 2008.

[Sub12] N. P. Subramanian, T. A. Greszler, J. Zhang, W. Gu, et R. Makharia, « Pt-oxide coverage-dependent oxygen reduction reaction (ORR) kinetics », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 159, n°. 5, p. B531–B540, 2012.

[Tan13] C. C. Tan, J.-J. A. Kadjo, J. Deseure, et J.-P. Chabriat, « New concept of regenerative fuel cell », presented at the 5th International Conference on Fundamentals & Development of Fuel Cells, Karlsruhe, Germany, 2013.

[Tan14] S. Tant et al., « An algorithm for diagnosis of proton exchange membrane fuel cells by electrochemical impedance spectroscopy », *Electrochimica Acta*, vol. 135, p. 368‑379, juill. 2014.

[Tin14] TINA, « TINA Systems Hydrogen Energy », 2014. [Online]. Available: http://tina-systems.com/en/index.php. [Accessed: 14-mai-2014].

[Tru09] X.-M. Truong-Meyer, « Modélisation en génie des procédés », *Techniques de l'ingénieur Modélisation en génie des procédés*, vol. base documentaire : TIB328DUO., n°. ref. article : j1021, 2009.

[Tsy00] M. A. Tsypkin, E. K. Lyutikova, V. N. Fateev, et V. D. Rusanov, « Catalytic layers in a reversible system comprising an electrolyzing cell and a fuel cell based on solid polymer electrolyte », *Russian journal of electrochemistry*, vol. 36, n°. 5, p. 545–548, 2000.

[Tur08] C. Turpin, « Piles à combustible et composants électrochimiques de stockage : caractérisation, modélisation et mise en œuvre dans des systèmes énergétiques », HDR, Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT, 2008.

[Ull10] Ø. Ulleberg, T. Nakken, et A. Eté, « The wind/hydrogen demonstration system at Utsira in Norway: Evaluation of system performance using operational data and updated hydrogen energy system modeling tools », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, n°. 5, p. 1841 ‑ 1852, 2010.

[Uni16] Université de Corse, « Plateforme MYRTE : Mission hYdrogène Renouvelable pour l'inTégration au réseau Electrique », 2016. [Online]. Available: http://myrte.univ-corse.fr/. [Accessed: 22-janv-2016].

[Vai16a] Vaisala, « Transmetteurs d'humidité et de température HMT330 pour les applications exigeantes - Vaisala », 2016. [Online]. Available: http://www.vaisala.fr/fr/products/humidity/Pages/HMT330.aspx. [Accessed: 12-janv-2016].

[Vai16b] Vaisala, « Vaisala Humidity Calculator - Vaisala », 2016. [Online]. Available: http://www.vaisala.com/en/services/technicalsupport/downloads/humiditycalculator/Pages/default.aspx. [Accessed: 12-janv-2016].

[Van11] H. Vandenborre, « End-to-end energy management system », U.S. Patent WO 2011/0609532011.

[Vdm02] J. V. D. Merwe, « Proton Exchange Membrane Fuel Cel (PEMFC) : Installation, Testing and Modelling », DRU, Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT, 2002.

[Vid14] N. Videau, « Convertisseurs continu-continu non isolés à haut rapport de conversion pour piles à combustibles et électrolyseurs - Apport des composants GaN », Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT, 2014.

[Vid15] N. Videau et al., « Non-isolated High Efficiency High Voltage Ratio DC-DC Converter for Hydrogen Battery using a 50kW PEM Fuel Cell », presented at the 6th International Conference on Fundamentals and Development of Fuel Cells, Toulouse, France, 2015.

[Vil10] S. A. Vilekar et R. Datta, « The effect of hydrogen crossover on open-circuit voltage in polymer electrolyte membrane fuel cells », *Journal of Power Sources*, vol. 195, n°. 8, p. 2241‑2247, avr. 2010.

[Voe97] G. E. Voecks et al., « Operation of the 25 kW NASA Lewis Research Center Solar Regenerative Fuel Cell Testbed Facility », in *Energy Conversion Engineering Conference, 1997. IECEC-97., Proceedings of the 32nd Intersociety*, 1997, vol. 3, p. 1543‑1549 vol.3.

[Vos96] K. Voss, A. Goetzberger, G. Bopp, A. Häberle, A. Heinzel, et H. Lehmberg, « The self-sufficient solar house in Freiburg—Results of 3 years of operation », *Solar Energy*, vol. 58, n°. 1‑3, p. 17 ‑ 23, 1996.

[Wah06a] B. Wahdame, « Analyse et optimisation du fonctionnement de piles à combustible par la méthode des plans d'expériences », Université de Franche-Comté ; Université de Technologie de Belfort-Montbeliard, 2006.

[Wah06b] B. Wahdame, D. Candusso, et J.-M. Kauffmann, « Study of gas pressure and flow rate influences on a 500W PEM fuel cell, thanks to the experimental design methodology », *Journal of Power Sources*, vol. 156, n°. 1, p. 92‑99, mai. 2006.

[Wah09] B. Wahdame, D. Candusso, X. Francois, F. Harel, J. Kauffmann, et G. Coquery, « Design of experiment techniques for fuel cell characterisation and development », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, n°. 2, p. 967‑980, janv. 2009.

[Wan09] J. X. Wang, F. A. Uribe, T. E. Springer, J. Zhang, et R. R. Adzic, « Intrinsic kinetic equation for oxygen reduction reaction in acidic media: the double Tafel slope and fuel cell applications », *Faraday discussions*, vol. 140, p. 347–362, 2009.

[Was10] S. Wasterlain et al., « Study of temperature, air dew point temperature and reactant flow effects on proton exchange membrane fuel cell performances using electrochemical spectroscopy and voltammetry techniques », *Journal of Power Sources*, vol. 195, n°. 4, p. 984‑993, févr. 2010.

[Wu14] X. Wu, K. Scott, F. Xie, et N. Alford, « A reversible water electrolyser with porous PTFE based OH− conductive membrane as energy storage cells », *Journal of Power Sources*, vol. 246, p. 225‑231, janv. 2014.

[Yua11] X.-Z. Yuan, S. Zhang, J. C. Sun, et H. Wang, « A review of accelerated conditioning for a polymer electrolyte membrane fuel cell », *Journal of Power Sources*, vol. 196, n°. 22, p. 9097 ‑ 9106, 2011.

[Zam13] N. Zamel, A. Bhattarai, et D. Gerteisen, « Effect of local perturbation on electrochemical impedance spectroscopy of PEM fuel cells - Understanding the characteristics », presented at the 5th International Conference on Fundamentals and Development of Fuel Cells, Karlsruhe, Germany, 2013.

[Zei11] M. Zeidan, « Etude expérimentale et modélisation d'une micropile à combustible à respiration », Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT, 2011.

[Zel10] A. Zeller, O. Rallieres, J. Regnier, et C. Turpin, « Diagnosis of a hydrogen/air fuel cell by a statistical model-based method », in *Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC), 2010 IEEE*, 2010, p. 1–6.

[Zha06] J. Zhang, Y. Tang, C. Song, J. Zhang, et H. Wang, « PEM fuel cell open circuit voltage (OCV) in the temperature range of 23°C to 120°C », *Journal of Power Sources*, vol. 163, n°. 1, p. 532‑537, déc. 2006.

[Zha08] J. Zhang, *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media, 2008.

[Zha14] L. Zhang, H. Li, et J. Zhang, « Kinetics of oxygen reduction reaction on three different Pt surfaces of Pt/C catalyst analyzed by rotating ring-disk electrode in acidic solution », *Journal of Power Sources*, vol. 255, p. 242‑250, juin. 2014.

[Zhu13] X. Zhuo, S. Sui, et J. Zhang, « Electrode structure optimization combined with water feeding modes for Bi-Functional Unitized Regenerative Fuel Cells », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, n°. 11, p. 4792‑4797, avr. 2013.