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 Électrique

Présentée et soutenue par :

M. SAMI EL AABID

le vendredi 31 janvier 2020

Titre :

Méthode basée modèle pour le diagnostic de l'état de santé d'une pile à combustible PEMFC en vue de sa maintenance

---

Ecole doctorale :

Génie Electrique, Electronique, Télécommunications (GEET)

Unité de recherche :

Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie (LAPLACE)

Directeur(s) de Thèse :

M. CHRISTOPHE TURPIN

M. JEREMI REGNIER

Rapporteurs :

Mme DELPHINE RIU, INP DE GRENOBLE

Mme NADIA YOUSFI STEINER, UNIVERSITE DE BESANCON

Membre(s) du jury :

M. FRANÇOIS LAPICQUE, CNRS, Président

M. BRUNO AUVITY, UNIVERSITE DE NANTES, Membre

M. CHRISTOPHE TURPIN, CNRS TOULOUSE, Membre

M. FABIO COCCETTI, IRT SAINT-EXUPERY, Invité

M. JEAN-BAPTISTE JOLLYS, GROUPE SAFRAN, Invité

M. JEREMI REGNIER, TOULOUSE INP, Membre

M. JULIEN D'ARBIGNY, ALSTOM TRANSPORT SEMEAC, Membre

M. THEOPHILE HORDE, AIRBUS FRANCE, Membre

Résumé de la thèse

Les piles à combustible se positionnent aujourd'hui comme une alternative technologique séduisante face aux solutions classiquement utilisées pour le stockage d'énergie. De par leur rendement de conversion en énergie électrique et leur haute densité énergétique, les grands acteurs du secteur aéronautique voient en elle une solution intéressante pour réduire l'impact environnemental des futurs avions. C'est dans cette optique que s'inscrit la présente thèse, visant à contribuer au développement de méthodologies destinées au suivi de l'état de santé d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell PEMFC*).

Il a été montré, dans un premier temps, que l'ensemble des constituants de la pile est soumis à d'importantes contraintes, de différentes natures, pouvant engendrer des défaillances irréversibles ou des pertes de performances. Un focus a été fait sur deux dégradations irréversibles semblant particulièrement plus critiques que les autres : les fuites internes et la dégradation de la couche active (corrosion du carbone et dégradation du platine). Cette synthèse permet de mettre en exergue la nécessité de disposer de méthodes de diagnostic permettant de suivre l'état de santé de la pile.

Dans ce sens, des outils basés sur le principe de l'identification paramétrique, encore appelés « approches basées modèles » sont mis en avant. Il s'agit dans un premier temps de pouvoir, à partir de caractérisations expérimentales, mettre en œuvre une procédure appropriée permettant d'identifier les paramètres d'un modèle représentant au mieux le comportement du composant. Et dans un second temps, de construire par l'intermédiaire des paramètres identifiés des indicateurs (ou signatures) liés à l'état de santé de la pile. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à deux types de prise d'informations : la courbe de polarisation (V-I), et la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) sur plusieurs paliers de courant. Il a été montré dans cette thèse, que seule l'exploitation conjointe de ces 2 types de mesures permet une caractérisation pertinente de l'état de santé de la pile. Nous avons proposé donc de coupler les deux caractérisations pour assurer une cohérence entre les 2 types de caractérisations d'une part et d'autre part de permettre une séparation des phénomènes régissant le comportement de la pile dans les domaines quasi-statique et dynamique.

Deux modèles « couplés » ont été ainsi développés : un modèle quasi-statique dont les paramètres sont identifiés à partir de la courbe de polarisation (et de la SIE) et un modèle dynamique identifié à partir des données de la SIE (et de la V-I). Il a été mis en avant, dans le cadre cette thèse la nécessité de développer un modèle dynamique dit « évolutif » ou « sans *a priori* » dont la formulation peut varier au cours du temps. Ainsi, si des phénomènes liés à un changement de caractéristiques apparaissent, la structure du modèle pourra s'adapter pour en permettre la prise en compte.

Le processus global partant de la connaissance *a priori* (données expérimentales, choix du modèle et choix du critère) jusqu'à l'identification des paramètres des modèles a été développé au cours des chapitres de cette thèse. Plusieurs résultats ont pu être dégagés de l'approche développée. En effet, outre la bonne reproduction des données expérimentales et la séparation des pertes dans les domaines quasi-statique et dynamique, l'approche permet de percevoir certaines défaillances à travers l'évolution des paramètres des modèles développés.

La prise en compte du couplage statique-dynamique et la nécessité d'assurer une cohérence entre les 2 domaines fait apparaitre la notion « d'impédance résiduelle ». En effet, un biais entre la pente locale de la courbe de polarisation R_{QS} et la résistance basse fréquence du spectre d'impédance R_{BF} est systématiquement observé dans le cas de la monocellule comme dans le cas du stack. L'impédance résiduelle prise en compte dans la modélisation permet d'absorber ce décalage tout en garantissant une cohérence entre les mesures de la V-I et de la SIE. Une tentative d'explication des phénomènes physico-chimiques liés à cette impédance a également fait partie de l'ensemble des objectifs de cette thèse.

D'un point de vue expérimental et dans l'objectif d'illustrer dans quelles mesures nous pouvons exploiter les paramètres identifiés des modèles développés, plusieurs types de données expérimentales sont exploités au cours de ce manuscrit. L'idée du travail est dans un premier temps de générer des variations ciblées et maitrisées du comportement de la pile et d'observer l'influence de ces changements sur les paramètres identifiés. Pour ce faire, l'idée proposée est de travailler sur une monocellule dont la modification des composants est aisée. Le jeu de composants (membranes de différentes épaisseurs, différents dosages en platine au niveau de la couche active…) permet de mettre en évidence l'impact de chaque modification sur les données expérimentales et ainsi sur le modèle. Une fois la méthode « calibrée », nous testons également la validité de l'approche sur des données issues de campagnes de vieillissement d'un stack. L'objectif est d'évaluer la perceptibilité du vieillissement à travers les paramètres des modèles développés et si le suivi de certains paramètres dans le temps permet de caractériser avec pertinence la nature des dégradations constatées.

Mots clés

Pile à combustible – PEMFC – Diagnostic – Courbe de polarisation (V-I) – Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) – Identification paramétrique – Modélisation – Modèle quasi-statique – Modèle dynamique – Impédance résiduelle.

Abstract

Nowadays, Fuel cells (FCs) are considered as an attractive technological solution for energy storage. In addition to their high efficiency conversion to electrical energy and their high energy density, FCs are a potential candidate to reduce the environmental impact of future aircrafts. The present PhD thesis can be located within this context, and especially contributes to the development of methodologies dedicated to the monitoring of the State of Health (SoH) of Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs).

FCs are submitted to ageing and various operating conditions leading to several failures or abnormal operation modes. Hence, there is a need to develop tools dedicated to the diagnosis and fuel cell ageing monitoring. One of reliable approaches used for the FC SoH monitoring is based on parametric identification of a model through experimental data (model-based approach).

Widely used for the FC characterization, the polarization curve (V-I) and the Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) coupled with a model describing the involved phenomena may provide further information about the FC SoH. Two models were thus developed: a quasi-static model whose parameters are identified from the polarization curve (and EIS) and a dynamic one identified from EIS data (and V-I). The need to develop a dynamic model whose formulation may vary over time "without *a priori*" has been reported in this thesis.

The original approach of this thesis is to consider conjointly both characterizations during all the proposed analysis process. This global strategy ensures the separation of the different fuel cell phenomena in the quasi-static and dynamic domains by introducing into each parametrization process (one for the quasi-static model and one for the dynamic model) parameters and/or laws stemming from the other part. The global process starting from the *a priori* knowledge until the identification of the models parameters was developed during the chapters of this thesis. In addition to the good reproduction of experimental data and the separation of the losses in both static and dynamic domains, the method makes it possible to monitor the FC SoH *via* the evolution of models parameters.

The fact to take into account the coupling between quasi-static and dynamic models revealed the notion of a "residual impedance". This impedance makes it possible to overcome the recurrent experimental observation made by the daily users of EIS: there is a not-clearly explained difference between the low frequency resistance of the EIS and the slope of the polarization curve for a given current density. Theoretically the two quantities have to tend towards the same value. In other words, a part of the impedance spectra is not clearly and easily exploitable to characterize fuel cell

performance. This topic has been discussed in the literature in the last years. An attempt to explain physico-chemical phenomena related to this impedance is also a part of objectives of this thesis.

From an experimental point of view, before applying this method to ageing monitoring, it was indeed necessary to "calibrate" it regarding its relative complexity. In this way, experiments with a single cell with different sets of internal components (different membrane thicknesses and different platinum loadings in the Active Layer (AL)) were achieved and analyzed by applying the proposed method. Therefore, the method was evaluated in the framework of three ageing campaigns carried out with three 1 *kW* PEM stacks.

Keywords

Fuel cell – PEMFC – Diagnosis – Polarization curve (V-I) – Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) – Parametric identification – Modelisation – Quasi-static model – Dynamic model – Residual impedance

Remerciements

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire s'inscrivent dans le cadre d'une collaboration entre le LAboratoire PLAsma et Conversion d'Energie (LAPLACE) à l'école ENSEEIHT de l'Institut Nationale Polytechnique INP de Toulouse et l'Institut de Recherche Technologique (IRT Saint-Exupéry).

Ces années de thèse ont été une expérience unique pour moi, rendue possible grâce à de nombreuses personnes que je tiens tout particulièrement à remercier.

Je souhaite dans un premier temps témoigner ma reconnaissance à mon directeur de thèse, Monsieur Christophe TURPIN, directeur de recherche CNRS et responsable des activités hydrogène du LAPLACE, pour son encadrement et ses judicieux conseils qui ont contribué à alimenter ma réflexion. C'est à ses côtés que j'ai compris ce que rigueur et précision signifient. Je remercie également Monsieur Jérémi REGNIER, chercheur au laboratoire Laplace et co-encadrant des travaux de la présente thèse, pour avoir partagé avec moi ses brillantes intuitions. Qu'il soit de plus remercié pour sa gentillesse, sa disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements qu'il m'a prodigués.

Dans un second temps, il me tient à cœur de témoigner toute ma gratitude à mes responsables de l'IRT Saint-Exupéry et plus particulièrement à Fabio COCCETTI, que je remercie pour son soutien et ses encouragements. Mes remerciements vont également aux industriels qui ont cofinancé et encadré cette thèse : Safran Aerosystems, Safran Power Units et Airbus. Théophile HORDE et Julien D'ARBIGNY, ce fut un réel plaisir de travailler à vos côtés durant cette rude mais passionnante épreuve. Je remercie en suivant les personnes avec qui j'ai eu l'occasion de travailler durant cette période de ma vie. Merci à Olivier RALLIERES et Emilie SOYEZ pour leurs savoir-faire et leurs connaissances qui m'ont permis de mener à bien mes essais expérimentaux.

Je tiens ensuite à remercier les membres de mon jury, M. François Lapicque, pour m'avoir fait l'honneur de présider, Mmes. Nadia YOUSFI-STEINER et Delphine RIU, qui ont eu la lourde tâche de rapporter ces pages, ainsi que M. Bruno Auvity pour ses questions pertinentes en tant qu'examinateur. Je remercie également les autres membres qui ont participé au processus d'évaluation des travaux de cette thèse, Mme. Marion SCOHY, M. Théophile HORDE, M. Julien D'ARBIGNY et M. Fabio COCCETTI.

Par ailleurs, j'adresse tout naturellement mes remerciements à toutes les personnes du LAPLACE que j'ai côtoyé durant cette période. Merci à tous les membres de l'équipe GENESYS, l'équipe CODIASE et le département aéronefs plus électriques de l'IRT. Merci également à notre très talentueux personnel administratif : merci

Ariane ARNAUD, Valérie SCHWARZ, Catherine MOLL MAZELLA et Carine BASTIE pour votre efficacité et votre esprit sympathique. Merci Jaques BENAIOUN et David BONAFOS pour vos services relatifs à l'informatique.

Ces années n'auraient, en outre, pas été les mêmes sans le soutien de mes amis et collègues. Merci Alexandra, Kamil, Sylvain, Antoine, Amine, Bouazza, Théo, Jonathan, Quentin et Najwa pour les moments passés ensemble ainsi que pour toutes nos discussions scientifiques. Merci également Antoine, mon stagiaire à qui je souhaite une bonne continuation. Je tiens de plus à remercier plus particulièrement mes amis proches : Omar, Myriam, Lilya, Yasmine, Hamza, Ismail, Anas, Chegra, Ilyess, Oussama, Simo BEN, Jouiti. Je mesure ma chance de vous avoir pour amis !

J'adresse également mes remerciements à la team E413 : les ex légionnaires Khaled, Léo et Kiwi, et les jeunes mignons : Mattieu (Oh mon Matt) et ma chère Andréa, sans oublier Hugo. Vous avez su donner une saveur toute particulière à cette expérience à travers tout ce que nous avons vécu ensemble. Un grand MERCI à vous pour votre sympathie et pour ces moments partagés que je ne saurais résumer en quelques mots ; je vous en serai toujours reconnaissant !

Enfin, puisque l'on n'oublie jamais d'où l'on vient, mes pensées vont à ma famille. Merci chers parents pour vos encouragements, votre soutien, votre éternel et indéfectible dévouement ainsi que pour l'éducation dont j'ai pu profiter et les valeurs transmises qui font de moi ce que je suis aujourd'hui. Merci ma chère sœur Majda et ma nièce Inès pour la joie que vous me donnez chaque jour et pour votre soutien. Quelle chance d'avoir grandi et évolué dans une telle famille. J'en suis des plus reconnaissants. Je vous aime tout simplement ! Je ne saurais finir sans rendre hommage aux autres membres de ma famille. Merci chers oncles, chères tantes et chers cousins. Votre aide fut primordiale et a contribué à mon évolution.

« Le talent, ça n'existe pas. Le talent, c'est d'avoir envie de faire quelque chose »

Le grand Jacques

Table des matières

Table des matières **1**

Liste des abréviations **4**

Liste des symboles **4**

Introduction générale **6**

Chapitre 1 ..... **12**

Eléments bibliographiques en vue du diagnostic basé 'modèle' d'une PAC dans un contexte aéronautique **12**

1.1 Introduction **13**

1.2 Généralités sur la PEMFC **14**

1.2.1 Principe de fonctionnement 14

1.2.2 Composants et structure interne d'une cellule 15

1.2.3 La PEMFC dans l'environnement aéronautique 19

1.2.4 Etat de l'art des applications aéronautiques intégrant la PEMFC 22

1.3 Phénomènes précurseurs des dégradations d'une PEMFC **25**

1.3.1 Etat hydrique défavorable 25

1.3.2 Etats mécanique et thermique 28

1.3.3 Réactions chimiques parasites 29

1.3.4 Résumé des phénomènes précurseurs des dégradations d'une PEMFC 33

1.4 Etat de l'art des défaillances de la PEMFC **34**

1.4.1 Définitions 34

1.4.2 Défaillances au niveau des constituants de la pile 35

1.5 Méthodes de détection/ diagnostic de la PEMFC **39**

1.5.1 Outils de prise d'informations basés sur des grandeurs électrochimiques 39

1.5.2 Outils basés sur des méthodes non électrochimiques 44

1.6 Modélisation de la PEMFC **47**

1.6.1 Revue des modèles de la littérature 47

1.6.2 Modèles dynamiques sans *a priori* 51

1.7 Conclusion **53**

Chapitre 2 ..... **55**

De l'identification des paramètres d'une courbe de polarisation **55**

2.1 Introduction 56
2.2 Identification d'un modèle à partir de la courbe de polarisation 58
2.2.1 Modélisation quasi-statique de la PAC 58
2.2.2 De l'identification paramétrique d'un modèle 63
2.2.3 Etude de sensibilité et de reproductibilité 66
2.3 Sensibilité du modèle à des variations topologiques d'une monocellule 74
2.3.1 Introduction de l'approche 74
2.3.2 Procédure expérimentale 75
2.3.3 Généralités concernant l'identification 78
2.3.4 Identification paramétrique à partir de la courbe de polarisation 79
2.3.5 Résultats de la voltammétrie cyclique (VC) 82
2.3.6 Conclusions à l'issue de ces essais sur monocellules 85
2.4 Application au suivi de vieillissement d'un stack 87
2.4.1 Campagnes de vieillissement analysées 87
2.4.2 Analyses globales des courbes de polarisation 90
2.4.3 Analyses des campagnes de vieillissement *via* la modélisation de la courbe de polarisation du stack 96
2.5 Conclusion 112
Chapitre 3 114
Identification d'un modèle dynamique à partir de la SIE 114
3.1 Introduction 115
3.2 Présentation du modèle dynamique 117
3.2.1 Point de départ 117
3.2.2 Amélioration du modèle dynamique 119
3.2.3 Identification paramétrique du modèle dynamique 124
3.3 Validation du modèle sur les données d'une monocellule 135
3.3.1 Procédure expérimentale 135
3.3.2 Résultats et analyse 138
3.4 Application aux données de vieillissement stack 149
3.4.1 Données expérimentales de la spectroscopie 149
3.4.2 Résultats du modèle 152
3.5 Conclusion 163
Chapitre 4 165
Eléments d'analyse de l'impédance résiduelle 165
4.1 Introduction 166

4.2 Revue des différentes pistes d'explication proposées dans la littérature 167
4.3 Analyse de l'impédance résiduelle 171
4.3.1 Cas des Monocellules étudiées 171
4.3.2 Cas des campagnes de vieillissement d'un stack 177
4.4 Etude de sensibilité de l'impédance résiduelle dans le cas du stack 181
4.4.1 Sensibilité à $I_{\lambda min}$ 181
4.4.2 Sensibilité à la variation de la pression 184
4.4.3 Sensibilité à un assèchement 185
4.5 Conclusion 188
Conclusion générale 190
Références 194
Annexes 204

Liste des abréviations

AL Activation Layer (couche active)

AME Assemblage Membrane Electrode

BF Basse(s) Fréquence(s)

CEM Controlled Evaporator Mixer

CTC Coefficient de Transfert de Charge

GDL Gaz Diffusion Layer (Couche de diffusion)

HF Haute(s) Fréquence(s)

HR Humidité relative

MPL MicroPorous Layer

OCV Open Circuit Voltage (tension à vide)

ORR Oxygen Reduction Reaction

PAC Pile à Combustible (monocellule ou stack)

PEM Proton Exchange Membrane

PEM-BT PEM Basse Température

PEM-HT PEM Haute Température

PEMFC PEM Fuel Cell

PTFE Polytetrafluorethylene

SA Surface Active

SEA Surface Electro-Active

SIE Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

V-I Courbe de polarisation

VC Voltammétrie Cyclique

Liste des symboles

α : coefficient de transfert de charge CTC

β : coefficient prenant en compte la complexité des milieux poreux constitutifs des électrodes

ΔG : enthalpie libre (ou énergie de Gibbs) [J]

$\mu_{H/Pt}$: charge spécifique d'adsorption de l'hydrogène (égale à 210 [$\mu C/cm^2$])

σ : conductivité de la membrane [$S.m^{-1}$]

η_{act} : pertes ohmiques [V]

η_{diff} : pertes par diffusion [V]

η_{act} : pertes d'activation [V]

τ : constante de temps relative à l'impédance de la pile [s]
τ_{act} : constante de temps relative à l'impédance d'activation [s]
τ_{diff} : constante de temps relative à l'impédance de diffusion [s]
τ_{res} : constante de temps relative à l'impédance résiduelle [s]
a_{H2O} : activité de l'eau
C_{dc} : capacité de double couche [F]
E_{rev} : tension théorique (ou réversible) aux bornes d'une pile [V]
F : constante de Faraday (elle représente la charge électrique d'une mole d'électrons, elle est égale à 96485 [$C.mol^{-1}$]).
I_0 : courant d'échange équivalent [A]
I_n : courant de fuite [A]
I_{lim} : courant limite de diffusion [A]
l : épaisseur de la membrane [m]
L_{Elec} : l'inductance à haute fréquence de la PAC [H]
n : nombre d'électrons échangés dans la réaction électrochimique (n= 2)
p : pression partielle [bar]
P : pression en bar ou atm
R : constante des gaz parfaits (8,314 [$J.K^{-1}.mol^{-1}$]).
S : surface de la cellule [m^2].
T : température de fonctionnement du composant [K]
R_{act} résistance d'activation ou de transfert de charge
R_{act_BF} : résistance basse fréquence du spectre d'activation [Ω]
R_{act_QS} : contribution de la pente des phénomènes d'activation à la pente totale de la courbe de polarisation [Ω]
R_{BF} : Résistance basse fréquence extraite de la SIE [Ω]
R_{diff_BF} : Résistance basse fréquence du spectre de diffusion [Ω]
R_{diff_QS} : contribution de la pente des phénomènes de diffusion à la pente totale de la courbe de polarisation [Ω]
R_{mem} : résistance de la membrane [Ω]
R_{ohm} : résistance ohmique [Ω]
R_{QS} : pente de la courbe de polarisation [Ω]
R_{res} : résistance basse fréquence du spectre de l'impédance résiduelle [Ω]
W_{elec} : travail fourni par la pile [J]
Z_{act} : impédance d'activation [Ω]
Z_{diff} : impédance de diffusion [Ω]
Z_{PAC} : impédance globale de la pile [Ω]
Z_{res} : impédance résiduelle [Ω]

Introduction générale

« Oui, mes amis, je crois que l'eau sera un jour employée comme combustible, que l'hydrogène et l'oxygène, qui la constituent, utilisées isolément ou simultanément, fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisables et d'une intensité que la houille ne saurait avoir (...). L'eau est le charbon de l'avenir. »

Jules Verne, L'Île mystérieuse (1874)

Ainsi, dans son roman "L'Île mystérieuse", Jules Verne anticipait déjà une véritable révolution énergétique. Beaucoup de recherches et d'améliorations technologiques ont été nécessaires pour réaliser cette prédiction. Aujourd'hui, une dynamique mondiale est enclenchée et plusieurs projets de déploiement de l'hydrogène pour la transition énergétique sont lancés.

De nos jours, l'utilisation des énergies fossiles (énergies produites à partir du pétrole, gaz ou charbon) est une nécessité mondiale. Néanmoins, la baisse progressive des réserves fossiles conventionnelles et l'augmentation des émissions de CO_2, qui contribuent fortement au réchauffement climatique, ont poussé les politiques environnementales à explorer de nouvelles alternatives. Dans ce contexte, la 24ème Conférence des Parties (COP 24) de la Convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques, qui s'est tenue récemment (du 03/12/2018 au 14/12/2018) à Katowice (Pologne), s'est soldée par peu d'avancées pour mettre en pratique l'Accord de Paris sur le Climat entré en vigueur le 4 novembre 2016.

Des solutions basées sur l'utilisation des ressources renouvelables sont d'ores et déjà disponibles. Ces ressources, contrairement aux énergies fossiles, présentent l'avantage d'être propres, garantissant ainsi des rejets de CO_2 très significativement moindres, et contribuent à la lutte contre l'effet de serre. Le déploiement des énergies renouvelables s'inscrit dans une tendance où la nature redevient une des premières priorités de l'homme. Ces énergies vertes peuvent prendre plusieurs formes que sont l'énergie solaire (thermique et photovoltaïque), l'énergie hydraulique, l'énergie éolienne, l'énergie géothermique et l'énergie issue de la biomasse. Même si l'emploi des énergies renouvelables reste encore relativement limité dans le monde, tous les avantages qu'elles offrent font que leur exploitation s'accroit très rapidement.

L'une des ressources les plus abondantes sur terre est l'hydrogène, présent notamment sous forme d'eau qui recouvre de 70 % à 75 % de la surface de la terre. Cela en fait un des principaux vecteurs énergétiques propres de demain, s'il est bien sûr

produit à base d'énergies renouvelables. De plus, la densité énergétique élevée de l'hydrogène (33,3 *kWh/kg* à comparer aux 11 *kWh/kg* de l'essence) en fait un candidat potentiel pour le futur du stockage et de la production d'énergie.

L'utilisation de l'hydrogène dans une pile à combustible PAC permet de générer un courant continu. Ce dispositif émet peu de bruit acoustique contrairement à d'autres sources d'énergie. En outre, la pile à combustible se caractérise par un bon rendement de conversion en énergie électrique (de 40 à 60 %, typiquement 50 %), sachant par ailleurs qu'une partie de l'énergie thermique produite par la réaction électrochimique peut être exploitée.

On peut distinguer plusieurs types de piles à combustible sur le marché. Elles diffèrent généralement par l'électrolyte utilisé (ayant pour fonction de permettre le déplacement d'un ion spécifique et d'empêcher le passage des électrons) et la température de fonctionnement. Ainsi, on parle des piles à haute température et des piles à basse température. Dans cette thèse, les recherches se focaliseront sur la pile à combustible à membrane échangeuse de protons (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell PEMFC*), et plus spécialement sur les PEM basse température PEM-BT fonctionnant dans la gamme de température de 50 à 80 °C. De par sa densité massique de puissance élevée (allant jusqu'à 2 *kW/kg* pour la pile de la Toyota MIRAI qui utilise des plaques bipolaires en titane), ce type de piles se distingue par un temps assez rapide de démarrage.

Selon l'U.S Drive [1], à la suite d'une initiative lancée par le département de l'énergie américain (*Department of Energy DoE*) visant à promouvoir l'efficacité des véhicules et la durabilité énergétique aux États-Unis, l'objectif serait d'atteindre une densité massique d'énergie de 2 *kW/kg* avec des matériaux peu onéreux dans les applications destinées aux véhicules en 2020. Selon le même rapport de l'U.S Drive, un autre objectif serait de passer d'un prix entre 45 et 50 *$/kW* à 35 *$/kW* d'ici 2025 pour une production série (de 100 000 à 500 000 unités par an).

Plusieurs systèmes utilisant ces piles existent sur le marché, notamment dans le domaine du transport terrestre qui est à l'origine du développement de la pile à combustible à partir du début des années 90. De nos jours, la PEMFC est d'ores et déjà commercialisée et utilisée dans plusieurs domaines à usages stationnaires ou mobiles. La Figure 1 montre l'évolution en *MW* au cours des années des applications stationnaires et mobiles utilisant la pile à combustible.

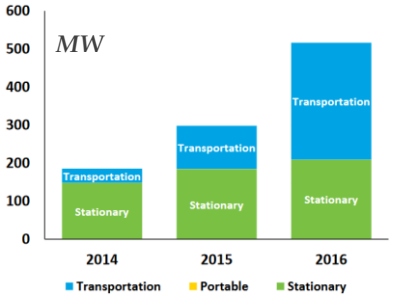


Figure 1. Puissance totale par types d'applications en *MW* [2]

Récemment, la région Occitanie a lancé, en partenariat avec Engie, le projet HyPort [3]. Ce projet a pour objectif la production, le stockage et la distribution de l'hydrogène dans les aéroports de la région. Aujourd'hui, les aéroports de Toulouse-Blagnac et de Tarbes sont en train de s'équiper de telles chaînes logistiques d'hydrogène. Dans un premier temps, l'hydrogène ne sera utilisé que pour assurer le fonctionnement de navettes, voitures, bus et taxis. Dans un second temps, le projet vise à approvisionner des démonstrations d'applications aéronautiques basées sur des piles à combustible impliquant notamment la société SAFRAN (projet PIPAA) [4].

Dans ce sens, les grands acteurs du secteur aéronautique voient en l'hydrogène une solution intéressante pour réduire l'impact environnemental des avions. La pile à combustible peut en effet remplacer plusieurs systèmes au sein d'un avion tels que le groupe auxiliaire de puissance (*Auxiliary Power Unit APU*) ou encore le système d'alimentation d'urgence à base de turbine à air (*Ram Air Turbine RAT*), en passant par d'autres applications non propulsives comme les *galleys* (cuisine). Plusieurs entreprises travaillent déjà sur des solutions. C'est dans cette optique que s'inscrit le projet FUCHYA (FUel Cell HYdrogen in Aeronautic applications), un projet mené par l'Institut de Recherche Technologie IRT Saint-Exupéry en collaboration avec SAFRAN Aerosystems, SAFRAN Power Units, AIRBUS et le laboratoire LAPLACE. Ce projet est axé sur deux objectifs principaux :

- constituer une première base de données expérimentales la plus large possible sur les performances et le vieillissement des PEMFC dans un contexte aéronautique
- exploiter cette base de données sur les PEMFC *via* la modélisation des performances, du vieillissement et de la mise en place de méthodologies permettant de suivre leur état de santé.

Les travaux de cette thèse se situent exactement dans le deuxième volet et contribuent, plus précisément, au développement de méthodologies destinées au suivi de l'état de santé d'une pile.

Tout d'abord, nous allons recenser les différents phénomènes précurseurs pouvant entrainer des dégradations et des défaillances des PEMFC, ainsi que les principaux outils de diagnostic permettant de donner des informations sur leur état de santé.

Cela nous permettra de mettre en valeur la nécessité de continuer à développer des méthodes de diagnostic de l'état de santé d'une PEMFC. Les objectifs visés par ces outils consistent à mieux maîtriser son exploitation par une amélioration de sa maintenabilité et de sa fiabilité, une meilleure gestion de ses performances et la garantie d'une sécurité renforcée.

Dans ce sens, un focus sera fait sur les outils basés sur le principe de l'identification paramétrique, encore appelés « approches basées modèle ». Leur principe consiste en la détermination des paramètres d'un modèle représentant au mieux le comportement du système réel soumis à des excitations. En bref, l'idée générale est de trouver un jeu de paramètres minimisant l'écart entre les mesures réalisées sur le système et la sortie du modèle *via* un algorithme d'optimisation. Le processus global partant de la connaissance *a priori* jusqu'à l'identification des paramètres du modèle (Figure 2) sera détaillé dans le Chapitre 2 et le Chapitre 3.

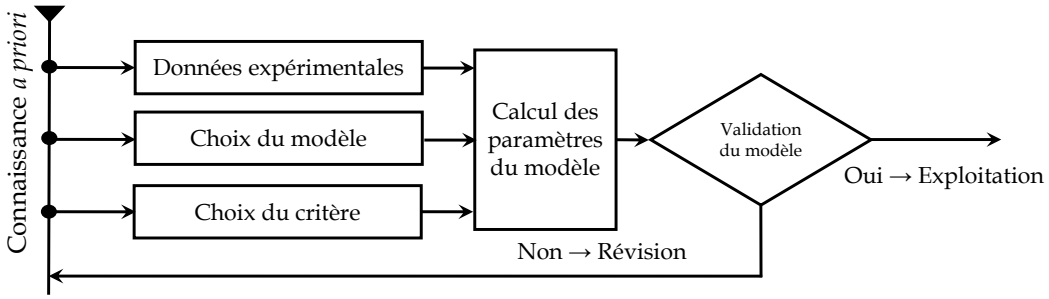


Figure 2. De la connaissance *a priori* jusqu'à la validation du modèle

Dans ces « approches basées modèle », une première voie peut porter sur l'exploitation de la courbe de polarisation reliant la tension au courant (courbe V-I) en régime permanent. Outre cette caractérisation par essence des performances statiques, une approche basée modèle peut permettre d'estimer la contribution des différents phénomènes régissant le comportement de la pile, moyennant certaines hypothèses si cette courbe de polarisation est exploitée seule.

Bien que la courbe de polarisation soit considérée comme un indicateur essentiel de la performance globale, elle s'affranchit par principe des dynamiques des phénomènes mis en jeu au sein de la pile. Or, la sollicitation de ces dynamiques offre une source d'informations complémentaires à la courbe de polarisation permettant d'améliorer la séparation de ces différents phénomènes qui ont souvent des constantes de temps différentes. C'est l'idée même de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE), technique largement utilisée pour la caractérisation des composants électrochimiques, qui consiste à exciter par des signaux sinusoïdaux de faibles amplitudes et sur une large gamme de fréquences le composant et de recueillir sa réponse généralement sous la forme de son impédance (diagrammes de Nyquist ou de Bode). L'exploitation des spectres d'impédance obtenus peut également se faire *via* des approches basées modèle. Elle restera toutefois limitée si ces seuls spectres d'impédance sont considérés.

La formulation d'un modèle à partir de ces deux caractérisations (V-I et SIE) a fait l'objet de nombreux travaux qui proposent des approches plus ou moins complexes. L'originalité de l'approche proposée dans notre thèse est la mise en place d'une approche globale en cherchant à maintenir en permanence un maximum de cohérence entre les résultats obtenus par ces deux caractérisations. Comme nous le verrons, cette cohérence sera assurée en introduisant dans chacun des processus d'identification (du modèle quasi-statique ou du modèle dynamique) des paramètres et/ ou des lois de l'autre processus afin de forcer la convergence entre les deux modèles (voir Figure 3).

L'exploitation des données de la SIE se fera par l'identification des paramètres d'un modèle électrique équivalent de type cellules R-C uniquement en série. L'originalité de nos travaux est de partir sans *a priori* concernant le nombre de cellules R-C. L'approche qui sera suivie offre une représentation originale des impédances sous forme de spectres de constantes de temps (la résistance R_i de chaque cellule en fonction de sa constante de temps τ_i) qui facilite la lecture des dynamiques mises en jeu.

Les deux modèles (modèle quasi-statique et modèle dynamique) seront présentés respectivement dans le Chapitre 2 et le Chapitre 3, même si le lecteur doit toujours garder en tête que des éléments seront systématiquement croisés entre les deux modèles afin d'assurer en permanence la cohérence globale.

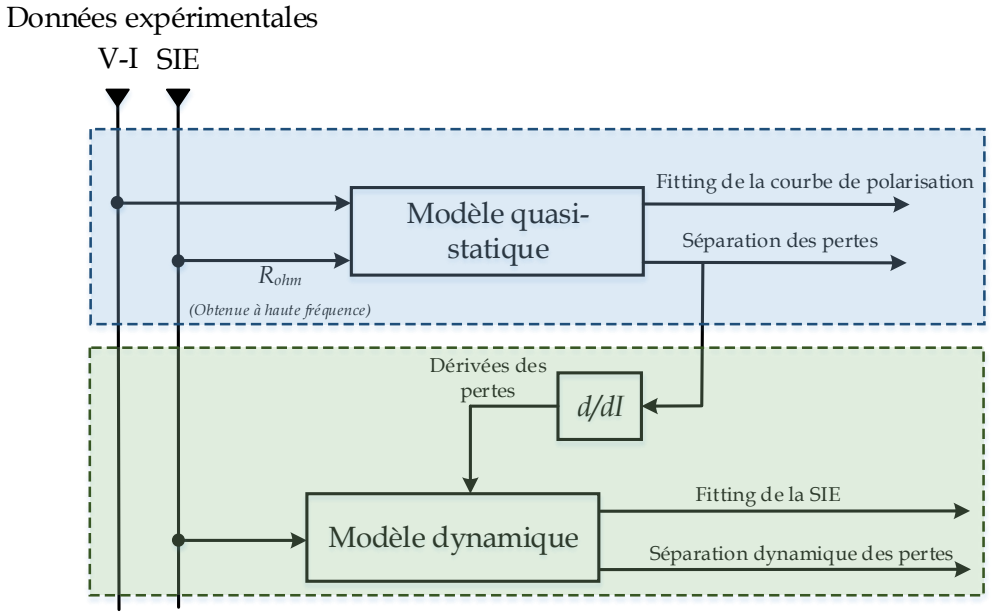


Figure 3. Processus global d'identification des modèles quasi-statique et dynamique

L'approche que nous proposons a révélé la nécessité d'introduire une impédance « résiduelle » dans le modèle d'impédance, une impédance qui n'est pas directement

et explicitement associée aux différents phénomènes physico-chimiques classiquement décrits dans les modèles de PEMFC. Ce résidu permettra de composer avec le décalage, fréquemment observé dans la littérature et que nous avons également obtenu, entre la pente locale de la courbe de polarisation et la résistance basse fréquence de la SIE. Des investigations concernant cette impédance « résiduelle » seront menées dans le Chapitre 4 afin d'en découvrir l'origine ou du moins de tenter de lui donner un certain sens physique.

Enfin, dans l'objectif d'illustrer dans quelle mesure nous pouvons exploiter les paramètres identifiés pour les modèles développés, plusieurs types de données expérimentales seront exploitées au cours de ce manuscrit.

Les premières concernent des monocellules dont la modification des composants est relativement aisée. Différents jeux de composants seront testés (membranes de différentes épaisseurs, différents dosages en platine au niveau de la couche active…) afin de mettre en évidence l'impact de chaque modification sur les données expérimentales et sur les paramètres identifiés. Cette étude de sensibilité a pour objectif de mieux identifier les indicateurs pertinents afin de faciliter l'analyse de dégradations résultant d'un vieillissement.

La seconde catégorie de données exploitée concernera justement des campagnes de vieillissement sur stack. La méthodologie d'analyse sera appliquée à trois campagnes de vieillissement concernant trois stacks de 6 cellules (1 *kW* chacun) fournis par la société SAFRAN Aerosystems. L'objectif sera de vérifier que les principaux indicateurs identifiés précédemment resteront sensibles et pertinents au cours de la vie de la pile en témoignant de l'évolution de son état de santé.

Chapitre 1

Eléments bibliographiques en vue du diagnostic basé 'modèle' d'une PAC dans un contexte aéronautique

Table des matières

1.1 Introduction 13
1.2 Généralités sur la PEMFC 14
1.2.1 Principe de fonctionnement 14
1.2.2 Composants et structure interne d'une cellule 15
1.2.3 La PEMFC dans l'environnement aéronautique 19
1.2.4 Etat de l'art des applications aéronautiques intégrant la PEMFC .. 22
1.3 Phénomènes précurseurs des dégradations d'une PEMFC 25
1.3.1 Etat hydrique défavorable 25
1.3.2 Etats mécanique et thermique 28
1.3.3 Réactions chimiques parasites 29
1.3.4 Résumé des phénomènes précurseurs des dégradations d'une PEMFC 33
1.4 Etat de l'art des défaillances de la PEMFC 34
1.4.1 Définitions 34
1.4.2 Défaillances au niveau des constituants de la pile 35
1.5 Méthodes de détection/ diagnostic de la PEMFC 39
1.5.1 Outils de prise d'informations basés sur des grandeurs électrochimiques 39
1.5.2 Outils basés sur des méthodes non électrochimiques 44
1.6 Modélisation de la PEMFC 47
1.6.1 Revue des modèles de la littérature 47
1.6.2 Modèles dynamiques sans *a priori* 51
1.7 Conclusion 53

1.1 Introduction

Dans ce chapitre bibliographique, on se focalisera sur la pile à combustible (PAC) à membrane échangeuse de protons (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell PEMFC*), et plus spécialement la PEMFC basse température fonctionnant dans la gamme de température de ~60 °C à ~80 °C. Dans un premier temps, nous introduirons le principe général de son fonctionnement, les éléments de sa constitution ainsi que les performances de cette technologie.

Dans l'objectif final de mener un diagnostic global de la pile, nous allons commencer par étudier de la manière la plus exhaustive possible l'ensemble des contraintes externes (spécifiquement en environnement aéronautique), et des phénomènes précurseurs (états hydrique, mécanique et thermique, ainsi que les réactions chimiques parasites) pouvant impacter l'état de santé de la pile.

Un état de l'art des défaillances engendrées par les contraintes et les phénomènes précédemment cités sera réalisé. Ces défaillances seront présentées et classées par type de composants de la pile en prenant en compte le type de défaillance, sa gravité et sa signature.

La particularité de ce chapitre est de mettre en évidence les différentes connexions entre les conditions opératoires défavorables, les phénomènes précurseurs et les défauts/ défaillances de chaque composant de la pile (voir Figure 1.1).

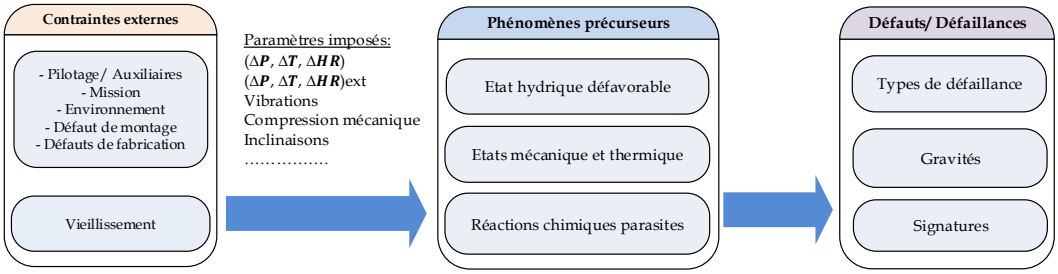


Figure 1.1. Les différentes connexions entre les contraintes externes, les phénomènes précurseurs et les défauts/ défaillances générés.

Ce qui nous conduira à mettre en exergue la nécessité de développer des méthodes de diagnostic permettant d'améliorer la durée de vie et les performances de la pile en favorisant une maintenance adaptée. Pour permettre de réaliser ces étapes de surveillance/diagnostic, des approches liées à l'extraction d'informations et d'indicateurs de l'état de santé doivent être mises au point. Un état de l'art sur ces différents types d'outils sera donc réalisé. Nous nous focaliserons plus spécifiquement dans cette partie sur les outils basés sur le principe de l'identification paramétrique, encore appelés « approches basées modèle ». Associés à des prises d'informations

pertinentes sur la pile et à des modèles spécifiques, ces outils permettent de reproduire le comportement de la pile à partir de paramètres à déterminer. Le suivi de l'évolution de certains de ces paramètres devra permettre le suivi de l'état de santé des composants de la pile. Ainsi, une présentation des modèles existants dans la littérature sera faite en dernière partie de ce chapitre.

1.2 Généralités sur la PEMFC

La pile à combustible est un dispositif électrochimique qui convertit l'énergie chimique en énergie électrique tout en produisant de l'eau et dégageant de la chaleur.

Le premier pas vers cette technologie a été fait par Sir Humphry Davy en 1806, qui, en réalisant l'électrolyse de l'eau distillée à l'aide d'un courant électrique, parvient à décomposer l'eau en hydrogène et oxygène gazeux distinctivement.

En partant de ce principe, Sir William Grove, en 1839, réalise le processus inverse et énonce qu'il est possible de produire un courant électrique en faisant réagir l'hydrogène et l'oxygène. Ainsi, il expérimente la première pile à combustible produisant de l'électricité, de la chaleur et de l'eau, selon la réaction chimique globale :

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \qquad \text{Éq 1.1}$$

1.2.1 Principe de fonctionnement

Une pile à combustible, à l'instar des batteries, produit de l'électricité grâce à l'oxydation sur une électrode d'un combustible réducteur (hydrogène), et la réduction sur l'autre électrode d'un oxydant (oxygène). Ces deux réactions sont accélérées par un catalyseur qui est généralement en platine.

Lorsque l'hydrogène vient en contact avec l'anode (électrode négative), il se produit une réaction chimique qui a pour effet la décomposition de la molécule d'hydrogène gazeux H_2 en ions positifs H^+ et en électrons e^-. La réaction peut être décrite par l'équation suivante :

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \qquad \text{Éq 1.2}$$

Les protons produits migrent jusqu'à la cathode à travers la membrane échangeuse de protons, et le mouvement des électrons e^- permet de créer un courant électrique entre l'anode et la cathode alimentant un consommateur d'électricité.

Les molécules d'oxygène sont combinées au niveau de la cathode (électrode positive) avec les électrons venant du circuit électrique extérieur et les protons ayant traversé l'électrolyte pour former de l'eau selon la réaction :

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

Le principe de fonctionnement est illustré sur la Figure 1.2.

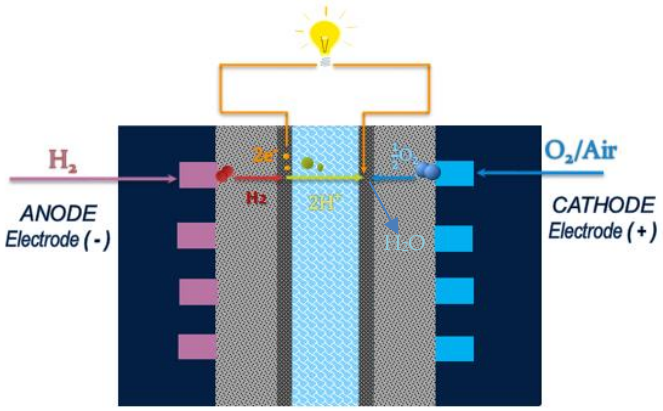


Figure 1.2. Schéma d'une pile à combustible type PEM

1.2.2 Composants et structure interne d'une cellule

Une cellule d'une PEMFC est constituée de l'assemblage d'un électrolyte (Membrane) avec des électrodes fixées sur chaque côté. Les électrodes sont constituées d'une zone active et d'une zone de diffusion. Cet assemblage, appelé AME (Assemblage Membrane Electrodes), est pris en sandwich entre des plaques d'alimentation en gaz et des joints d'étanchéité (Figure 1.3).

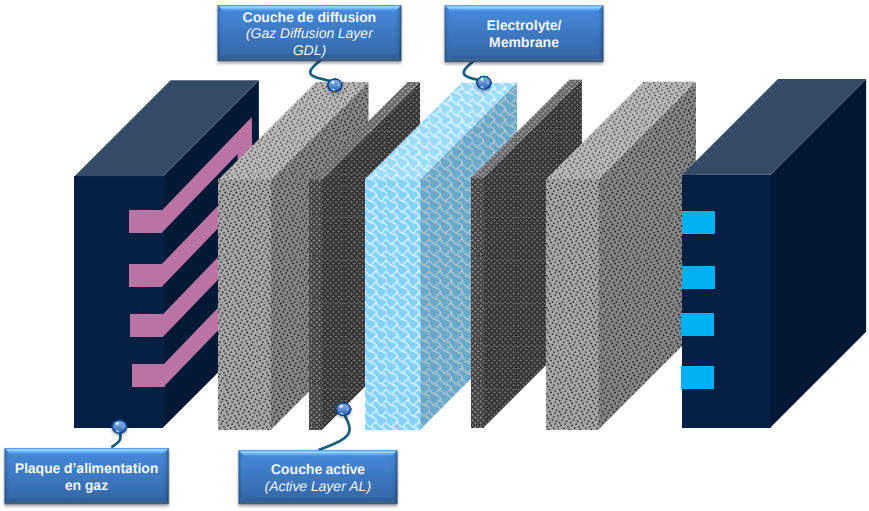


Figure 1.3. Constituants d'une cellule de pile à combustible type PEM.

1.2.2.1 L'électrolyte

L'électrolyte réfère à une membrane aujourd'hui typiquement d'une quinzaine de micromètres (~ 10 μm à 200 μm). La membrane sert de séparateur entre les demi-réactions d'oxydoréduction. Son rôle principal est de conduire les protons de l'anode à la cathode tout en empêchant le passage des électrons et des gaz réactifs entre ces deux électrodes.

La membrane d'une PEMFC doit ainsi avoir les caractéristiques suivantes :

- bonne conductivité ionique
- imperméabilité aux électrons (un bon isolant électronique)
- imperméabilité aux gaz réactifs
- bonne tenue mécanique face à la compression et au stress hydrique et thermique.

Dans une PEMFC, la membrane est généralement constituée d'un matériau polymère type « Nafion ». Ce polymère a été développé par la société DuPont dans les années 1960 pour des applications spatiales de la NASA (Nafion 117). Il présente des propriétés avantageuses pour la fabrication des membranes des piles PEMFC. Ce polymère possède un squelette à base de polytétrafluoroéthylène (PTFE ou Teflon®), sur lequel sont plantés des groupements sulfoniques SO_3H (voir Figure 1 de l'Annexe I. 1 [5]). Ces groupements confèrent au polymère de bonnes propriétés de conduction ionique, mais nécessitent que la membrane soit correctement hydratée. Cette hydratation s'accompagne d'une forte variation des dimensions de la membrane (celle-ci peut absorber en eau jusqu'à 50 % de sa masse).

Les membranes d'épaisseur de 10 à 35 μm sont généralement renforcées mécaniquement (Exemple du Nafion NXL), ce qui permet une amélioration de leurs propriétés mécaniques à épaisseur équivalente [6].

1.2.2.2 Couches actives

Les couches actives (*Active Layer AL*) sont des couches minces de 5 à 30 μm constituées d'un feutre de carbone dans lequel sont déposées des particules de platine. La charge de platine varie généralement entre 0,1 et 2 mg_{Pt}/cm^2 en fonction de l'électrode. A noter que le prix du platine est en baisse au cours des 6 dernières années [7].

On exige d'une couche active d'avoir les propriétés suivantes :

- bonne conductivité d'électrons
- bonne perméabilité aux réactifs (hydrogène à l'anode, protons et oxygène à la cathode) et aux produits de la réaction (protons et chaleur à l'anode, eau et chaleur à la cathode).

Il faut veiller à maximiser le nombre de « points triples » au sein de chaque couche active, c'est-à-dire le nombre de particules de platine correctement environnées permettant que les 3 espèces (les gaz, les ions et les électrons) s'y rencontrent.

1.2.2.3 Couches de diffusion

Les couches de diffusion (*Gaz Diffusion Layer GDL*) sont des couches d'épaisseurs variant entre 50 et 400 μm. Leur rôle principal est d'assurer l'homogénéité et la bonne distribution des gaz arrivant depuis les canaux de distribution.

Ces couches sont généralement constituées de fibres de carbone tissées entre elles ou sous forme de papier de carbone (Voir Figure 2 de l'Annexe I. 1 [8]). Un agent hydrophobe est souvent ajouté (PTFE généralement) pour une bonne gestion de l'eau. Les propriétés requises d'une couche de diffusion découlent de ses fonctions :

- hydrophobicité
- bonne perméabilité aux gaz
- bonne conductivité électronique, elle doit être un peu compressible pour maintenir un bon contact électrique
- bonnes stabilités électrochimique et mécanique**.**

Depuis plusieurs années, chaque GDL est associée à une couche micro poreuse (*Micro Porous Layer MPL*) qui est mise entre la couche active et la GDL afin d'améliorer la diffusion des espèces chimiques (en améliorant le gradient de porosité : du nano-poreux (AL) vers le méso-poreux (GDL)) et les contacts électriques.

1.2.2.4 Plaques d'alimentation en gaz

Les plaques d'alimentation ou plaques d'écoulement sont les composants extrêmes de chaque cellule. Elles permettent notamment la distribution des gaz ainsi que l'évacuation de l'eau et des réactifs en excès moyennant des canaux millimétriques.

On distingue deux types de plaques d'écoulement dans une pile à combustible : les plaques mono-polaires et les plaques bipolaires.

Une plaque est dite mono-polaire quand elle contient les canaux d'écoulement d'un seul côté. Les plaques mono-polaires sont utilisées dans une pile composée d'une seule cellule ou pour les canaux extrêmes des cellules extrêmes d'un empilement de cellules.

En revanche, une plaque bipolaire est une plaque d'écoulement insérée entre deux cellules consécutives d'un empilement de cellules permettant l'alimentation en air ou en oxygène d'une cathode d'un côté et en hydrogène d'une anode de l'autre côté (Voir Figure 3 de l'Annexe I. 1 [9]).

Les plaques d'écoulement doivent présenter un ensemble de propriétés physiques et chimiques spécifiques afin de remplir leurs fonctions [10] :

- assurer l'étanchéité entre les compartiments (imperméabilité aux gaz dans le cas d'un empilement de cellules) et la distribution homogène des gaz au niveau de l'anode et de la cathode de chaque cellule
- assurer la gestion de l'eau produite à la cathode et avoir une bonne résistance à la corrosion
- collecter les électrons produits à l'anode et les redistribuer à la cathode dans le cas d'un empilement de cellules (bonne conductivité électrique)
- avoir une bonne tenue mécanique et une bonne conductivité thermique.

Trois grandes familles de matériaux sont actuellement utilisées pour les plaques d'alimentation :

➢ *Plaques en graphite :*

Ce sont les plaques de référence pour les piles à combustible. Le graphite non poreux est en effet un matériau résistant à la corrosion, inerte pour la cellule et permettant d'atteindre des densités de puissance intéressantes. Mais ce matériau est mécaniquement fragile. Cette fragilité nécessite de partir de plaques volumineuses pour sa fabrication, ce qui impacte le prix de revient. De plus, l'usinage des canaux (généralement au laser) à la surface des plaques à base de graphite entraine un surcoût incompatible avec la commercialisation en grande série [11].

➢ *Plaques en composite :*

Deux types de composite peuvent être envisagés : carbone/carbone ou carbone polymère. Les composites carbone/carbone présentent de nombreux avantages les rapprochant très fortement des plaques en graphite, mais leur procédé de fabrication est onéreux. Le composite carbone/polymère offre *a priori* un compromis intéressant. Ces plaques peuvent être produites par moulage, permettant d'envisager une production de masse à coût raisonnable [12].

➢ *Plaques métalliques :*

Les plaques métalliques (type acier inoxydable, aluminium, titane ou nickel) offrent des propriétés mécaniques plus intéressantes que celles du graphite, notamment au niveau de leur résistance à la compression. Ces matériaux offrent la possibilité de produire des plaques très minces. Ainsi, ils contribuent à l'optimisation du volume des piles, et à l'abaissement des coûts de fabrication. Un des points clés à améliorer pour développer les plaques métalliques est la résistance à la corrosion (un revêtement spécifique est à développer pour chaque métal).

1.2.2.5 Joints d'étanchéité

Les joints d'étanchéité sont placés autour de l'AME entre deux plaques d'alimentation (dans le cas d'un empilement). Leur rôle principal est d'assurer l'étanchéité de chaque cellule. Différents matériaux ont été étudiés dans la littérature, notamment le silicone et l'éthylène-propylène-diène monomère (EPDM). Des recherches sont également effectuées pour améliorer la durabilité et les propriétés intrinsèques des joints d'étanchéité [13].

1.2.3 La PEMFC dans l'environnement aéronautique

De nos jours, les grands acteurs mondiaux du secteur aéronautique voient en l'hydrogène une solution intéressante pour réduire l'impact environnemental des avions. Dans ce sens, un certain nombre de recherches et de projets ont déjà été menés sur le stockage de l'hydrogène et sur les piles à combustible dans ce domaine applicatif, mais beaucoup reste à faire.

1.2.3.1 Fonctionnalités de la pile dans les aéronefs

Un système pile à combustible pourrait offrir de multiples fonctions à bord. Outre l'énergie électrique, le système pourrait fournir de l'eau, du gaz quasi inerte pour le réservoir de carburant et de la chaleur qui pourrait par exemple servir à dégivrer les ailes de l'avion. Une présentation de l'aspect multifonctionnel que pourrait proposer le système pile à combustible au sein d'un avion est montrée sur la Figure 1 de l'Annexe I. 2 [14].

Le rendement électrique typique d'une pile à combustible étant de 50 %, 1 *kW* thermique sera produit quand 1 *kW* électrique sera délivré par la pile à combustible. Cela constitue donc beaucoup de chaleur à évacuer, d'autant plus que la pile est de forte puissance. Si la cabine d'avion nécessite au final plutôt d'être refroidie, une partie de la chaleur produite pourrait malgré tout être utilisée avant l'atterrissage pour le dégivrage des ailes. En dehors de ce besoin, la chaleur produite doit être évacuée vers l'extérieur de l'avion, notamment au sol dans des conditions très chaudes, ce qui constitue un des principaux défis de l'intégration des piles à combustible dans les avions.

Concernant l'eau, la pile à combustible peut fournir quasiment de 0,5 à 0,6 *l* d'eau par *kWh* produit en supposant un rendement électrique de 50 %; ce qui signifie que pour 100 *kW* de puissance fournie de manière continue par la pile à combustible, environ 50 *l/h* sont générés. Cette eau pourrait être utilisée pour les toilettes réduisant ainsi la quantité d'eau à embarquer à bord de l'avion, ce qui est particulièrement intéressant pour le décollage [15].

Enfin, pour une pile à combustible air/H_2, il est possible de récupérer de l'air appauvri en oxygène comme gaz d'échappement. Cet air pourrait éventuellement servir à inerter les réservoirs de kérosène pour une prévention d'explosion (liée à des décharges électrostatiques) étant donné que les gaz d'échappement ont une teneur d'environ seulement 10 % en O_2.

1.2.3.2 Conditions et contraintes aéronautiques

1.2.3.2.1 Vibrations et inclinaisons

La mise en place des piles à combustible dans les aéronefs exige une meilleure compréhension et une bonne maîtrise de leurs comportements mécaniques dans un environnement fortement vibratoire. En effet, les sources de vibrations dans un avion sont nombreuses. Elles peuvent provenir des moteurs, ou peuvent être dues à certains dispositifs mécaniques intégrés dans l'avion comme les pompes ou le train d'atterrissage. Le principal risque des vibrations sur la pile est le desserrage du dispositif mécanique assurant l'assemblage des constituants de la cellule ou du stack, engendrant ainsi des fuites des réactifs vers l'extérieur de la pile à combustible.

Plusieurs études bibliographiques ont été menées à ce sujet, notamment l'étude menée dans [16] sur un empilement testé sur une plate-forme vibrante. A la suite de ces tests, les auteurs ont conclu qu'aucune variation significative du taux de fuite entre le début et la fin de la série des essais n'a été observée. Toutefois, les auteurs signalent que les résultats liés aux essais d'une pile composée d'un nombre plus élevé de cellules sont susceptibles d'être différents. En effet, un nombre élevé de cellules implique une rigidité et flexibilité mécaniques différentes.

Dans le projet FUCHYA, la thèse de K. Mrozewski [17], qui s'est déroulée en parallèle de la présente thèse, a été dédiée à la mise en place d'une méthodologie non intrusive destinée à estimer l'état de serrage d'une pile à combustible.

Outre les vibrations, au cours d'un vol, l'avion est amené à faire des inclinaisons, soit en effectuant des rotations sur son axe longitudinal (le roulis), soit sur son axe transversal (le tangage). La pile à combustible doit continuer à fonctionner correctement dans ces conditions. Dans ce sens, une étude faite dans [15] sur un stack de 12,5 *kW* montre qu'à une stœchiométrie d'air de 1,6, la tension chute lors d'une inclinaison de 30 °. Les auteurs suggèrent que cette dégradation, due à une mauvaise gestion de l'eau, pourrait être évitée en utilisant des systèmes plus innovants.

A noter également que les accélérations/ décélérations peuvent avoir un impact sur les performances de la pile à combustible, plus précisément, sur la distribution des gaz et la gestion de l'eau (eau produite et eau de refroidissement). Par ailleurs, la

tuyauterie pourrait être, aussi, considérée comme un élément susceptible de subir des déformations à cause des accélérations/ décélérations.

1.2.3.2.2 Pression

Au cours d'un vol, la pression de l'air entre les différentes phases de vol (*Taxiing & takeoff, climb, cruise, descent, landing & taxiing*) peut varier de 0,25 *bar* jusqu'à 1 *bar* [14]. Quand la pression de l'air diminue, les performances de la pile à combustible diminuent également. Cet effet a été souligné dans [15] lors d'un test spécifique à basse pression jusqu'à 200 *mbar*, ce qui correspond à une hauteur de vol d'environ 12 000 *m* (Figure 2 de l'Annexe I. 2).

La pression peut aussi impacter l'étanchéité des joints et des connectiques. Notamment, à basse pression extérieure, le différentiel de pression qui s'exerce sur les joints augmente. Par conséquent, des fuites peuvent apparaitre.

1.2.3.2.3 Température

Le démarrage de la PEMFC à des températures inférieures à zéro pose certains problèmes. En effet, l'eau produite dans la cathode peut se transformer en glace à des températures basses provoquant une chute de tension.

Plusieurs articles signalent qu'après seulement quelques cycles de gel/ dégel, des dégradations irréversibles peuvent apparaitre, comme des trous ainsi que des phénomènes de délamination à l'interface membrane/ couche active sous l'effet de la formation des cristaux de glace. Dans ce sens, Alink et al montrent qu'une grave dégradation des performances peut être constatée sur une pile qui a été gelée sans avoir évacuée l'eau restante au moment de l'arrêt, contrairement à une pile qui a été asséchée avant la congélation [18].

Si les températures froides vont être problématiques, c'est également le cas des températures très chaudes au sol (qui peuvent atteindre 50-60 °C) qui vont clairement poser le problème du refroidissement pour la PEMFC BT au regard du faible écart de température entre le cœur de pile et l'air extérieur.

1.2.3.2.4 Humidité de l'air

L'humidité relative est considérée comme étant un facteur influant sur les performances des piles PEMFC. En fait, plus l'humidité relative des réactifs est élevée, meilleure est la tension délivrée suite à l'augmentation de la conductivité protonique. Cependant, une humidité élevée combinée à l'eau produite à la cathode peut avoir comme conséquence le noyage des sites catalytiques, et électriquement une chute de la tension délivrée.

Dans le cas d'une pile fonctionnant en H_2/ Air, le contrôle de l'humidité de l'air utilisé s'avère primordial. Or, les contraintes d'un environnement aéronautique impliquent souvent un fonctionnement à des valeurs d'humidité relative très variables. En fait, l'humidité relative de l'air est fortement dépendante de l'altitude. L'humidité augmente au fur et à mesure que l'avion monte en altitude atteignant parfois le seuil de saturation. Par ailleurs, l'air provenant de la cabine ne peut pas être directement utilisé étant donné que son humidité relative ne dépasse pas 15 % [19]. Par conséquent, la stratégie de contrôle doit s'adapter dans les deux cas : utilisation de l'air extérieur ou de l'air de la cabine.

1.2.4 Etat de l'art des applications aéronautiques intégrant la PEMFC

1.2.4.1 Applications sur les grands avions

Le groupe auxiliaire de puissance (*Auxiliary Power Unit APU*) permet la production d'énergie électrique à bord des avions pour assurer leurs besoins en électricité au sol quand les réacteurs principaux sont à l'arrêt. Dans certains avions, l'APU peut également produire de l'énergie mécanique pour démarrer les réacteurs principaux. Il peut être ou non utilisé en vol ; en cas de situation d'urgence, c'est notamment lui qui est allumé avant le groupe de secours. Consommant du kérosène avec un rendement assez faible, l'APU actuel produit du CO_2 notamment au sol où il est principalement utilisé. A noter qu'il génère également une pollution sonore importante.

Le système d'alimentation d'urgence (*Ram Air Turbine RAT*) permet de générer de l'électricité à partir d'un flux d'air (moyennant une hélice) dans le cas où les réacteurs principaux de l'avion tombent en panne [20]. Replié dans un volume au sein de l'avion, ce dispositif doit être déployé, généralement sous une des deux ailes, pour être utilisé. Il impose ainsi des contraintes mécaniques sur la structure de l'avion, ce qui constitue un de ses principaux inconvénients. Plus la puissance à produire est importante (ex : 70 *kW* pour l'A380), plus l'éolienne atteint des tailles contraignantes pour l'avion (ex : plus d'un mètre de diamètre pour l'A380). Quand l'avion arrive à proximité du sol où les effets de turbulence deviennent importants, la RAT est relayée par une batterie de secours.

La pile à combustible pouvant atteindre un rendement de 40 à 60 % sans générer de CO_2 et avec une faible pollution sonore, elle apparaît être une solution prometteuse au moins pour ces deux fonctions APU et RAT dont les puissances massiques assez élevées restent les derniers avantages (mais pas des moindres !) pour les solutions techniques actuelles.

L'objectif principal étant d'améliorer le rendement global du système, Airbus a développé, en 2007, un démonstrateur qui a été mis en service sur un A320 d'essai dans le cadre du projet ELBASYS. La technologie des piles à combustible a été testée dans un environnement d'aviation civile en collaboration avec le Centre Aérospatial Allemand (DLR) et Michelin [15].

La PAC, montée par Michelin, a permis la production d'électricité jusqu'à une puissance de 20 *kW* en vol au sein de l'Airbus A320 expérimental ATRA (*Advanced Testing and Research Aircraft*) du DLR [6] [15] [21] (Figure 1.4).



(a) **(b)**

Figure 1.4. (a) Avion de recherche DLR A320 (D-ATRA) et (b) la pile Michelin installée dans la zone cargo de l'avion [15]

Ce système a été intégré à Hambourg (en Allemagne) et testé dans plusieurs vols avec des missions normalisées (entre 2007 et 2008). Les résultats de ces tests ont démontré le comportement robuste des piles à combustible dans un environnement aéronautique [20].

Parmi les applications des piles dans l'aéronautique, on peut citer également l'intégration de la fonction « green taxi » dans l'objectif global d'un zéro émission au sol. Un train avant équipé d'un moteur électrique alimenté par une pile à combustible a par exemple été expérimenté en 2011 par le DLR sur l'Airbus A320 ATRA. Ce train permet le déplacement de l'avion au sol sans réacteur. L'objectif est de réduire les émissions au sol de 20 %, de réduire le bruit de 100 % et d'économiser 200 à 400 *l* de kérosène par jour. Ces travaux ont débuté en 2008. Ils étaient menés par Airbus et Lufthansa dans le cadre du projet LuFo IV [21]. La Figure 1 de l'Annexe I. 3 [15] [21] montre le moteur électrique couplé à la roue, le système d'alimentation avec sa pile et le réservoir d'hydrogène.

De son côté, Boeing a débuté ses travaux sur la pile à combustible en 2003, notamment dans son Centre de recherches de Madrid. En octobre 2012, un vol d'un Boeing 737 équipé d'une pile à combustible comme APU a été effectué en collaboration avec la société IHI [21].

1.2.4.2 Les petits aéronefs

- *Boeing*

Le centre de recherche de Boeing Europe a fait des vols de démonstration qui ont permis de confirmer le fort potentiel de l'hydrogène en 2008. L'avion conçu a volé pendant 20 *min* en étant propulsé uniquement par une pile à combustible en croisière (une batterie est également utilisée pour le décollage). Ce travail a été fait dans le cadre du projet Phantom (Figure 2 de l'Annexe I. 3) [22].

- *DLR*

Le DLR a présenté son projet Antares DLR-H2 en septembre 2008 (Figure 3(a) de l'Annexe I. 3). C'est un avion qui a comme seule source d'énergie une pile à combustible de 24 *kW*. L'autonomie du premier vol qui a été effectué en 2009 était de 5 *h*. Dès 2010, le DLR a démarré le développement de la version Antares H3 (Figure 3(b) de l'Annexe I. 3) avec une autonomie de 50 *h* au lieu de 5 *h* [21]. En 2015, un autre projet a été présenté par le DLR. Il s'agit d'un avion de tourisme à 4 places HY4 (Figure 4 de l'Annexe I. 3 [23]) propulsé uniquement par une pile à combustible. Cet avion va permettre de relier les villes proches disposant d'un aérodrome. L'autonomie du HY4 pourra varier entre 750 et 1500 *km*.

- *Enfica-FC*

Le projet européen Enfica-FC a pour objectif le développement d'un avion biplace « Rapid 200 FC » (Figure 5 de l'Annexe I. 3). Cet avion peut voler pendant une heure grâce à son système d'hybridation qui combine entre une pile à combustible de 20 *kW* et une batterie de 20 *kW* pour le décollage [24].

- *Hydrogenius*

C'est un avion biplace à propulsion par pile à combustible (Figure 6 de l'Annexe I. 3) conçu par l'université de Stuttgart. La première pile avait une puissance maximale de 68 *kW* pour 220 *kg*, mais les nouvelles générations proposent 85 *kW* pour moins de 200 *kg* [25].

1.2.4.3 Autres projets européens récents

- *HYCARUS*

Le projet HYCARUS (*HYdrogenCells for AiRborne USage*) est un projet mené par SAFRAN Aerosystems en collaboration avec une dizaine de partenaires répartis en Europe depuis 2013 [26]. Ce projet, dont le budget est de 12 *M€*, vise à évaluer les

nombreux usages de la pile à combustible dans un environnement aéronautique notamment son potentiel à alimenter les *galleys* (cuisine) d'un avion commercial ou à être utilisée comme seconde source d'énergie dans un avion d'affaires.

- *FLHYSAFE*

FLHYSAFE (*Fuel celL HYdrogen System for AircraFt Emergency operation*) est un projet coordonné par Safran Power Units et rassemble une équipe multidisciplinaire d'experts et d'intervenants de 3 pays européens [27].

Ce projet de recherche, dont le commencement date de janvier 2018 pour une durée de 3 ans, a pour objectif de démontrer que la RAT mise en place dans les avions commerciaux actuels peut être remplacée par un système de pile à combustible afin d'améliorer la sécurité et répondre aux exigences de masse et de volume tout en respectant les contraintes du coût et de la maintenance.

1.3 Phénomènes précurseurs des dégradations d'une PEMFC

Pour que la PAC puisse fonctionner en toute sécurité, divers sous-systèmes doivent fonctionner et coopérer correctement tels que les systèmes de régulation des débits des gaz, de l'humidification des gaz, de la température du cœur de pile ou encore des accessoires destinés à la distribution des gaz (électrovannes, tuyauterie...). Une panne ou défaillance au niveau de ces systèmes auxiliaires peut engendrer des phénomènes précurseurs des dégradations au sein de la PAC.

Ces phénomènes peuvent donner lieu à des dégradations physiques irréversibles des matériaux constitutifs d'une PAC, et/ou à des problèmes qui conduiront à une dégradation parfois réversible des performances (engorgement, assèchement…). Pour résumer, ces mécanismes seront la cause ou l'ensemble des causes induisant un comportement favorisant la dégradation du composant.

1.3.1 Etat hydrique défavorable

1.3.1.1 L'assèchement

L'assèchement peut affecter essentiellement la membrane et les deux zones d'interface entre chaque couche active et la membrane. Le manque d'eau rend le déplacement des ions dans la membrane et dans ces deux zones d'interface plus difficile et entraine plus de pertes à cause de l'augmentation de la résistance ohmique de la membrane et de la « résistance de transfert des protons » des zones d'interface couche active/membrane. Au final, les conséquences d'un assèchement se résument principalement par la diminution de la conductivité protonique et la fragilisation de la membrane.

L'assèchement provient généralement de la mauvaise gestion de l'eau au sein de la PAC et/ou des débits des gaz. Une température élevée de fonctionnement peut également être une cause de l'assèchement.

Plusieurs recherches ont démontré que le suivi d'un assèchement est réalisable à travers la mesure de la résistance ohmique de la PAC et sa contribution dans la chute de tension globale observée [28] [29]. Un assèchement impacte en effet globalement les performances d'une pile. Le Canut et al [30] ont exposé une pile à des conditions d'assèchement pendant environ 12 *min*. Au cours de cette période, la tension de la cellule initiale, de l'ordre de 0,8 *V* (densité de courant = 0,1 A/cm^2) a chuté à environ 0,75 *V*. Après 15 *min* de réhumidification, la valeur initiale était atteinte de nouveau (Figure 1.5).

Plusieurs études ont démontré que l'assèchement au niveau de l'anode est plus important à cause du phénomène d'électro-osmose, c'est-à-dire du déplacement de molécules d'eau provoqué par le déplacement des protons depuis l'anode vers la cathode. Dans [31], les auteurs montrent que, lors d'échelons de densité de courant, la force due au phénomène de l'électro-osmose va immédiatement tirer les molécules d'eau de l'anode vers la cathode.

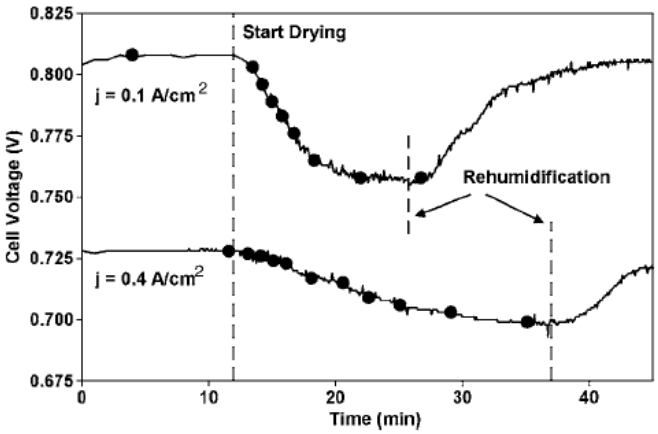


Figure 1.5. Evolution de la tension de la pile en fonction de son état hydrique [30]

1.3.1.2 L'engorgement

L'engorgement est l'effet inverse de l'assèchement. Il peut être causé par un débit de gaz trop faible pour évacuer l'eau, une température de fonctionnement trop faible ou encore une humidification trop élevée des gaz. L'engorgement peut affecter la couche de diffusion et les canaux : il se traduit par une accumulation d'eau produite et par conséquent une mauvaise diffusion des gaz réactifs vers les sites catalytiques (barrière d'eau). On parle souvent de noyage lorsque l'engorgement est très important.

Lors d'un noyage à l'intérieur de la pile, Barbir et al [32] montrent que la chute de pression augmente du côté cathodique. W. He et al [33] ont confirmé ce résultat en montrant l'utilité de la mesure de la pression cathodique lors de l'engorgement. Dans leur expérience, la cellule a été tenue en circuit ouvert pendant une heure. Ensuite, la tension a été maintenue à 0,5 *V* jusqu'à la stabilisation complète de la densité de courant. Une fois cette stabilisation obtenue, ils remettent la cellule en circuit ouvert pendant 90 *min*, et le cycle se répète de nouveau (Figure 1.6). La forte augmentation de la pression remarquée du côté cathodique est attribuée à l'accumulation d'eau liquide dans la couche de diffusion lors d'un engorgement.

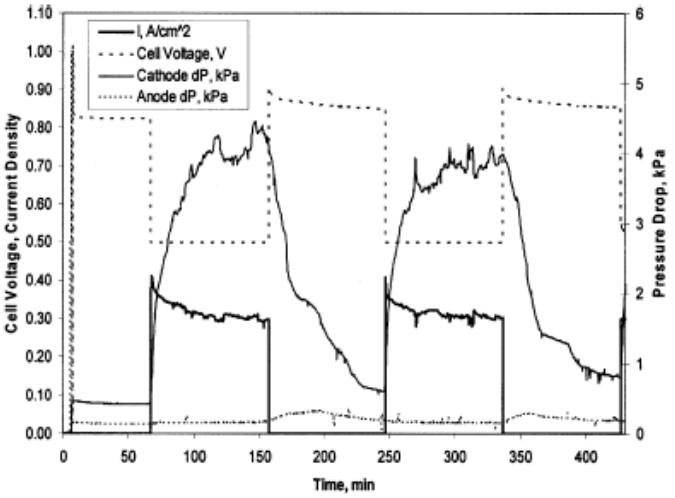


Figure 1.6. Evolution de la densité de courant et de la variation de pression cathodique à 35 °C pour une tension variant entre le circuit ouvert et 0,5 *V* [33].

1.3.1.3 Cycles hydriques

Les fluctuations de la production du courant électrique provoque des fluctuations de production d'eau, ce qui fait gonfler et se rétracter la membrane, jusqu'à sa déformation. La rétractation et l'expansion de la membrane la fragilisent et peuvent conduire à une pénétration des sites catalytiques dans la membrane.

Le cyclage hydrique a été étudié dans plusieurs références bibliographiques notamment :

- Kang et al [34] ont réalisé un cyclage en humidité relative (20 *min* d'injection de gaz sec et 5 *min* de gaz humide) pour étudier les dégradations des AME dans le cadre des applications automobiles. Les auteurs ont conclu à une baisse de performances de 45,7 % à une densité de courant de *800 mA/cm²* après 1200 cycles (Figure 1(a) de l'Annexe I. 4). Ils ont également pu constater que le courant de crossover avait augmenté (Figure 1(b) de l'Annexe I. 4) et que la surface active avait diminué avec le nombre de cycles (Figure 1(c) de l'Annexe I. 4). Ainsi, il a été mis en évidence que les interfaces entre la membrane, la couche active et la couche de diffusion avaient été fortement dégradées.
- Panha et al [35] ont analysé les dégradations d'AME à une faible densité de courant (10 *mA/cm²* avec un cyclage d'humidité relative (40 *min* à 100 % et 10 *min* à 0 %). Les auteurs ont relevé plusieurs dégradations, notamment l'augmentation brusque du courant de crossover après 450 *h*.

1.3.2 Etats mécanique et thermique

1.3.2.1 Stress mécanique et compression

De nos jours, l'utilisation de membranes très minces (~ 10 à 25 μm) nécessite une fabrication bien contrôlée qui prenne en compte plusieurs critères mécaniques tels que la résistance à la compression et à la perforation. La mauvaise fabrication et le mauvais montage des AME peuvent initier des fissures conduisant à des durées de vie fortement réduites. En outre, la non-uniformité de la pression de contact, la différence entre les pressions des gaz sur la membrane et les cyclages en température et en humidité conduisent à des contraintes mécaniques au niveau de la membrane.

Tang et al ont constaté que le cyclage en humidité relative à température fixe, ainsi que le cyclage en température à humidité relative fixe conduisent à un stress mécanique parfois supérieur à 1,5 *MPa* qui est la limite de sécurité de la résistance à la fatigue du Nafion NR111. Autrement dit, à partir de cette limite, on peut avoir un amincissement de la membrane et une augmentation des fuites d'hydrogène [36].

1.3.2.2 Stress thermique

Les températures négatives pourront avoir un effet néfaste sur les électrodes. Comme nous l'avons précédemment vu, une baisse des performances de la pile est constatée lors des démarrages à froid. Plusieurs travaux aboutissent à un résultat similaire [37] [38] [39] : la présence d'eau à l'interface électrode-électrolyte lors des basses températures conduit à un décollement de l'électrode par rapport à la membrane.

Les cycles thermiques peuvent produire des dégradations considérables au niveau de la pile, même dans les gammes de température habituellement recommandées par les fabricants (60 - 80 °*C*). Ces cycles thermiques, qui peuvent être extrêmes dans certains cas, produisent des dommages cumulatifs qui affectent la résistance de contact entre la membrane et les électrodes, ainsi que la résistance mécanique de la pile [37]. Dans [38], l'auteur a constaté qu'après 4 cycles thermiques (entre -10 °*C* et 80 °*C*, une heure sur chaque palier), même si la valeur de la tension en circuit ouvert OCV (*Open Circuit Voltage*) reste à peu près constante, les performances de la pile se sont fortement dégradées.

Notons également que la dégradation des joints est fortement dépendante de la température de fonctionnement [40].

1.3.3 Réactions chimiques parasites

1.3.3.1 Corrosion du carbone

Plusieurs composants de la pile PEMFC peuvent être affectés par cette corrosion : les couches actives et les couches de diffusion qui sont en effet composées majoritairement de carbone. Cela concerne surtout le côté cathodique de chaque cellule. La dégradation due à la corrosion dépend essentiellement des conditions d'utilisation. La corrosion du carbone peut se résumer en deux équations :

$$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad \textbf{Éq 1.4}$$

$$C + H_2O \rightarrow CO + 2H^+ + 2e^- \qquad \textbf{Éq 1.5}$$

- *Corrosion de la couche active :*

Les hautes tensions peuvent contribuer à la perte de la surface active en dégradant le carbone support du catalyseur. De ce fait, le fonctionnement à faible densité de courant et les cycles démarrage/ arrêt peuvent engendrer des dégradations importantes, en particulier si ces conditions sont couplées à une température élevée et une humidité relative faible [41].

Parmi les raisons de la corrosion de la couche active, on rajoute l'instabilité thermodynamique du carbone et la présence du platine qui catalyse et accélère la réaction de la corrosion. Mathias et al ont démontré que la perte du carbone est de l'ordre de 15 % de sa masse pendant 20 *h* à 1,2 *V*, et 5 % de sa masse pendant 3000 *h* à 0,9 *V* [42]. Borup et al ont également observé une augmentation de la corrosion du carbone avec l'augmentation du potentiel et la diminution de l'humidité relative [43].

- *Corrosion de la GDL et de la MPL*

La durée de vie de la GDL est affectée par la corrosion. En effet, la GDL et la MPL contiennent essentiellement du carbone. A la différence de la couche active, le carbone de ces deux couches est moins sensible à la corrosion, d'autant plus qu'elles ne contiennent pas de platine pour catalyser les réactions d'oxydation, mais l'oxydation chimique de la surface par l'eau ne peut être exclue. Plusieurs études ont montré que la corrosion est plus accentuée lors des fluctuations de potentiel et des starvations (situations transitoires où l'on n'envoie pas assez de gaz réactifs au regard du courant imposé par la charge).

La corrosion conduit à la perte d'hydrophobicité initiale de la GDL et de la MPL car les agents hydrophobes utilisés (ex : Téflon) sont supportés par le carbone. Borup et al [44] mentionne que pour garder l'hydrophobicité de la GDL, il est préférable de la garder à l'exposition d'un gaz inerte comme l'azote.

Au final, la corrosion de ces couches va favoriser progressivement l'engorgement et donc affecter la stabilité de fonctionnement de la PAC si la stratégie de contrôle du système PAC ne s'adapte pas.

1.3.3.2 Corrosion des plaques d'alimentation (métalliques)

Comme cité auparavant, les trois familles de matériaux utilisées pour les plaques d'alimentation en gaz sont le métal, le composite et le graphite. Généralement, les plaques d'alimentation sont exposées à un environnement corrosif à l'intérieur d'une pile à combustible (pH 2-3 et une température de 60 à 80 °C). Le matériau de loin le plus sensible à ces conditions sera le métal.

La corrosion des plaques d'alimentation métalliques a deux effets négatifs majeurs impactant la performance et la durabilité de la PAC : la contamination avec de fines particules métalliques du cœur de chaque cellule et l'augmentation de la résistance de contact [45] [46]. En effet, le produit de la corrosion des plaques peut s'accumuler dans les cellules et provoquer des effets néfastes impactant les performances et la durée de vie de la pile. On peut citer le cas où ces fines particules vont venir s'accumuler au sein de la membrane, favorisant la réaction directe entre l'hydrogène

et l'oxygène avec pour conséquence un emballement du phénomène de crossover. En raison de ces problèmes, les plaques d'alimentation métalliques doivent être recouvertes de manière adéquate d'une couche de protection contre la corrosion (par ex quelques *nm* de carbone) électriquement conductrice.

1.3.3.3 Dégradation du platine

La perte progressive de la surface active due à la dégradation du platine conduit à des pertes irréversibles des performances de la PEMFC. La perte de platine s'explique par trois mécanismes :

- *Maturation d'Ostwald* : Le mécanisme se manifeste par la formation ou l'expansion de grosses particules au détriment des plus petites. La maturation d'Ostwald part de la corrosion du platine à haut potentiel et de la réduction des ions Pt^{z+} sur des particules plus larges.
- *Détachement et évacuation des grains de platine* : Le platine peut se détacher du support de carbone, et les grains peuvent s'introduire dans la membrane ou la couche de diffusion. Les particules de platine peuvent être évacuées vers les autres couches que la couche active moyennant les forces de transport par électro-osmose au sein de la membrane ou par le gradient de concentration de l'eau au sein de la cathode.
- *Coalescence* : C'est le mécanisme de migration et de rapprochement des particules entre elles sur la surface du support carboné, ce qui conduit à la coalescence sous forme d'une plus grosse particule.

Bien que les deux mécanismes de coalescence et de maturation d'Ostwald conduisent à une augmentation de la taille moyenne des particules, l'évolution du nombre et de la taille des particules en fonction du vieillissement n'est pas la même [47].

Il a été constaté dans plusieurs études qu'un cyclage en potentiel avec une excursion dans les hautes tensions, qui plus est sous une humidité relative et une température élevées, favorisent la dégradation du platine [42] [43] [41]. Le cyclage en potentiel est l'un des facteurs les plus importants qui contribuent à la dégradation du platine. Borup et al [43] montrent une perte de surface active de 40 % après un cyclage en potentiel (1500 cycles) entre 0,1 et 1 *V*.

1.3.3.4 Contamination/ impuretés

Au sein du système PAC, les impuretés peuvent provenir des produits de la corrosion (tout particulièrement des plaques bipolaires métalliques), des auxiliaires tels que les humidificateurs ou encore des matériaux de la tuyauterie.

D'autre part, l'hydrogène peut provenir de diverses sources, notamment du vaporeformage des carburants gazeux. Par conséquent, selon la technique du vaporeformage et la purification du gaz mises en place, de petites quantités de contaminants (CO, CO_2, NH_3, H_2S…) peuvent être présentes dans le combustible impactant, ainsi, les performances globales de la pile [48].

Le Canut et al montrent qu'à une concentration de 50 *ppm* de CO, il a fallu environ 60 *min* pour passer d'une tension d'environ 0,72 V à 0,41 V, alors qu'il n'a fallu que 13 min pour atteindre une valeur plus faible de tension 0,34 V avec une concentration de 100 *ppm* de CO (voir Figure 1.7) lors de la contamination d'un stack de 10 *kW*. Il est aussi possible de constater qu'une récupération des performances est possible en injectant une petite quantité d'air dans l'hydrogène (l'oxygène se recombine avec le CO pour former du CO_2).

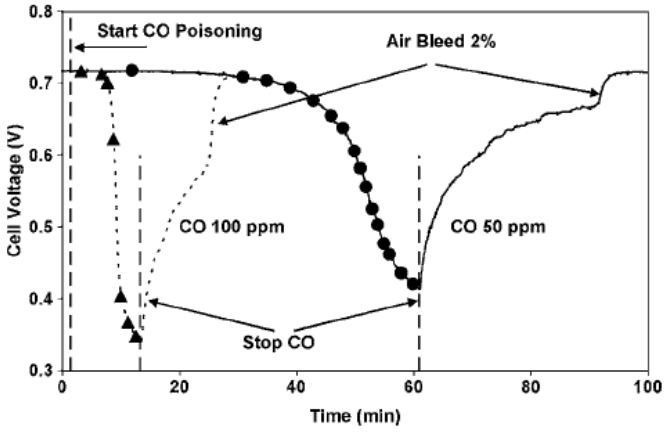
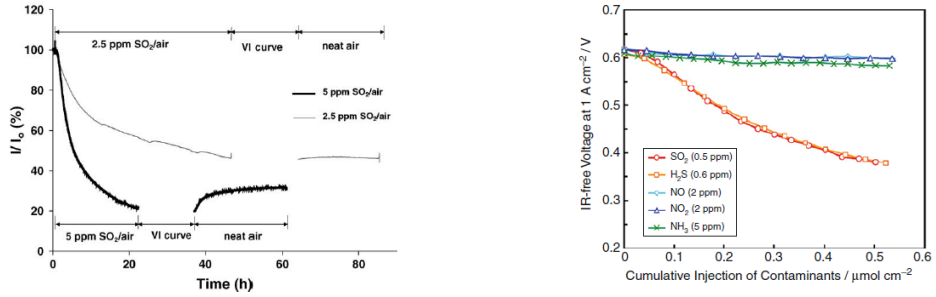


Figure 1.7. Variation de la tension en fonction de la concentration de *CO* [30]

Du côté cathodique, l'utilisation de l'air ambiant au lieu de l'oxygène peut exposer la pile aux polluants atmosphériques. Les polluants présents dans l'atmosphère comprennent les oxydes d'azote (NO et NO_x), le dioxyde de soufre (SO_2)… Mohtadi et al [49] ont constaté que le courant de la pile a diminué de 53 % par rapport à sa valeur initiale à 2,5 *ppm* de SO_2, alors qu'il y a eu une diminution de 78 % à 5 *ppm* de SO_2 (Figure 1.8(a)). La Figure 1.8(b) représente la chute de la tension à 1 A/cm^2 suite au cumul des contaminants SO_2, H_2S, NO, NO_2, et NH_3 du côté cathodique [50].

Par ailleurs, la formation du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), composé très réactif, peut également attaquer les différents composants de la pile [51] [52].



(a) (b)

Figure 1.8. Comportement de la pile après exposition à 2,5 et 5 ppm de *SO2*/ air [49] et (b) Impact de la cumulation des contaminants sur la tension de la cellule à 1 *A/cm²* [50]

1.3.4 Résumé des phénomènes précurseurs des dégradations d'une PEMFC

Pour conclure cette partie, nous proposons ci-dessous un tableau résumant les différents phénomènes précurseurs des dégradations qui peuvent advenir pendant la durée de vie d'une PAC et leurs impacts sur chaque composant de la pile.

Tableau 1.1. Résumé des phénomènes précurseurs et leurs impacts sur chaque composant de la pile

		Membrane	Couches actives	Couches de diffusion	Plaques d'écoulement	Joints d'étanchéité
Etat hydrique	Assèchement	X	X	X		X
	Engorgement		X	X	X	
	Cyclages hydriques	X	X	X	X	
Etats mécanique et thermique	Stress mécanique: Evolution du couple de serrage/ Cyclages hydriques	X	X	X	X	X
	Stress mécanique dû aux différences de pression	X	X	X	X	X
	Etat thermique	X	X	X	X	X
Réactions parasites	Corrosion	X	X	X	X	
	Attaque des radicaux libres	X	X	X		
	Dégradation du platine		X			
	Empoisonnement		X			
	Combustion catalytique (due au crossover)	X	X			

1.4 Etat de l'art des défaillances de la PEMFC

1.4.1 Définitions

Tout d'abord, nous proposons de définir un certain nombre de terminologies liées aux anomalies pouvant impacter une pile.

- *Défaillance :*

On appelle une défaillance chaque arrêt de l'aptitude d'un composant de la pile à accomplir une fonction requise. En général, la défaillance se définit comme étant le passage d'une entité d'un état de fonctionnement normal à un état de panne.

- *Défaut :*

Le défaut se définit par un écart par rapport au comportement attendu du système. Une investigation sur un défaut peut déboucher sur la constatation d'une défaillance ou d'une non-conformité dans le fonctionnement du système.

- *Dégradation :*

La dégradation englobe toute baisse de performance progressive. Elle est due généralement au vieillissement de la pile. Les mécanismes de dégradations regroupent l'ensemble des causes (contraintes externes, phénomènes précurseurs...) pouvant engendrer un défaut ou une défaillance.

- *Signature :*

Une signature se présente comme un phénomène remarquable permettant de mettre en évidence une dégradation ou une défaillance. Elle est généralement obtenue à partir d'une grandeur mesurée ou estimée dont les caractéristiques s'éloignent des valeurs ou des constatations attendues.

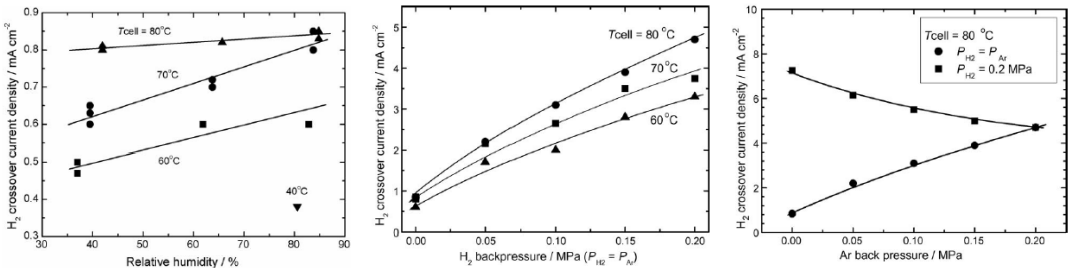
1.4.2 Défaillances au niveau des constituants de la pile

1.4.2.1 Membrane

L'imperméabilité de la membrane aux électrons et aux gaz est un facteur important pour la durée de vie et la fiabilité de la pile. Le passage des gaz réactifs à travers la membrane (*crossover*) est considéré comme l'une des défaillances les plus critiques de la pile. Cette défaillance conduit à la réaction H_2/O_2 qui est une réaction fortement exothermique provoquant ainsi des défaillances irréversibles. Inaba et al ont observé que le crossover est accéléré lorsque l'humidité et la température sont élevées [53]. Ils remarquent aussi que le crossover est moins affecté par l'humidité lors des températures élevées. La Figure 1.9(a) résume les effets de l'humidité et de la température sur l'accélération du crossover à pression atmosphérique.

Dans la même étude, les auteurs montrent que la pression des gaz a aussi un effet sur le crossover même quand les pressions des deux gaz (H_2/ air) varient simultanément. Cet effet est considéré plus impactant que celui de la température et de l'humidification. Sur la Figure 1.9(b), on voit que la valeur du courant du crossover à une pression de 0,2 *MPa* (pour les 2 gaz) est quasiment 5 fois plus grande qu'à pression atmosphérique.

Dans la même étude [53], les auteurs ont analysé l'impact de la différence de pression entre les 2 gaz : la pression de l'hydrogène est maintenue constante (sur 2 valeurs P_{H2}= P_{air} et P_{H2}= 0,2 *MPa*) et celle de l'air varie entre la pression atmosphérique et 0,2 *MPa* (Figure 1.9(c)). Cette différence est jugée encore plus dégradante et pourrait être fatale pour la membrane.



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

Figure 1.9. (a) Effet de l'humidité et de la température sur la valeur du courant de crossover, (b) effet de la pression des gaz sur le courant du crossover à différentes températures et (c) effet de la différence de pression sur le courant du crossover [53]

Ces résultats ont été confirmés dans l'étude de Cheng et al [54] qui se sont intéressés à l'effet de la température et de la pression sur le crossover.

Les causes du crossover peuvent être multiples. Elles peuvent également se combiner. Bruijn et al dressent une liste des conditions, modes de fonctionnement et mécanismes engendrant le crossover [55].

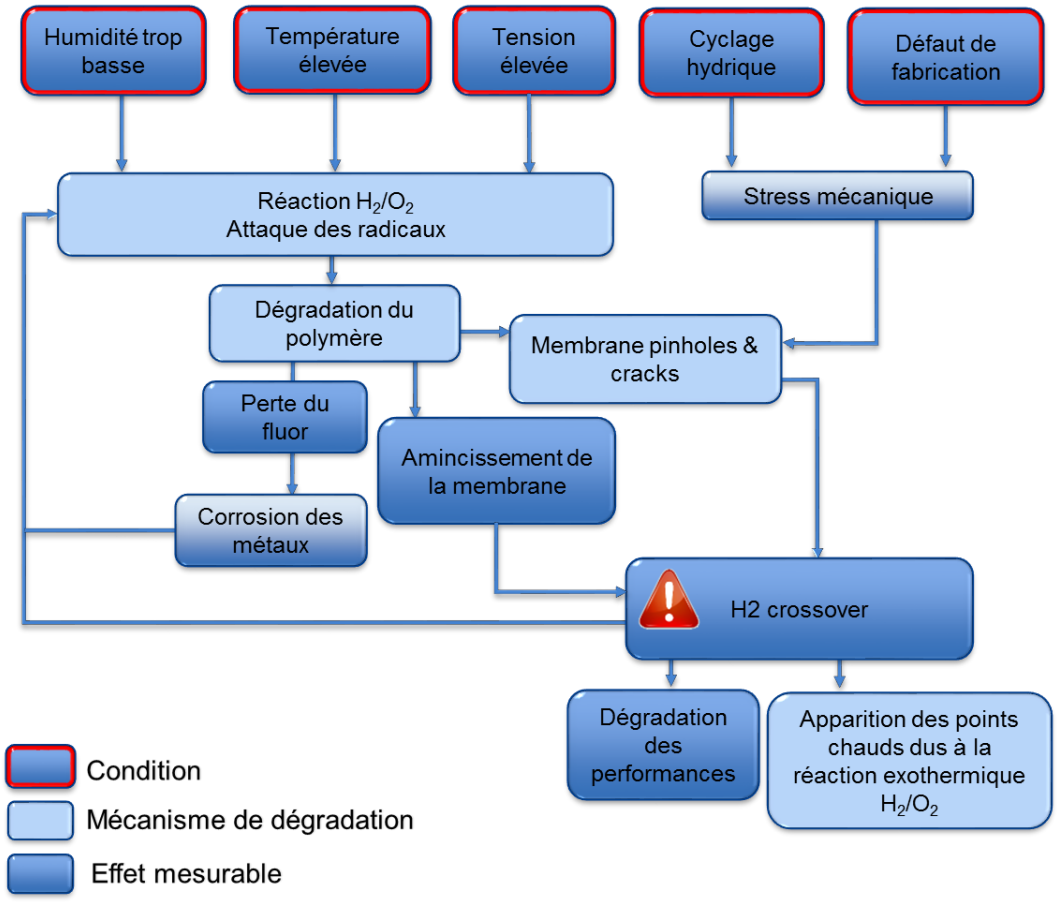


Figure 1.10. Conditions et mécanismes de dégradations conduisant au crossover [55]

L'arbre proposé par les auteurs [55] prend en compte, au premier niveau, les conditions d'utilisation (humidité, température, tension, …) qui peuvent générer des mécanismes de dégradation (réaction H_2/O_2, dégradation du polymère, …) engendrant à leur tour des défauts (appelés effets mesurables dans l'article).

Une autre défaillance au niveau de la membrane est souvent discutée dans la littérature : la déchirure ou la délamination des bords de l'ensemble de l'AME. Cette délamination est décrite comme le cas où la couche active est séparée de la membrane. Il a été rapporté dans [56] que cette défaillance peut provenir d'un défaut de fabrication. Plusieurs études montrent que le cyclage en humidité relative ou la pré-

sence d'eau à l'interface électrode-électrolyte lors des basses températures (gel/ dégel) peuvent conduire à un décollement de l'électrode par rapport à la membrane comme vu précédemment dans ce chapitre.

1.4.2.2 Couche active

La corrosion du carbone et la dégradation du platine, qui sont deux mécanismes fortement liés, sont les principaux mécanismes conduisant à la perte de la surface active. Cette défaillance est considérée comme étant irréversible. Bruijn et al [55] ont recensé différentes conditions et différents modes de fonctionnement conduisant aux mécanismes de dégradations de la couche active (Figure 1.11).

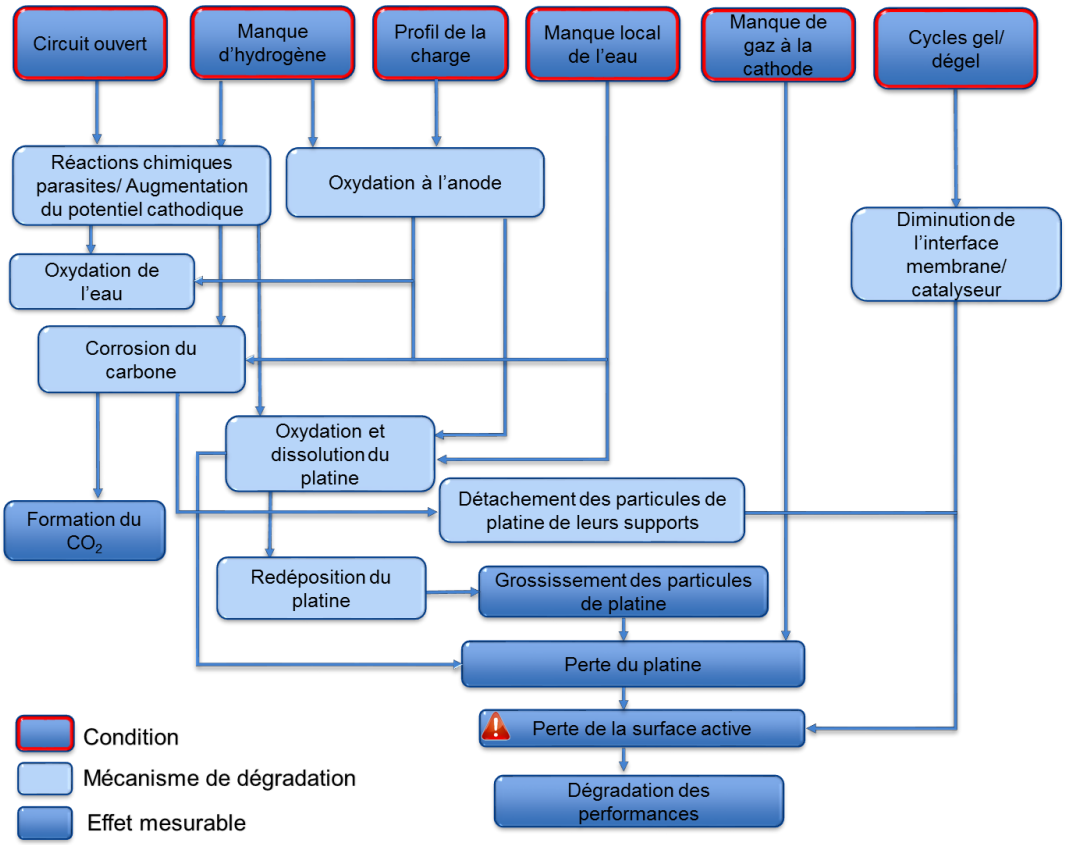


Figure 1.11. Différents conditions et mécanismes conduisant à la perte de la surface active [55]

L'arbre de la Figure 1.11 montre clairement que les conditions opératoires défavorables (OCV, starvations, profil de la charge, ...) engendrent les deux mécanismes qui sont à l'origine de la perte de la surface active : la dissolution du platine et la corrosion du carbone.

1.4.2.3 Couche de diffusion

La corrosion et la compression mécanique des couches de diffusion peuvent provoquer la rupture des fibres de carbone, entrainant ainsi une chute de performances émanant de la diminution de la conductivité électrique de la GDL et la perte de l'hydrophobicité.

La perte de l'hydrophobicité des couches de diffusion au cours du temps est l'une des défaillances les plus graves au niveau de cet élément. Une perte d'hydrophobicité se traduit par l'incapacité de la couche à évacuer l'eau provoquant, par conséquent, des noyages permanents. Cela peut être compensé en partie en adaptant les débits de gaz au fil de la vie de la pile à combustible.

1.4.2.4 Plaques d'alimentation

La corrosion des plaques bipolaires métalliques et le couple de serrage (couple trop important ou une différence de serrage sur les différents tirants) sont des causes qui peuvent conduire à une fissuration des plaques, ainsi qu'à des fuites de gaz.

De plus, dans le cas d'un stack, le courant passe d'une cellule à l'autre *via* les plaques bipolaires, ce qui signifie que toute modification de la résistance de ces dernières ou de la résistance de contact affectera les pertes ohmiques de l'empilement.

1.4.2.5 Joints d'étanchéité

La dissolution des joints et leur rupture est l'une des défaillances les plus étudiées dans la littérature concernant cet élément. Cette défaillance est fortement dépendante de la température, de la compression et du vieillissement des joints. Une défaillance des joints implique une fuite de gaz vers l'extérieur et une perte du couple de compression. Cette défaillance, considérée réversible, nécessite l'arrêt du système et le changement des joints.

1.5 Méthodes de détection/ diagnostic de la PEMFC

Après analyse de la globalité des défaillances générées par les phénomènes précurseurs s'appliquant sur la pile, deux dégradations irréversibles semblent particulièrement plus critiques que les autres : le crossover et la dégradation de la couche active (corrosion du carbone et dégradation du platine).

L'identification de ces défaillances se fait par la connaissance de critères permettant d'établir des indicateurs (signatures) qui nous renseignent sur l'état de santé du composant. Pour ce faire, plusieurs types d'outils de prise d'informations peuvent être distingués. On s'intéressera à ceux cités dans le Tableau 1.2.

Tableau 1.2. Récapitulatifs des différents outils utilisés dans le diagnostic de la PEMFC

Outils basés sur des grandeurs électrochimiques	Outils basés sur des grandeurs non électrochimiques
• Courbe de polarisation • Interruption de courant • Spectroscopie d'impédance • Voltammétrie linéaire et cyclique • Mesure de la résistance à haute fréquence	• Mesure de la différence de pression amont/aval • Gradient de pression inter-compartiments • Tension à vide (OCV) lors d'un arrêt des gaz actifs • Capteurs pour la détection du CO et du CO_2

1.5.1 Outils de prise d'informations basés sur des grandeurs électrochimiques

1.5.1.1 Courbe de polarisation

La courbe de polarisation présente l'évolution de la tension en fonction du courant ou de la densité de courant. Cet outil permet de caractériser les performances du système et d'évaluer la contribution des différentes pertes (activation, diffusion, ohmiques) en fonction du point de fonctionnement.

La courbe de polarisation peut être employée pour étudier l'effet des conditions opératoires [57] ou l'étude de l'évolution des paramètres intrinsèques de la pile en fonction des conditions opératoires (T, P, HR) [58] [59].

Bien que la courbe de polarisation soit considérée comme un indicateur utile de la performance globale, elle ne fait pas apparaitre par principe des informations concernant la dynamique du système. Elle reste, malgré tout et de très loin, l'indicateur de performances le plus utilisé.

1.5.1.2 Interruption de courant

Le principe de cette méthode consiste à imposer un courant électrique constant, puis appliquer une interruption rapide de ce courant. Cette interruption va provoquer une disparition de la chute ohmique et donc une augmentation instantanée de la tension. La variation instantanée de la tension permet d'isoler les chutes de tensions liées aux pertes ohmiques des autres pertes permettant ainsi d'estimer la résistance interne.

Plus généralement, les échelons de courant sont souvent utilisés pour l'estimation de la résistance ohmique [60] [61]. Une exploitation plus poussée a été faite dans le cadre d'autres travaux pour l'identification d'un modèle à base de circuits [62]. Génevé et al ont exploité cette caractérisation pour extraire des constantes de temps de la réponse de la pile afin de diagnostiquer des problèmes d'engorgement [63] [64].

Cette technique présente l'avantage d'être non-invasive, relativement simple à mettre en œuvre (la difficulté étant principalement l'acquisition de signaux évoluant très rapidement dans ce cas-là) et prend moins de temps pour un diagnostic rapide des défauts.

1.5.1.3 Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance électrochimique SIE est une technique très couramment utilisée pour la caractérisation des piles. Le principal avantage de la spectroscopie est de favoriser l'analyse dynamique des contributions des différents phénomènes intervenant dans les pertes globales de la pile dans le domaine fréquentiel. L'idée est d'exploiter le fait que les différents phénomènes impliqués ont des constantes de temps différentes, ce qui permet théoriquement de les séparer.

Cette technique s'effectue à un point de fonctionnent fixe appelé point de polarisation (I_0, V_0) autour duquel une faible perturbation est appliquée. Cette perturbation peut être générée par une faible variation de courant ou de tension autour du point de polarisation. Dans la pratique, cette perturbation est souvent réalisée par une excitation sinusoïdale de courant. La réponse en tension de la pile à cette excitation possède, pour une fréquence donnée, une amplitude et une phase. La variation de la fréquence du signal d'excitation permet alors de déterminer une impédance en exploitant les rapports entre la sortie et l'excitation. Le résultat est présenté dans le diagramme de Nyquist ou de Bode. Il est communément appelé spectre d'impédance.

La spectroscopie permet de réaliser plusieurs études telles que l'évaluation de l'état hydrique (assèchement, engorgement) [29] [65] [66], le suivi de la résistance interne [38] [67] ou la détection des fuites d'hydrogène [68] [69].

T. Génevé a proposé dans sa thèse une méthode originale d'exploitation des spectroscopies [64]. L'idée générale de la méthode est de faire apparaitre, par identification paramétrique d'un modèle d'impédance, les constantes de temps les plus contributives à la description d'une spectroscopie donnée. L'auteur a constaté que ce processus d'identification peut être appliqué pour distinguer les différents phénomènes mis en jeu.

1.5.1.4 Mesure de la résistance à haute fréquence

Cette méthode est basée sur le même principe que la spectroscopie d'impédance, mais la mesure d'impédance n'est réalisée qu'autour d'une seule fréquence (typiquement dans la gamme de 1 *kHz* à 10 *kHz*). On parle aussi de « spectroscopie d'impédance ciblée ». La fréquence de mesure idéale est celle pour laquelle le tracé de Nyquist traverse l'axe réel à haute fréquence afin de pouvoir mesure la résistance ohmique. Cette méthode est adaptée pour des contrôles de routine vu qu'elle perturbe très peu la pile [70] [71].

La résistance à haute fréquence peut être mesurée à l'aide d'un milliohmmètre. Cette méthode consiste à appliquer un signal sinusoïdal à haute fréquence (typiquement 1 *kHz*) sur la pile en fonctionnement normal. Ce point devrait correspondre au point de mesure de la résistance ohmique. Concrètement, on branche un milliohmmètre en parallèle d'un ensemble pile/charge afin de mesurer la résistance de la pile et de la charge en parallèle. La résistance de la pile peut être déduite après l'extraction de l'impédance de la charge [70].

1.5.1.5 Voltammétrie linéaire

La voltammétrie linéaire (VL) est une méthode d'étude du comportement d'un système électrochimique. Plus précisément, elle est utilisée ici pour obtenir des informations sur les réactions électrochimiques au sein de la pile. Le principe de cette méthode consiste à alimenter le compartiment anodique avec de l'hydrogène et le compartiment cathodique avec un gaz inerte (l'azote généralement). Ayant alimenté la cathode avec un gaz inerte, le courant qui sera produit sera principalement le résultat de l'oxydation de l'hydrogène traversant la membrane. Pour effectuer cette oxydation, on impose une tension variable au composant moyennant un potentiostat qui servira, aussi, à la mesure du courant produit, ce courant dépendra de la quantité d'hydrogène qui arrive à traverser la membrane. Le montage du potentiostat est proposé dans [72].

La tension imposée augmente linéairement avec une vitesse de balayage d'environ 1 à 4 mV/s. La tension varie généralement de 0 à 0,85 V pour éviter l'oxydation

du platine et la corrosion du carbone (ces valeurs sont valables pour une monocellule). Le courant ou la densité de courant est ensuite tracé(e) en fonction de la tension. Le courant interne est mesuré sur le plateau du voltammogramme, pour une tension de l'ordre de 0,1 - 0,6 V (Figure 1.12). La valeur de ce courant faradique est un indicateur de la perméabilité de la membrane. Cette caractérisation a été utilisée dans [73] pour évaluer l'effet des conditions opératoires sur la perméation de la membrane. Elle a également été utilisée dans [74] pour comparer les performances de 3 types de membranes destinées à des piles PEMFC fonctionnant à haute température.

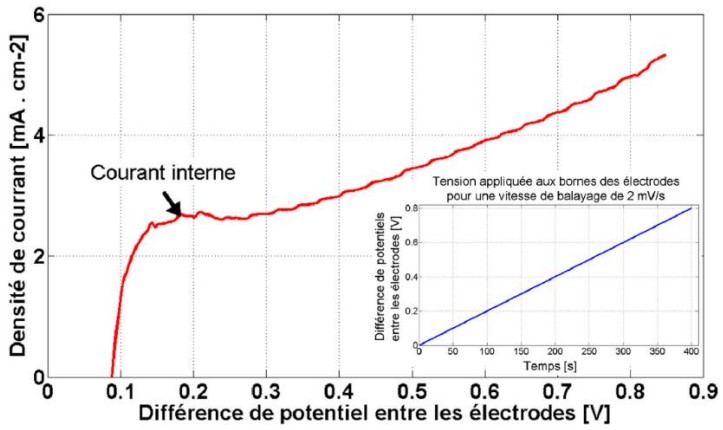


Figure 1.12. Exemple de voltammogramme à balayage linéaire, à 2 mV/s [72]

1.5.1.6 Voltammétrie cyclique

Le principe de la voltammétrie cyclique (VC) est similaire à celui de la voltammétrie linéaire. La différence entre les deux techniques réside dans la forme d'onde de la tension imposée qui est triangulaire dans le cas de la voltammétrie cyclique et dans le choix de la vitesse de balayage (quelques dizaines de mV/s pour la VC).

Le courant du crossover peut être déterminé moyennant cette méthode, en faisant la moyenne des courants des deux plateaux (voir Figure 1.13). La différence entre le plateau à l'aller et au retour s'explique par la capacité de double couche qui se charge (aire en jaune foncé), puis se décharge (aire en jaune clair) en générant un courant.

Cette technique est souvent utilisée pour calculer la surface active de l'électrode ou la Surface Electro-Active SEA (aire en rouge de la Figure 1.13). En intégrant le courant de l'aire en rouge par rapport au temps, nous obtenons la charge électrique (C/cm^2) de l'hydrogène adsorbé. A partir de la connaissance de la quantité de charges, il est possible d'estimer la surface active « réelle » de l'électrode [75] [76].

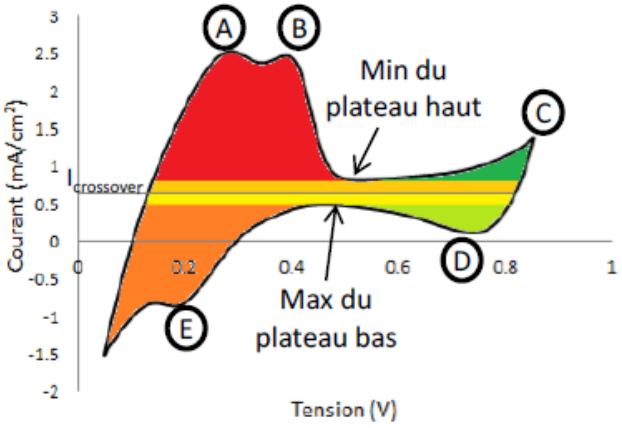
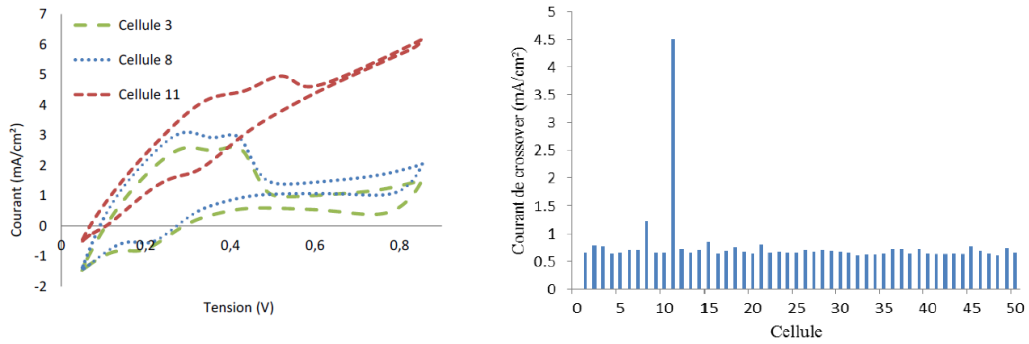


Figure 1.13. Illustration par un voltammogramme réel [64]

La voltammétrie à balayage linéaire et la voltammétrie cyclique peuvent être appliquées à un stack. Les limites de tension et la vitesse de balayage doivent être multipliées par le nombre de cellules du stack. Le stack est balayé en tension cellule par cellule et le courant est également mesuré cellule par cellule. Cette technique a été utilisée dans [77] pour évaluer la dégradation de la surface active d'un stack de 10 cellules.

A première vue, seule une VC effectuée cellule par cellule permet de déterminer les courants de crossover de toutes les cellules d'un stack. Cependant, T. Génevé [64] [78] montre expérimentalement qu'on peut détecter les cellules défectueuses à partir d'une VC appliquée à un stack.

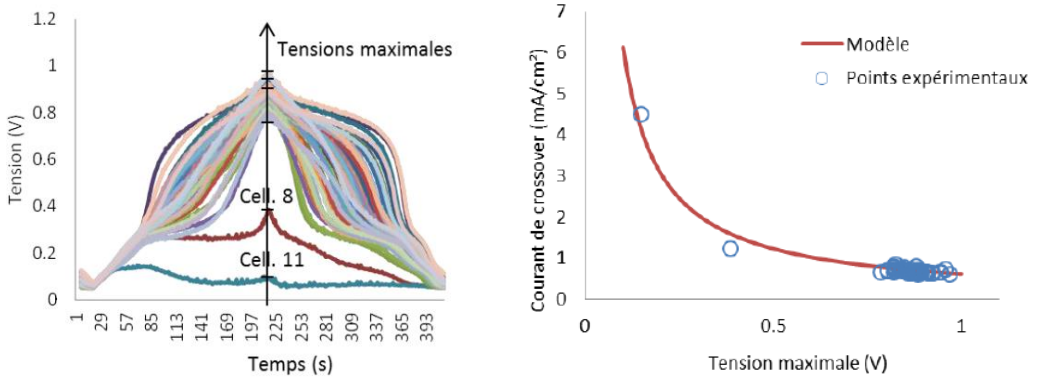
Dans un premier temps, l'auteur calcule le courant de crossover pour chaque cellule en faisant la moyenne des courants de plateau supérieur et inférieur de la VC. La Figure 1.14(a) présente trois des 50 voltammogrammes obtenus. Les valeurs des courants de crossover des 50 cellules sont présentées sur la Figure 1.14(b).



(a) **(b)**

Figure 1.14. (a) Voltammogrammes de 3 cellules du stack et (b) courant de crossover pour chaque cellule [64]

Par la suite, l'auteur a fait le tracé des 50 tensions de cellules en fonction du temps durant une période de la VC sur stack (voir Figure 1.15(a)). En analysant la Figure 1.14(b) et la Figure 1.15(a), on remarque que les cellules présentant une fuite plus importante atteignent une tension maximale plus faible lors de la VC sur stack. Ceci conduit à tracer une courbe donnant la valeur du courant de crossover de chaque cellule (calculé par une VC sur cellule) en fonction de sa tension maximale (déduite de la VC sur stack) (voir Figure 1.15(b)).



(a) (b)

Figure 1.15. (a)Tensions des cellules au cours d'une VC sur stack et (b) Abaque donnant le courant de crossover en fonction de la tension maximale pour chaque cellule [64].

Cet abaque $I_{crossover} = f(V_{cell_max})$ permet de retrouver une valeur de courant de crossover dépendamment de la tension maximale de chaque cellule. Une seule voltammétrie sur stack donne ainsi une idée sur les valeurs de courant de crossover par l'intermédiaire des tensions des cellules. Toutefois, une incertitude persiste sur la valeur précise du crossover selon l'auteur.

1.5.2 Outils basés sur des méthodes non électrochimiques

1.5.2.1 Mesure de la différence de pression amont/ aval

Cette méthode se base sur la mesure directe de la différence de pression entre l'entrée et la sortie de chacun des canaux d'alimentation en gaz. Elle permet de détecter un état d'engorgement ou de noyage de la pile en se basant sur l'augmentation de la différence de pression lors de l'accumulation des gaz réactifs à cause d'un bouchon d'eau.

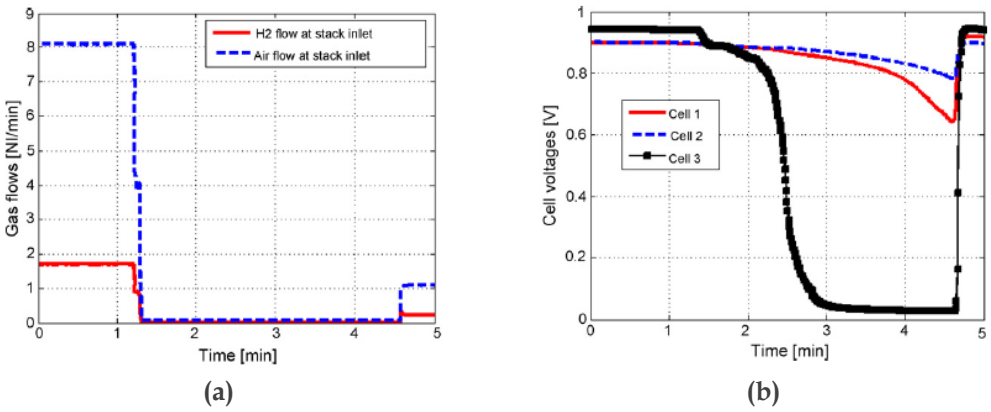
1.5.2.2 Gradient de pression inter-compartiment

La méthode du gradient de pression est souvent utilisée pour vérifier l'étanchéité des compartiments de la pile. Avant de mettre la pile sous gaz réactifs, il convient de

vérifier que les compartiments sont étanches entre eux et vis-à-vis de l'extérieur. Cette méthode consiste à appliquer un gradient de pression de part et d'autre de la pile afin de caractériser le taux de fuites. Il faut éviter l'utilisation des gaz pouvant réagir entre eux (on utilise généralement de l'azote). Il faut également veiller à ce que le gradient de pression appliqué à la membrane ne dépasse pas les tolérances du constructeur. On dit qu'il y une fuite lorsque les pressions des compartiments s'équilibrent rapidement. Dans [79], le test du gradient de pression a été utilisé pour déterminer une fuite d'un stack de 3 cellules entre les compartiments anodique et cathodique.

1.5.2.3 Tension à vide (OCV) lors d'un arrêt des gaz actifs

Lorsque les gaz actifs sont coupés en vue d'un arrêt de la pile, la perméation de l'hydrogène à travers la membrane accélère la chute de la tension à vide (OCV). Après un certain temps, les tensions des cellules vont diminuer jusqu'à converger vers une valeur proche de 0 V. Cependant, les constantes de temps de chacune des cellules mises en jeu lors de la décroissance de la tension dépendent globalement de l'état de santé de la membrane. La Figure 1.16(b) illustre l'évolution des tensions à vide des cellules d'un stack composé de 3 cellules après une coupure des gaz réactifs (Figure 1.16(a)) [55].



(a) **(b)**

Figure 1.16. Application de la méthode du suivi de la tension à vide pour détecter la cellule perforée au sein d'un stack [79].

La valeur de la tension de la cellule numéro 3 (Figure 1.16(b)) chute rapidement une minute seulement après l'arrêt des gaz réactifs. Cela s'explique par une consommation rapide du volume contenu dans le compartiment anodique de la 3ème cellule par rapport aux deux autres cellules. Cette consommation rapide est due à une perméation d'hydrogène.

Une variante de cette méthode consiste à générer de faibles variations de pression à la cathode et à l'anode, la valeur de l'OCV des cellules fuyardes en est fortement sensible [79]. Cela rejoint alors la méthodologie du paragraphe 1.5.2.2.

1.5.2.4 Capteurs pour la détection du *CO* et du CO_2

Pour la détection du *CO*, il s'agit de micro-capteurs qui se présentent sous la forme de couches fines de quelques μm pouvant mesurer des concentrations à partir d'une dizaine de *ppm*. On distingue deux familles pour ces capteurs : les micro-capteurs à base de membranes et catalyseurs modifiés et les micro-capteurs céramiques [72]. Pour les capteurs céramiques, la résistance électrique de la fine couche céramique, qui sera utilisée comme moyen de diagnostic, est modifiée suite à la réaction du *CO* avec le catalyseur [80]. Quant aux micro-capteurs à base de membranes et catalyseurs modifiés, ils utilisent les paramètres électriques issus de la catalyse pour détecter la présence du monoxyde de carbone [72].

Dans l'étude de Gu et al [81], un capteur de CO_2 a été mis à la sortie de la cathode pour détecter la corrosion du carbone durant des cycles d'arrêts/ démarrages de la pile.

1.6 Modélisation de la PEMFC

1.6.1 Revue des modèles de la littérature

L'exploitation de certains outils de prise d'information (notamment de la courbe de polarisation, de la SIE, ou de l'échelon de courant) se fait généralement moyennant l'identification des paramètres de modèles reproduisant le comportement de la pile. L'évolution des valeurs de certains de ces paramètres peut mettre en évidence une dégradation au niveau des performances permettant ainsi le suivi de l'état de santé des composants de la pile.

On peut distinguer deux grandes familles de modèles utilisées classiquement pour décrire le comportement de la pile sous gaz actifs : le modèle quasi-statique et le modèle dynamique.

Le modèle quasi-statique est souvent appelé ainsi, au lieu de modèle « statique », par rapport à la difficulté de travailler en régime permanent (stabilisation de toutes les conditions opératoires et annulation des phénomènes dynamiques). Par définition, le modèle quasi-statique ne permet pas d'avoir d'informations concernant la réponse dynamique de la pile. Cependant, ce modèle permet de décrire l'évolution de la tension de la pile en fonction du courant débité en prenant en compte les phénomènes électrochimiques régissant le fonctionnement de la pile (Chapitre 2). Ces modèles étant largement utilisés dans la littérature, nous ne les présenterons pas en détail dans cette étude bibliographique. De plus, comme nous les utiliserons dans nos recherches, nous en présenterons les principales propriétés et l'utilisation qui y est associée dans les autres chapitres de ce manuscrit. Le modèle quasi-statique utilisé seul n'est pas suffisant pour dissocier les différents phénomènes impliqués dans la caractérisation du comportement d'une pile. Il est donc nécessaire de modéliser le comportement de la pile lors de sollicitations dynamiques.

Un modèle dynamique fait intervenir la notion de fréquence (ou de constantes de temps) contrairement à un modèle quasi-statique. Le modèle dynamique convient à la description du comportement de la pile sous une sollicitation variable. Dans la très grande majorité des cas, il s'agit de modèles adaptés à des sollicitations de faibles amplitudes (autorisant une linéarisation du modèle), mais des travaux ont été menés, notamment au laboratoire LAPLACE [82] [83], pour faire émerger des modèles adaptés aux variations de fortes amplitudes. Dans la suite, nous ne nous intéresserons qu'aux modèles dynamiques pour des sollicitations de faibles amplitudes (modèles d'impédance).

Bien évidemment, l'idéal serait de disposer d'un modèle dynamique permettant de couvrir l'ensemble des gammes de fréquences imposées par les sollicitations.

Nous verrons dans ce contexte que certains phénomènes mis en jeu sont complexes et ne sont pas faciles à identifier. Certains éléments de modélisation permettant de décrire le comportement de la pile sont particulièrement délicats à formuler.

En effet, la continuité fréquentielle dans les domaines dynamique et quasi-statique n'est pas toujours assurée. En réalité, la valeur de l'impédance issue de la SIE devrait, pour un courant donné et une très basse fréquence, être purement réelle et égale à la valeur de la pente de la courbe de polarisation pour ce même courant. Cependant un décalage entre la pente locale de la courbe de polarisation R_{QS} et la résistance basse fréquence du spectre d'impédance R_{BF} a été observé à plusieurs reprises dans le cas de la monocellule comme dans le cas du stack. De nombreux articles ont mis en évidence l'existence de ce biais et les limites des modèles d'impédance classiques à pouvoir le prendre en compte. Pivac et al [84] ont proposé une revue portant sur les différents modèles suggérés dans la littérature. Nous proposerons, également, dans les chapitres de ce manuscrit des contributions en termes de modélisation pour aider à la compréhension de ces phénomènes.

Indépendamment de ces problématiques, plusieurs modèles ont été discutés dans la littérature afin de modéliser le comportement dynamique de la pile. Wagner [85] a proposé 3 architectures de modèles électriques équivalents (*Electrical equivalent circuit EEC*) : la première ne contient que la résistance ohmique R_{ohm} avec une cellule R-C modélisant les phénomènes d'activation à la cathode, la deuxième prend en compte les mêmes phénomènes à l'anode et à la cathode et la dernière plus complète prend cette fois en compte les phénomènes ohmiques, d'activation et de diffusion (R_N, C_N), appelée diffusion de Nernst dans l'article. Cette dernière architecture est montrée sur la Figure 1.17.

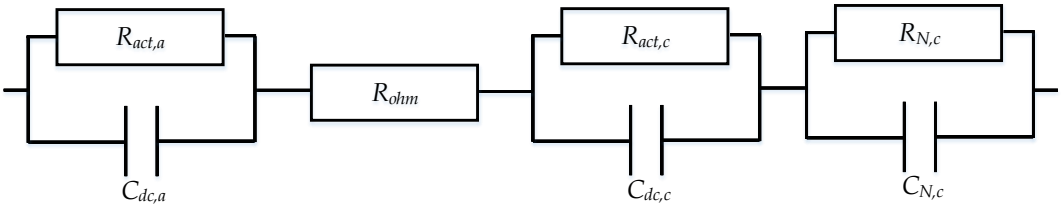


Figure 1.17. Circuit électrique modélisant la pile [85]

Le modèle de Randles est, également, souvent utilisé pour modéliser une cellule élémentaire de pile à combustible [86]. Le modèle de Randles (Figure 1.19(a)) présente un circuit électrique contenant un couple R-C modélisant les phénomènes de transfert de charge à la cathode associé à une impédance de Warburg modélisant les phénomènes de la diffusion.

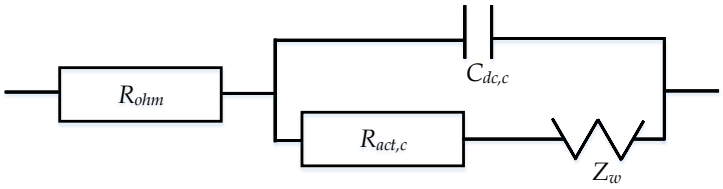


Figure 1.18. Schéma électrique équivalent : modèle de Randles

L'impédance de Warburg est caractérisée par son module R_w et sa constante de temps τ_w. Son impédance est donnée par l'équation Éq 1.6 :

$$Z_w = R_w . \frac{\tanh((j.\tau_w.w)^{1/2})}{(j.\tau_w.w)^{1/2}} \qquad \textbf{Éq 1.6}$$

R_w et τ_w dépendent de la surface de la cellule, de la concentration des gaz, du coefficient de diffusion et de l'épaisseur de la GDL [87]. Les travaux menés par les laboratoires LEPMI et LEG de Grenoble [88] [89] montrent que l'équivalence de cette impédance est un circuit électrique composé théoriquement d'une infinité de cellules R-C en série. Une approximation de l'impédance de Warburg est proposée dans [88] en se basant sur l'équation Éq 1.7 :

$$\frac{\tanh(x^{1/2})}{x^{1/2}} \approx \frac{1}{(1+x)^{1/2}} \qquad \textbf{Éq 1.7}$$

Des équations Éq 1.6 et Éq 1.7, on peut retrouver l'impédance de diffusion qui fait apparaitre une puissance non entière PNE égale à 0,5 (Éq 1.8). Cette impédance a été utilisée dans le cadre de plusieurs travaux de notre laboratoire [82] [90].

$$Z_{diff} = \frac{R_{diff}}{(1 + j.\tau_{diff}.w)^{pne}} \qquad \textbf{Éq 1.8}$$

Dans le modèle de Randles, le condensateur est remplacé dans certaines études [29] [66] par un élément à phase constante (*Constant Phase Element CPE*) (Voir Figure 1.19).

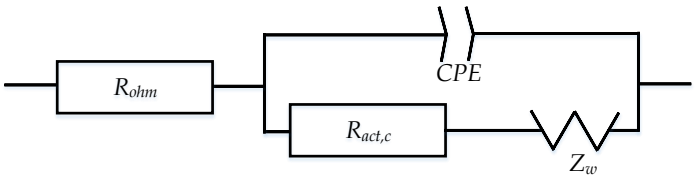


Figure 1.19. Modèle de Randles avec CPE [29]

L'impédance d'un CPE s'écrit selon l'équation :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(jw)^{\alpha}} \qquad \textbf{Éq 1.9}$$

Les valeurs des paramètres du CPE (Q, α) sont généralement déterminées par identification des données expérimentales. Si la signification physique des paramètres du CPE n'est pas toujours claire, la représentation de Z_{CPE} dans le plan de Nyquist montre que cette impédance passe d'une résistance pure à une capacité pure quand α passe de 0 à 1. La pente à 45 ° est obtenue à une puissance α= 0,5.

L'impédance de l'anode (souvent négligée) peut être modélisée en rajoutant un même circuit de Randles en série à celui de la cathode [88] [89].

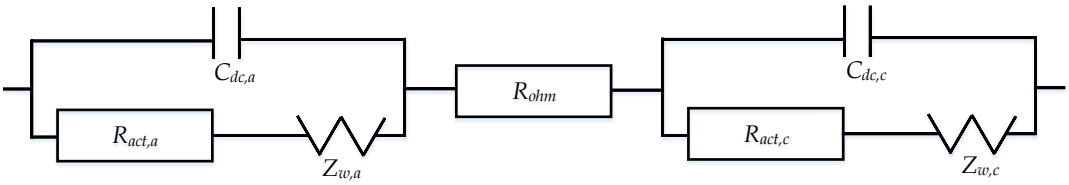


Figure 1.20. Modèle de Randles prenant en compte les deux électrodes [88].

Les éléments communs utilisés dans les modèles des circuits équivalents ainsi que les impédances associées sont donnés dans le Tableau 1.3.

Tableau 1.3. Résumé des impédances associées aux différents éléments utilisés pour modéliser une pile PEMFC

Elément	Impédance
R	R
C	$1/(j.C.w)$
L	$j.L.w$
Warburg	$R_w.\frac{\tanh((j.\tau_w.w)^{1/2})}{(j.\tau_w.w)^{1/2}}$
CPE	$\frac{1}{Q.(j.w)^{\alpha}}$
PNE	$\frac{R}{(1+j.\tau.w)^{pne}}$

Les modèles précédemment présentés permettent de reproduire le comportement de la pile et d'obtenir une représentation simple et rapide des données expérimentales en se basant sur l'assemblage des composants électriques (*R*, *C*, *L*) ou non électriques (CPE, PNE, Warburg). Cependant, plusieurs difficultés subsistent lors de l'utilisation de ces modèles, notamment l'interprétation physique des éléments électriques les constituant, la non unicité d'un circuit électrique équivalent et enfin le manque d'adaptabilité par rapport à la variation du comportement du composant. Ces difficultés sont renforcées quand il s'agit de sollicitations dynamiques de fortes amplitudes.

1.6.2 Modèles dynamiques sans *a priori*

L'idée de modèle dynamique sans *a priori* a déjà été utilisée, par exemple pour l'étude de piles SOFC [91] ou encore lors de précédents travaux au laboratoire Laplace [63] [64] sur la pile PEMFC. Elle part du constat que le comportement dynamique peut fortement varier au cours de la vie d'une pile à cause, notamment, du vieillissement, de la variation des conditions opératoires et des défauts/ défaillances pouvant se produire. Ces variations se traduisent par des modifications importantes de l'impédance de la pile et la seule variation des valeurs des paramètres du modèle ne permet souvent pas de les prendre en compte. Il s'avère que la plupart des modèles utilisés dans le cadre d'une procédure d'identification paramétrique possède une structure figée (topologie prédéterminée du circuit) et n'apportent pas de ce fait la robustesse et l'adaptabilité souhaitées. Ainsi, il nous semble essentiel de mettre en avant la nécessité de disposer de modèles sans *a priori*, ou « évolutifs », dont la topologie peut varier au cours du temps afin de s'adapter aux changements de comportement de la pile.

L'utilisation de ces modèles dynamiques sans *a priori* et leur amélioration constituent une des originalités des recherches menées dans cette thèse. Nous aurons l'occasion de revenir longuement dans la suite de ces travaux sur leurs propriétés, leurs formulations et leurs mises en œuvre. D'un point de vue général, ces modèles sont constitués de dipôles R-C en parallèle. L'aspect évolutif est lié au fait que le nombre des cellules R-C peut être variable, en fonction des caractéristiques de la pile et de son comportement au cours du temps. Ces modèles sont de ce fait dotés d'un comportement auto-adaptatif qui permet d'identifier les principales constantes de temps caractérisant le comportement dynamique d'une pile. Ils peuvent être représentés sous deux formes :

- *Forme de Cauer* (Figure 1.22(a)) : Dans le cas de la pile, ce modèle est plus proche de la réalité physique. En effet, en utilisant un réseau type Cauer, il est plus

facile d'associer les différents éléments du circuit équivalent aux différentes couches. L'impédance globale de Cauer s'écrit sous la forme :

$$Z = \cfrac{1}{j.w.C_1 + \cfrac{1}{R_1 + \cfrac{1}{j.w.C_2 + \cfrac{1}{R_2 + \ldots}}}} \qquad \text{Éq 1.10}$$

➢ *Forme de Foster* (Figure 1.22(b)) : L'avantage de ce type de modèle est qu'il fait apparaitre les constantes de temps ($\tau_i = R_i.C_i$) liées aux différentes cellules du réseau. Cette forme a été utilisée dans la thèse de T. Génevé [64] pour fitter les données de la SIE ou la réponse de la pile à un échelon de courant. L'impédance globale d'un réseau de Foster s'écrit selon l'équation :

$$Z = \sum_{i=1}^{n} \frac{R_i}{1 + j.R_i.C_i.w} \qquad \text{Éq 1.11}$$

Cette représentation offre une lecture et une exploitation plus faciles des impédances [92] [93]. En fait, chaque cellule R-C peut être placée dans un plan [R ; τ] où chaque constante de temps $\tau_i = R_i.C_i$ (axe des abscisses) est associée à sa valeur de résistance R_i (axe des ordonnées), comme illustré sur la Figure 1.21. On parle alors de spectres de constantes de temps en complément des classiques diagrammes de Nyquist ou de Bode.

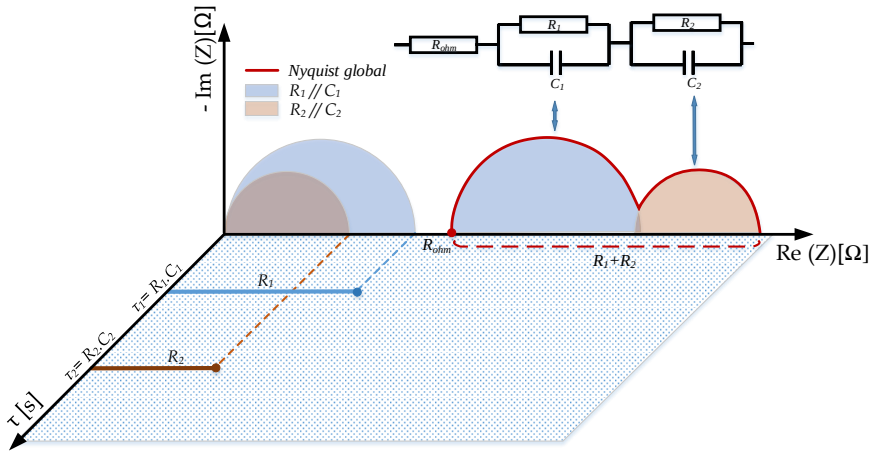


Figure 1.21. Illustration du principe de spectre de constantes de temps

Une transformée bijective entre les deux représentations (Cauer et Foster) est proposée dans [94] en se basant sur un algorithme qui permet de calculer les valeurs des paramètres de l'une à partir de l'autre.

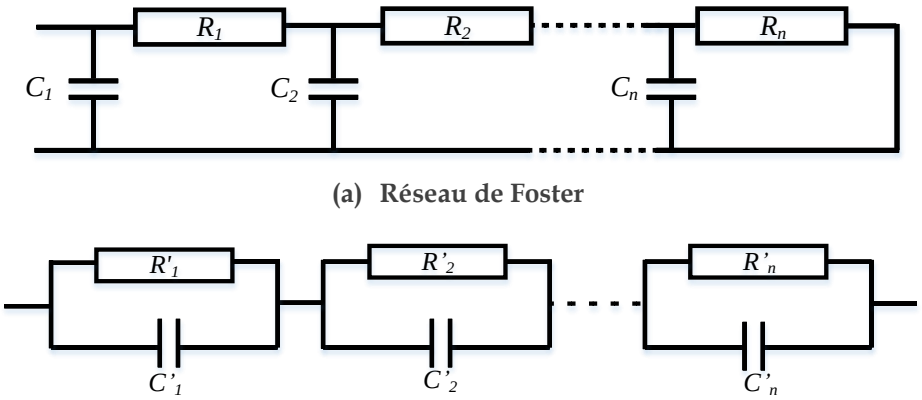


Figure 1.22. Types de réseaux R-C : (a) réseau de Foster, (b) réseau de Cauer

1.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fait une synthèse la plus exhaustive possible des contraintes externes, des phénomènes précurseurs, des défaillances, et des différents outils de mesures en vue du diagnostic de la PAC (voir tableau de l'Annexe I. 5).

Dans un premier temps, nous avons introduit les composants et les performances de cette technologie. Dans la même section, une attention particulière a été apportée aux applications et contraintes liées à son utilisation dans un environnement aéronautique.

Lors de la 2ème partie de ce chapitre, nous avons réalisé un bilan des divers phénomènes précurseurs qui peuvent advenir au cours de la durée de vie d'une pile. Il a été montré que l'ensemble des constituants de la PAC est soumis à d'importantes contraintes de natures différentes. Si les dégradations au cours du temps ont toutes pour conséquence de réduire les performances de la pile, leurs origines sont diverses. On distingue alors trois types de phénomènes précurseurs :

- état hydrique
- états mécanique et thermique
- réactions parasites.

Dans la 3ème partie, nous avons fait un état de l'art des défaillances irréversibles engendrées par les contraintes et les phénomènes précédemment cités pouvant limiter la durée de vie de la pile. La synthèse de cette partie permet de mettre en valeur la nécessité de méthodes de diagnostic permettant d'évaluer l'état de santé d'une pile dans le but d'améliorer sa durée de vie et ses performances en favorisant une maintenance adaptée.

Dans la 4ème partie de ce chapitre ont été introduits plusieurs outils de prise d'information basés sur des méthodes électrochimiques et non électrochimiques afin de diagnostiquer le cœur de pile à combustible, l'outil de référence restant la courbe de polarisation, suivi encore d'assez loin par la spectroscopie d'impédance.

Partant de ces prises d'informations, des approches en vue du diagnostic se basent sur des modèles issus des lois physico-chimiques régissant le comportement de la pile. Nos travaux se positionnent dans cette lignée. L'identification des paramètres de ces modèles à partir des données expérimentales doit permettre de suivre, à travers l'évolution de certains de ces paramètres, l'état de santé des composants internes et mener ainsi à un diagnostic global de la pile. Ces aspects justifient l'intérêt de l'état de l'art fait dans la 5ème partie de ce chapitre concernant les différents types de modèles de la pile. Nous avons, à la fin de cette partie, montré l'attention particulière que nous portons aux modèles de type cellules R-C mettant en œuvre une topologie adaptative. L'association de ces modèles (quasi-statique et dynamique) ainsi que leur utilisation conjointement à des algorithmes d'identification constituent un des points clés de notre travail.

Chapitre 2

De l'identification des paramètres d'une courbe de polarisation

Table des matières

2.1 Introduction 56
2.2 Identification d'un modèle à partir de la courbe de polarisation..... 58
2.2.1 Modélisation quasi-statique de la PAC 58
2.2.2 De l'identification paramétrique d'un modèle..... 63
2.2.3 Etude de sensibilité et de reproductibilité 66
2.3 Sensibilité du modèle à des variations topologiques d'une monocellule 74
2.3.1 Introduction de l'approche 74
2.3.2 Procédure expérimentale 75
2.3.3 Généralités concernant l'identification..... 78
2.3.4 Identification paramétrique à partir de la courbe de polarisation . 79
2.3.5 Résultats de la voltammétrie cyclique (VC) 82
2.3.6 Conclusions à l'issue de ces essais sur monocellules 85
2.4 Application au suivi de vieillissement d'un stack 87
2.4.1 Campagnes de vieillissement analysées 87
2.4.2 Analyses globales des courbes de polarisation 90
2.4.3 Analyses des campagnes de vieillissement *via* la modélisation de la courbe de polarisation du stack 96
2.5 Conclusion 112

2.1 Introduction

La courbe de polarisation est l'une des principales mesures réalisées sur les piles à combustible pour en caractériser le comportement. Cette courbe montre l'évolution de la tension en fonction du courant de la pile en régime stabilisé dans des conditions opératoires données (pression, température, stœchiométrie, …). Généralement, elle est tracée en imposant des paliers de courants croissants ou décroissants (par changement du courant de charge – mode galvanostat). Moins souvent, cette courbe est obtenue en imposant des paliers de tension croissants ou décroissants (mode potentiostat). Nous ne nous placerons dans la suite que dans le cas galvanostatique.

La modélisation de cette courbe de polarisation a fait l'objet de nombreux travaux qui proposent des approches plus ou moins complexes pour en décrire le comportement. Quelle que soit l'approche mise en œuvre, la modélisation nécessite la prise en compte :

- des phénomènes liés aux pertes par activation (image de la limitation de la vitesse globale de la réaction électrochimique par le transfert d'électrons - phénomènes de transfert de charges).
- des phénomènes liés aux pertes par diffusion (phénomènes de transport des espèces réactives – phénomènes de transport de masse)
- des phénomènes liés aux pertes ohmiques (phénomènes de transport des électrons et des protons – phénomènes de transport de charges).

Le nombre de paramètres associés à ces modèles est, selon le degré de complexité du modèle, variable. Ces paramètres peuvent selon les cas représenter des phénomènes macroscopiques ou microscopiques.

Dans le contexte de la détermination de l'état de santé d'une pile à combustible, certains paramètres de ces modèles peuvent être porteurs d'informations pertinentes. Il s'agit donc, à partir de relevés expérimentaux, d'être capable de mettre en œuvre une procédure appropriée permettant d'identifier ces paramètres et de construire par leur intermédiaire des indicateurs liés à l'état de santé de la pile.

Dans ce chapitre, nous proposons ainsi de mettre en œuvre cette démarche. L'objectif sera de montrer dans quelle mesure nous pouvons exploiter les paramètres identifiés d'un modèle pour en extraire des informations sur l'état de la pile. Il s'agira dans un premier temps de mettre l'accent sur la sensibilité des paramètres obtenus à des variations endogènes de la constitution de la pile.

Vu la complexité des dégradations au niveau d'une monocellule ou d'un empilement de cellules, l'idée du travail est dans un premier temps de générer des variations (et non des dégradations dans cette première étape) ciblées et maitrisées du

comportement de la pile et d'observer l'influence de ces changements sur les paramètres identifiés.

Pour ce faire, l'idée proposée est de travailler sur une monocellule dont la modification des composants est plutôt aisée. Le jeu de composants (membranes de différentes épaisseurs, différents dosages en platine au niveau de la couche active …) doit permettre de mettre en évidence l'impact de chaque modification sur les données expérimentales et sur le modèle.

Ainsi 3 assemblages de membrane-électrodes (AME), dont les caractéristiques sont connues *a priori*, sont caractérisés à l'aide des courbes de polarisation. Une étape d'identification paramétrique est ensuite appliquée sur un modèle donné. Une analyse des paramètres ainsi obtenus est ensuite réalisée afin de les corréler avec les différentes caractéristiques physiques de chaque AME. Des mesures complémentaires sont réalisées sur les monocellules par l'intermédiaire de voltammogrammes (voltammétrie cyclique) pour appuyer les analyses.

Cette première approche n'adresse pas directement la problématique du suivi de l'état de santé mais s'intéresse principalement à la sensibilité des paramètres du modèle aux changements effectivement réalisés sur la pile et à la confiance que l'on peut accorder aux variations de ces paramètres.

Dans un second temps, une fois la méthode validée sur les données expérimentales d'une monocellule, nous testons également la validité de l'approche sur des données issues de campagnes de vieillissement d'un stack. L'objectif de cette partie est bien évidemment de se rapprocher de l'objectif lié à la détermination de l'état de santé d'une pile. Nous souhaitons dans ce contexte établir si le vieillissement de la pile est perceptible au travers des paramètres des différents modèles possibles de la courbe de polarisation et si le suivi de certains paramètres dans le temps permet de caractériser avec pertinence l'importance et la nature des dégradations constatées.

2.2 Identification d'un modèle à partir de la courbe de polarisation

2.2.1 Modélisation quasi-statique de la PAC

2.2.1.1 Tension théorique (ou réversible)

Le déplacement des charges électriques entre les 2 niveaux de potentiel des électrodes correspond au travail électrique W_{elec} fourni par la pile. Ce travail est égal à la variation d'enthalpie libre ΔG au cours de la réaction chimique (souvent appelée énergie de Gibbs) :

$$W_{elec} = \Delta G[J] \qquad \text{Éq 2.1}$$

Le travail électrique W_{elec} que peut fournir un système en déplaçant une charge électrique Q [C], face à une différence de potentiel E [V] est donné par :

$$W_{elec} = -Q.E = -n.F.E \qquad \text{Éq 2.2}$$

Avec :
n : nombre d'électrons échangés dans la réaction électrochimique (n= 2)
F : constante de Faraday (elle représente la charge électrique d'une mole d'électrons, elle est égale à 96485 [$C.mol^{-1}$]).

Des équations Éq 2.1 et Éq 2.2, on déduit la formule de calcul de la tension théorique (ou réversible) aux bornes d'une pile E_{rev} :

$$E_{rev} = \frac{-\Delta G}{n.F}[V] \qquad \text{Éq 2.3}$$

De la même façon, on définit la tension standard $E_{rev}°$ en fonction de la variation de l'enthalpie libre standard ΔG^0 :

$$E_{rev}^0 = \frac{-\Delta G^0}{n.F} \qquad \text{Éq 2.4}$$

La loi de Nernst indique que la tension réversible dépend simultanément de la pression des gaz et de la température, selon l'équation :

$$E_{rev} = E_{rev}^0 + \frac{R.T}{n.F}.\ln\left(\frac{p_{H_2}.(p_{O_2})^{1/2}}{a_{H_2O}}\right) \qquad \text{Éq 2.5}$$

Où :
T : température de fonctionnement du composant [K]
p_{H2} : pression partielle d'hydrogène [bar]
p_{O2} : pression partielle d'oxygène [bar]
a_{H2O} : activité de l'eau
R : constante des gaz parfaits (8,314 [$J.K^{-1}.mol^{-1}$]).

On considèrera ici que l'eau, pure, est créée à l'état liquide donc a_{H2O}= 1. Cette hypothèse fait toujours débat et doit être conservée à l'esprit : elle impacte en effet la description fine de la tension à vide, zone de fonctionnement de la pile particulièrement délicate à modéliser avec les phénomènes parasites (oxydation du platine par exemple).

Dans la réalité, le composant est soumis à des pertes qui se manifestent sous la forme de chutes de tension. Leur effet sur la tension d'une cellule U_{cell} peut être décrit comme suit :

$$U_{cell} = E_{rev} - \eta_{act} - \eta_{diff} - \eta_{ohm} \qquad \textbf{Éq 2.6}$$

Où η_{act}, η_{diff}, η_{ohm} présentent respectivement les pertes d'activation, les pertes de diffusion et les pertes ohmiques.

2.2.1.2 Phénomènes ohmiques

Les pertes ohmiques sont liées au transport de charges électriques dans la membrane (transport de protons) et dans les électrodes (transport d'électrons). Elles prennent également en compte les pertes ohmiques du circuit électrique jusqu'aux différentes prises de potentiel pour la mesure de la tension de pile, ainsi que les pertes au niveau des surfaces de contact des différents couches constitutives de la pile (par exemple entre une couche active et une couche de diffusion). Cette chute de tension est proportionnelle au courant selon la loi d'Ohm :

$$\eta_{ohm} = R_{ohm}.I \qquad \textbf{Éq 2.7}$$

Pour un assemblage correctement réalisé, R_{ohm} peut être assimilée à la résistance de la membrane R_{mem}. Cette hypothèse très classique tend malgré tout à être de moins en moins avérée compte tenu de la très forte diminution de l'épaisseur de la membrane [17]. Nous la conserverons ici par souci de simplification de la mise en équation. Cette dernière dépend de la conductivité du matériau et des dimensions de la membrane comme indiqué dans l'équation Éq 2.8 :

$$R_{mem} = \frac{l}{\sigma.S} \qquad \textbf{Éq 2.8}$$

Avec :
σ : conductivité de la membrane [$S.m^{-1}$]
l : épaisseur de la membrane [m]
S : surface de la cellule [m^2].

2.2.1.3 Phénomènes d'activation

Les phénomènes d'activation traduisent la barrière énergétique nécessaire à franchir pour que la réaction ait lieu (en d'autres termes : soit activée, d'où le terme d'énergie d'activation). Une autre façon de les présenter consiste à les relier à la problématique de la cinétique de réaction. La loi de Butler-Volmer (Éq 2.9) est utilisée pour modéliser ces phénomènes en décrivant l'évolution du courant électrique total en fonction de la chute de tension d'activation :

$$I_{tot} = I_0 \left(e^{\frac{\alpha.n.F}{R.T}.\eta_{act}} - e^{\frac{-(1-\alpha).n.F}{R.T}.\eta_{act}} \right) \qquad \text{Éq 2.9}$$

Où :

α : coefficient de transfert de charge. Sa valeur dépend du type de la réaction (oxydation ou réduction), il varie entre 0 et 1. Le coefficient de transfert de charge ne dépend pas *a priori* de la composition des couches actives (paramètre intensif). Il est seulement relié aux propriétés du catalyseur utilisé. Une valeur de 0,5 signifie que l'on peut réaliser de manière symétrique (du point de vue de l'activation) l'oxydation ou la réduction avec le catalyseur utilisé. C'est théoriquement le cas pour le platine.

I_0 : courant d'échange équivalent [A]. Il est relié à l'énergie d'activation et à la surface active effective. C'est un paramètre extensif fonction de la quantité de catalyseur et de la géométrie des couches actives.

Lorsque I_{tot} devient très grand devant I_0 ($I_{tot} >> I_0$), le terme correspondant à l'exponentielle négative peut être négligé. L'équation Éq 2.9 peut être inversée permettant d'aboutir à la formulation de Tafel :

$$\eta_{act} = \frac{R.T}{\alpha.n.F}.\ln\left(\frac{I_{tot}}{I_0}\right) \qquad \text{Éq 2.10}$$

Le courant électrique total est la somme du courant externe et du courant de fuite I_n. Ce courant est supposé être une image du phénomène du crossover de gaz à travers la membrane, principalement de la fuite d'hydrogène vers le compartiment cathodique ; la question reste ouverte s'il inclut ou pas les conséquences d'autres phénomènes secondaires comme par exemple l'oxydation du platine (potentiel mixte à faibles courants). Le courant I_n est aussi introduit pour pouvoir estimer, mathématiquement parlant, les chutes de tension d'activation en dessous de I_0 sans avoir à utiliser l'équation de Butler-Volmer difficilement inversable :

$$I_{tot} = I + I_n \qquad \text{Éq 2.11}$$

Des équations Éq 2.10 et Éq 2.11, on déduit la formule globale des pertes d'activation :

$$\eta_{act} = \frac{R.T}{\alpha.n.F}.\ln\left(\frac{I + I_n}{I_0}\right) \qquad \text{Éq 2.12}$$

En dérivant l'équation Éq 2.12 et en négligeant le terme I_n devant I (vu sa faible valeur), on obtient la formule de la résistance liée à l'activation en fonction du courant utilisée dans les approches petits signaux (impédance) :

$$R_{act_QS} = \frac{\partial \eta_{act}}{\partial I} = \frac{R.T}{\alpha.n.F}.\frac{1}{I} \qquad \text{Éq 2.13}$$

2.2.1.4 Phénomènes de diffusion

En électrochimie, les phénomènes de transport à considérer sont ceux des différents réactifs jusqu'au lieu où ils vont être consommés. Les phénomènes de transport liés aux produits de la réaction ne sont pas directement considérés en tant que tels. En revanche, leurs impacts sont bien considérés : par exemple, l'évacuation de l'eau liquide va venir influencer le coefficient de diffusion effectif de l'O_2. Ces phénomènes influencent l'évolution de la concentration des réactifs en fonction du temps et de l'espace. La Figure 2.1 présente un profil de concentration d'O_2 en mode stationnaire à la cathode à titre d'illustration. D'une part, nous ne considérerons ici que les phénomènes de transport régis par la diffusion. D'autre part, nous supposons que ces phénomènes sont de bien plus fortes amplitudes côté cathodique, lieu de la formation de l'eau qui s'oppose à la diffusion de l'oxygène vers les sites réactifs. Autrement dit, nous négligeons l'impact des phénomènes de diffusion à l'anode (côté H_2).

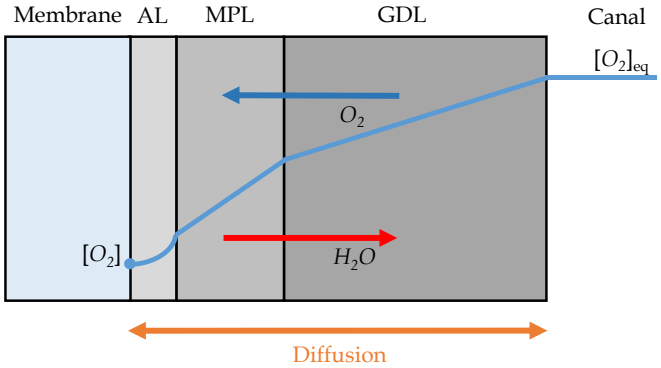


Figure 2.1. Modèle de diffusion à trois couches côté cathodique

Dans une approche simplifiée, l'évolution de la concentration peut être décrite par la loi de Fick. La résolution de cette loi en stationnaire, comme décrit dans la

thèse de G. Fontès [83], permet d'estimer la chute de tension due à ces pertes par diffusion :

$$\eta_{diff} = -\frac{R.T}{\beta.n.F}.\ln\left(1-\frac{I}{I_{\lim}}\right) \qquad \textbf{Éq 2.14}$$

β : coefficient prenant en compte la complexité des milieux poreux constitutifs des électrodes ; il peut aussi être rattaché à l'ordre de la réaction [95] ; il est identifié expérimentalement.

I_{lim} : courant limite de diffusion [A], ce courant correspond au courant maximal théorique que peut débiter le composant pour la réaction considérée. Il correspond au cas limite théorique où tout le réactif arrive et est immédiatement consommé.

$$I_{\lim} = \frac{n.F.S.D_{eff}.[O_2]_{eq}}{\delta_{diff}} \qquad \textbf{Éq 2.15}$$

Avec :

$[O_2]_{eq}$: concentration en gaz aux niveaux des canaux [$mol.m^{-3}$]

D_{eff}: coefficient de diffusion effectif de la couche traversée (il dépend de sa porosité) [$m^2.s^{-1}$]

S : surface de la cellule [m^2]

δ_{diff}: épaisseur de la couche traversée[m]

En toute rigueur, il nous faudrait considérer trois lois de Fick cascadées (GDL, MPL et AL). Nous ne considérerons dans la suite qu'une loi de Fick globalisée, mais il s'agira de ne pas perdre de vue que c'est une approche très simplifiée des phénomènes de diffusion.

On note que, plus le courant I s'approche du courant limite I_{lim}, moins le système devient capable de maintenir la concentration nécessaire des réactifs. La chute de tension de diffusion augmente faisant chuter fortement la tension de la pile.

Par ailleurs, quand les pertes par diffusion sont linéaires ($I << I_{lim}$), on peut utiliser le développement en série de Taylor de la fonction définie par ln (1+x) à l'ordre 1 au point $-I/I_{lim}$.

$$\ln\left(1-\frac{I}{I_{\lim}}\right) \underset{I<<I_{\lim}}{\approx} -\frac{I}{I_{\lim}} \qquad \textbf{Éq 2.16}$$

Donc la formule des pertes par diffusion devient :

$$\eta_{diff} = \frac{-R.T}{\beta.n.F}.\ln\left(1-\frac{I}{I_{\lim}}\right) \underset{\text{Si linéarité des pertes}}{\approx} \frac{RT}{n.F}.\frac{I}{\beta.I_{\lim}} \qquad \text{Éq 2.17}$$

La chute de tension de diffusion peut être linéarisée autour d'un point de fonctionnement, notamment en vue des approches petits signaux (impédance). Pour cela, l'équation Éq 2.14 est dérivée par rapport au courant pour obtenir la résistance de diffusion selon l'équation :

$$R_{diff_QS} = \frac{\partial \eta_{diff}}{\partial I} = \frac{R.T}{\beta.n.F}.\frac{1}{I_{\lim} - I} \qquad \text{Éq 2.18}$$

Cette expression peut, également, être simplifiée si le courant choisi est très éloigné du courant limite ($I<<I_{lim}$) :

$$R_{diff_QS} \approx \frac{R.T}{\beta.n.F I_{\lim}} \qquad \text{Éq 2.19}$$

On aboutit alors dans ce cas à une linéarisation totale des phénomènes de diffusion. Nous y reviendrons plus loin en détail.

2.2.2 De l'identification paramétrique d'un modèle

Le principe d'une méthode d'identification est de permettre la détermination des paramètres d'un modèle mathématique représentant au mieux le comportement d'un système réel soumis à des excitations. L'idée générale est de trouver un jeu de paramètres minimisant l'écart entre les mesures réalisées sur le système et la sortie du modèle.

La minimisation de cet écart est réalisée en utilisant un algorithme de minimisation d'un critère. Ce critère est, dans la plupart des cas, un critère quadratique global constitué de la somme des erreurs au carré entre les mesures prises sur le système et les valeurs de la sortie du modèle.

La nature même du modèle mathématique conditionne le choix de l'outil de minimisation qui doit posséder des propriétés adaptées au problème à traiter. Dans notre cas, le modèle à identifier est issu des éléments de modélisation précédemment présentés et s'écrit comme suit :

$$U_{cell} = E_{rev} - \frac{R.T}{\alpha.n.F}.\ln\left(\frac{I+I_n}{I_0}\right) + \frac{R.T}{\beta.n.F}.\ln\left(1-\frac{I}{I_{\lim}}\right) - R_{ohm}.I \qquad \text{Éq 2.20}$$

△ Paramètre fixe

□ Paramètre mesuré

○ Paramètre déterminé par identification

E_{rev} est calculée *via* l'Éq 2.5 et R_{ohm} est estimée par spectroscopie d'impédance à haute fréquence [96] [97]. Le paramètre α sera, dans la suite, la plupart du temps fixé (à 0,5), mais parfois il sera laissé libre. C'est pourquoi il a été entouré par un triangle et un cercle.

Etant posées les hypothèses précédentes, le problème d'identification résultant utilise, par conséquent, le vecteur suivant de paramètres :

$$\theta_{QS} = [I_n; I_0; \alpha; \beta; I_{\lim}] \qquad \text{Éq 2.21}$$

Le modèle est non-linéaire par rapport aux paramètres et nécessite de ce fait l'utilisation de méthodes d'identification itératives. La progression vers la solution optimale est donc réalisée par approches successives (Figure 2.2) à partir d'un point de départ.

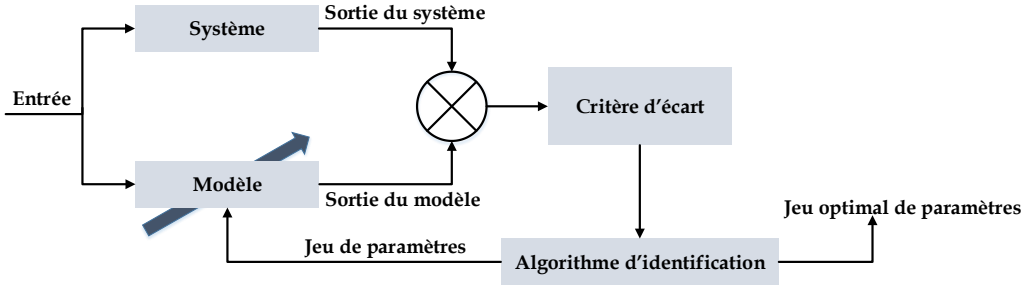


Figure 2.2. Principe général d'une méthode d'identification

L'identification du modèle revient donc à la formulation d'un problème de minimisation d'une fonction objectif construite autour du critère d'erreur quadratique J_θ constitué de la somme du carré des erreurs entre la valeur de la tension obtenue par le modèle U_{mod} et celle mesurée expérimentalement U_{exp} :

$$\min[J_\theta] = \min[\sum (U_{\text{mod}}(\theta_{QS}) - U_{\text{exp}})^2] \qquad \text{Éq 2.22}$$

Pour ce faire, et compte tenu de la nature non-linéaire du modèle, on utilise la fonction d'optimisation de Matlab (*lsqnonlin*). Cette fonction fait appel à un algorithme appelé *Trust-Region-Reflective Least Squares* [98] [99]. C'est un algorithme déterministe, c'est-à-dire dont l'évolution ne dépend pas d'évènements aléatoires. Cela signifie que pour un même point de départ, l'algorithme donnera toujours le même résultat. En plus de sa capacité à traiter des problèmes non-linéaires par rapport aux paramètres, cet algorithme est capable de gérer des contraintes de domaine. Ce point nous intéresse tout particulièrement dans le cadre de notre problème d'identification puisque les paramètres constituant notre vecteur de paramètres sont soumis à des contraintes de bornes notamment leur interdisant d'être négatifs.

Cet algorithme est un algorithme dit local. Contrairement à un algorithme global, un algorithme local peut ne pas converger vers le minimum global d'une fonction

mais vers un minimum local. Sa capacité à trouver le minimum global dépend essentiellement du point initial ou point de départ de l'algorithme. Si le point de départ est situé dans la même vallée que le minimum global, alors l'algorithme local sera capable de converger vers le minimum global. Si, en revanche, le point de départ est situé dans la même vallée qu'un minimum local, l'algorithme local peut se trouver attiré par ce minimum local et rester piégé (voir Figure 2.3).

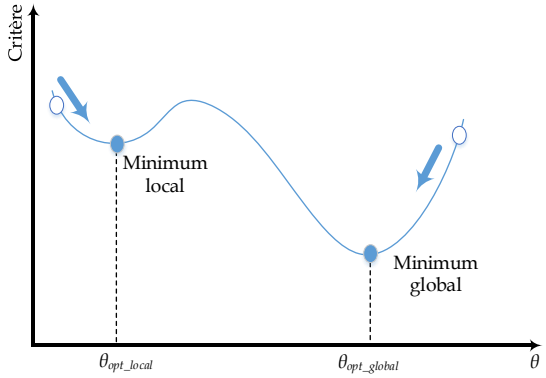


Figure 2.3. Comparaison entre un minimum local et un minimum global

Ainsi, cette propriété de localité oblige à s'assurer qu'un résultat obtenu lors d'un processus d'identification est bien reproductible. Il s'agit concrètement de réaliser plusieurs lancers de l'algorithme pour détecter les éventuels minima locaux qui peuvent être obtenus afin de les éliminer.

Notons que la qualité des résultats d'un processus d'identification ne dépend pas seulement des performances de l'algorithme, mais également de la bonne adéquation du modèle mathématique utilisé pour décrire les phénomènes physiques que l'on cherche à caractériser. Autrement dit, un modèle mathématique décrivant de façon trop imprécise un phénomène physique donné ne pourra donner de bons résultats même en utilisant un algorithme robuste.

D'un autre côté, accroître la complexité du modèle pour plus de précision peut induire des problèmes de surdétermination, c'est-à-dire que des configurations paramétriques différentes peuvent conduire aux mêmes valeurs des sorties du modèle (non unicité des solutions). Il y a donc un compromis à réaliser entre ces deux aspects.

Pour finir, dans l'identification d'un modèle, il est primordial de bien choisir l'excitation appliquée au modèle. Cette excitation doit être suffisamment riche pour solliciter l'ensemble des phénomènes que l'on cherche à identifier. Elle doit permettre la sollicitation de tous les paramètres du modèle pour que l'algorithme puisse correctement percevoir l'influence de chacun d'entre eux sur le critère utilisé pour progresser vers l'optimum.

2.2.3 Etude de sensibilité et de reproductibilité

2.2.3.1 Sensibilité du modèle aux variations des paramètres à identifier

Afin d'évaluer la sensibilité du modèle, on s'intéresse dans cette étude aux dérivées partielles du modèle par rapport aux paramètres le constituant. La fonction de sensibilité de la tension du modèle par rapport à un paramètre θ_i se définit par :

$$\sigma(\theta_i) = \left(\frac{\partial U_{cell}}{\partial \theta_i} \right)_{\theta_{j \neq i}} \qquad \text{Éq 2.23}$$

Chaque petite variation $\delta\theta_i$ (petit signal) du paramètre θ_i induit une variation δU_{cell} de la tension suivant la relation suivante :

$$\delta U_{cell} = \sigma(\theta_i).\delta\theta_i \qquad \text{Éq 2.24}$$

Une représentation de l'équation Éq 2.24 est présentée sur la Figure 2.4 en prenant un exemple arbitraire de la variation de U_{cell} en fonction du paramètre θ_i. On voit bien sur cette figure que plus la valeur absolue de la pente (la fonction de sensibilité $\sigma(\theta_i)$) est grande, plus l'impact d'une variation $\delta\theta_i$ est important sur la tension et *vice versa*.

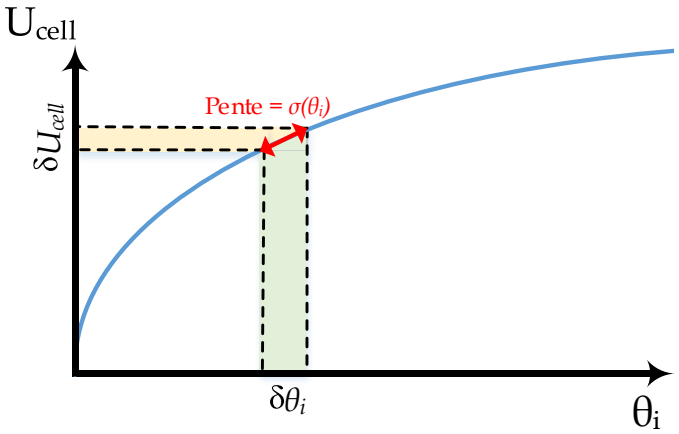


Figure 2.4. Exemple illustrant les fonctions de sensibilité

Pour illustrer l'utilisation de ces fonctions de sensibilité, nous choisissons un paramétrage arbitraire du modèle en imposant les valeurs suivantes :

Tableau 2.1. Valeurs choisies pour le paramétrage du modèle

Paramètre	I_n [A]	I_0 [A]	α[Ø]	β[Ø]	I_{lim} [A]	R_{ohm}[Ω]
Valeur utilisée pour émuler la mesure	0,06	1.10^{-4}	0,5	0,05	70	1.10^{-3}

La résistance ohmique est considérée fixe quel que soit le courant de polarisation en supposant que sa variation en fonction du courant n'impacte pas les pertes ohmiques.

Les conditions opératoires choisies sont : T= 80 °C, P_{H2}/P_{O2}= 2,5/ 2,5 *bara*. Nous pouvons ensuite calculer et tracer les différentes fonctions de sensibilité.

➢ *Sensibilité par rapport aux paramètres d'activation*

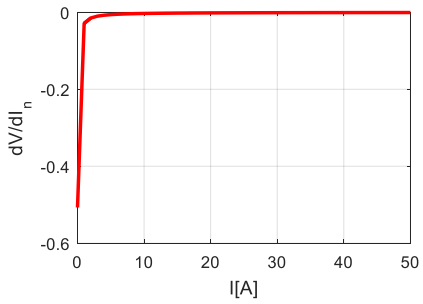
Les dérivées partielles du modèle par rapport à I_n, I_0 et α sont calculées *via* les équations Éq 2.25, Éq 2.26 et Éq 2.27 respectivement :

$$\left(\frac{\partial U_{cell}}{\partial I_n}\right)_{\alpha,\beta,I_0,I_{lim}} = \frac{-R.T}{\alpha.n.F}.\frac{1}{I+I_n} \qquad \text{Éq 2.25}$$

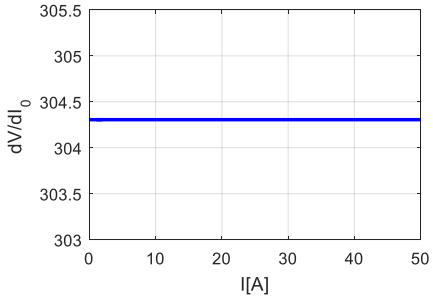
$$\left(\frac{\partial U_{cell}}{\partial I_0}\right)_{\alpha,\beta,I_n,I_{lim}} = \frac{R.T}{\alpha.n.F}.\frac{1}{I_0} \qquad \text{Éq 2.26}$$

$$\left(\frac{\partial U_{cell}}{\partial \alpha}\right)_{\beta,I_0,I_n,I_{lim}} = \frac{R.T}{\alpha^2.n.F}.\ln\left(\frac{I+I_n}{I_0}\right) \qquad \text{Éq 2.27}$$

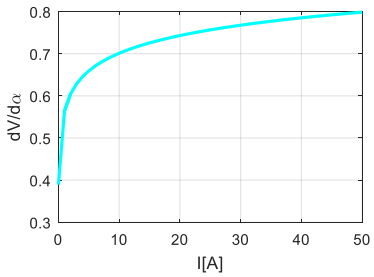
Ces trois fonctions sont ensuite représentées en fonction du courant sur la Figure 2.5.



(a) sensibilité par rapport à I_n



(b) sensibilité par rapport à I_0



(c) sensibilité par rapport à α

Figure 2.5. Fonctions de sensibilité par rapport aux paramètres (a) I_n, (b) I_0 et (c) α

Si on considère que les fonctions de sensibilité restent linéaires pour une variation de $\delta\theta_i = 5\%.\theta_i$, on peut calculer la variation δU_{cell} correspondante en se basant sur l'équation Éq 2.24 (voir Figure 2.6).

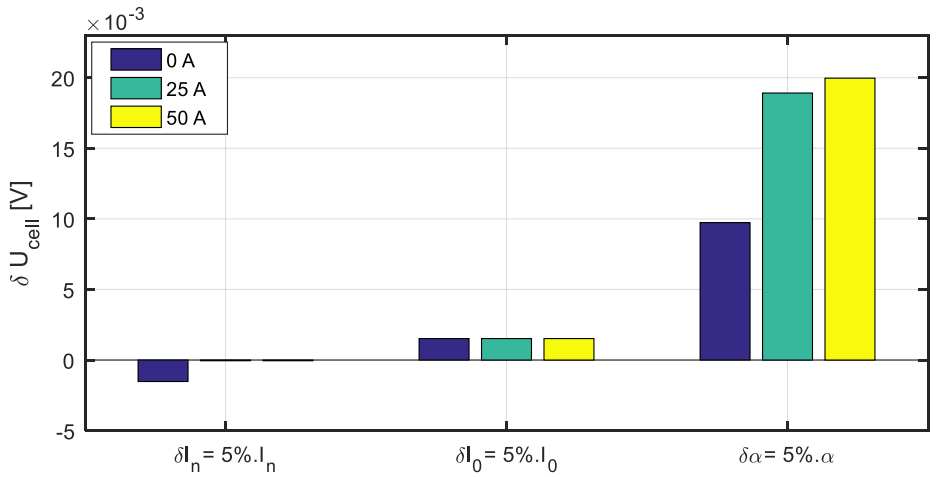


Figure 2.6. Variation de la tension suite à une variation de 5% des paramètres liés à l'activation

On peut, grâce à ces fonctions de sensibilité, observer si certaines valeurs du courant de polarisation sont favorables pour maximiser la sensibilité de la tension de la pile à un paramètre.

Ainsi, nous constatons que quelle que soit la valeur du courant de polarisation, la sensibilité de la tension de la pile à I_0 est identique. On sait effectivement que le paramètre I_0 agit comme un paramètre « d'offset » entrainant un décalage total de la courbe de polarisation. En revanche, la sensibilité de la tension au paramètre I_n est clairement différente en fonction du courant de polarisation. On constate qu'il est préférable de se placer dans une zone à faible courant de polarisation pour maximiser cette sensibilité. L'impact du paramètre α a lieu tout au long de la courbe de polarisation mais il est particulièrement marqué au niveau des forts courants.

Les valeurs des fonctions de sensibilité nous renseignent également sur la contribution quantitative des paramètres à la variation de la sortie du modèle. Pour apprécier cet aspect quantitatif, traçons (voir Figure 2.7) les courbes de polarisation en faisant varier les paramètres liés à l'activation I_0, I_n et α séparément (I_0 et 4.I_0), (I_n et 4.I_n) et (α et 1,2.α). La relation décrite dans l'équation Éq 2.23 ne peut plus être utilisée dans ce cas (trop grandes variations) vu la non linéarité de la dépendance de U_{cell} aux différents paramètres θ_i.

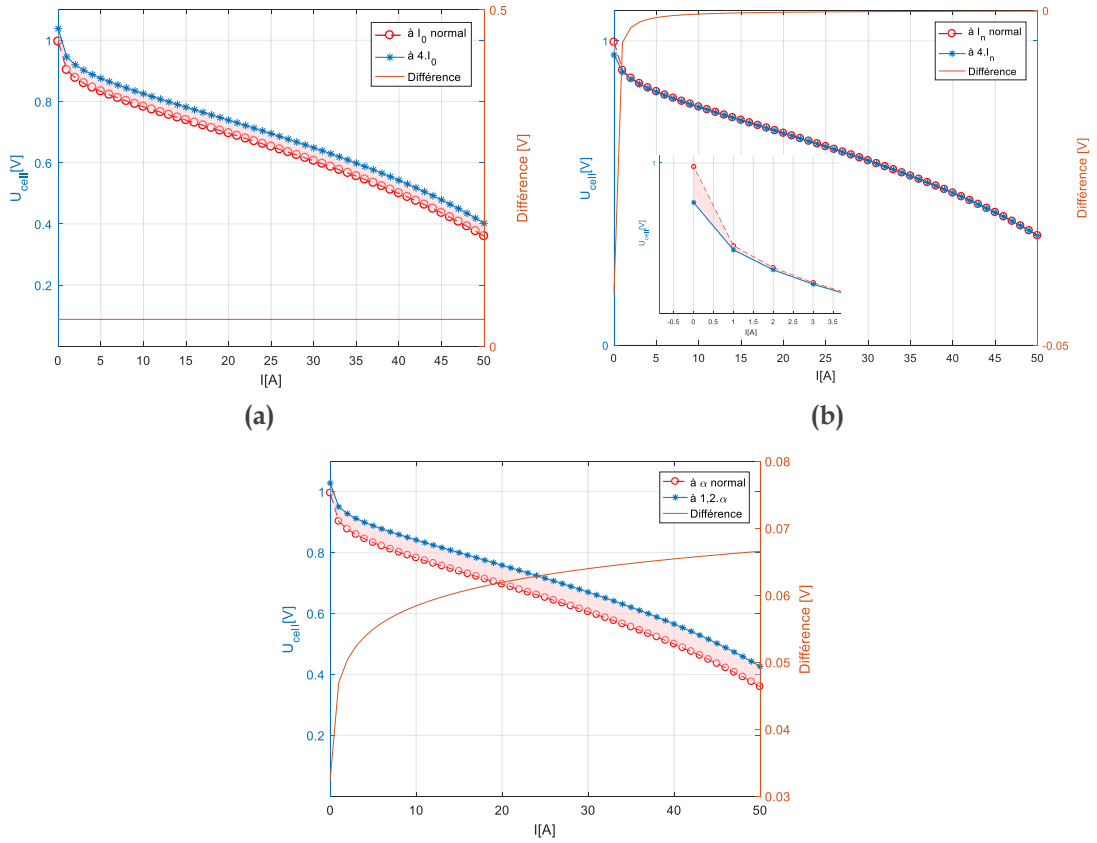


Figure 2.7. Impact des paramètres (a) I_0, (b) I_n et (c) α sur la courbe de polarisation

On retrouve bien sur ces courbes le fait que le paramètre I_0 contribue à la variation de la tension de sortie dans la même proportion quel que soit le courant de polarisation. Concernant le paramètre I_n, on constate que, pour quasiment toute la plage de courants, l'influence du paramètre est quasi inexistante. Seuls les points à faibles courants font apparaître une différence sur la courbe de polarisation. On constate également que la sensibilité de la tension pile au paramètre I_0 est toujours plus importante que celle du paramètre I_n. Quant au paramètre α, son influence est grande, d'autant plus que le courant devient grand.

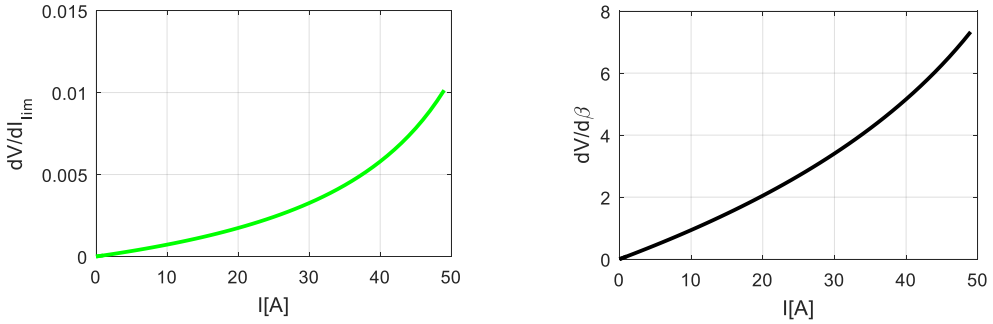
➢ *Sensibilité par rapport aux paramètres de la diffusion*

De la même manière, on calcule les fonctions de sensibilité par rapport aux paramètres de la diffusion (I_{lim} et β) *via* les équations Éq 2.28 et Éq 2.29 :

$$\left(\frac{\partial U_{cell}}{\partial \beta}\right)_{\alpha, I_0, I_n, I_{lim}} = \frac{-R.T}{\beta^2.n.F}.\ln\left(1-\frac{I}{I_{lim}}\right) \qquad \text{Éq 2.28}$$

$$\left(\frac{\partial U_{cell}}{\partial I_{\lim}}\right)_{\alpha,\beta,I_0,I_n} = \frac{R.T}{\beta.n.F}.\frac{I}{I_{\lim}.(I_{\lim}-I)} \qquad \text{Éq 2.29}$$

Les fonctions de sensibilité par rapport aux paramètres de la diffusion sont ensuite tracées sur la Figure 2.8.



(a) **(b)**

Figure 2.8. Fonctions de sensibilité par rapport aux paramètres (a) I_{lim} et (b) β

Les fonctions de sensibilité des paramètres β et $I_{lim,}$ impliqués dans les pertes par diffusion, montrent que plus le courant de polarisation est important, plus la tension de sortie est sensible. Cet effet s'atténue quand on se rapproche de l'OCV. On perçoit donc qu'il est préférable de se placer à des courants de polarisation importants pour espérer identifier au mieux β et I_{lim}.

En calculant la variation de la tension δU_{cell} suite à une variation de $\delta\theta_i$= 5%.θ_i, comme l'illustre la Figure 2.9, on voit bien que l'effet de la variation de I_{lim} est plus important que celui du paramètre β, même si l'effet de β est assez fort.

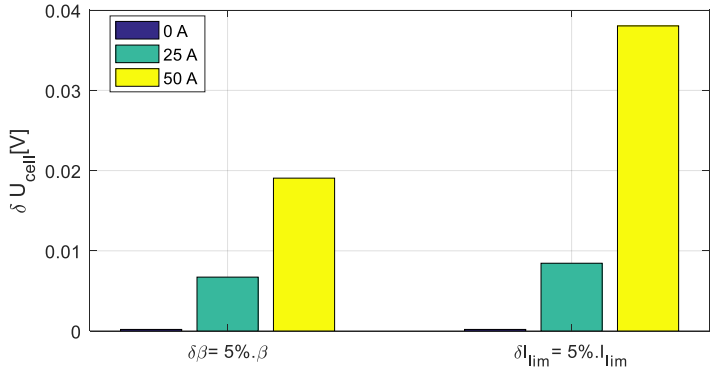


Figure 2.9. Variation de la tension suite à une variation de 5 % des paramètres de la diffusion

Sur la Figure 2.10, on retrace les courbes de polarisation en faisant varier les valeurs des paramètres I_{lim} et β entre (I_{lim} et 1,2.I_{lim}) et (β et 1,2.β).

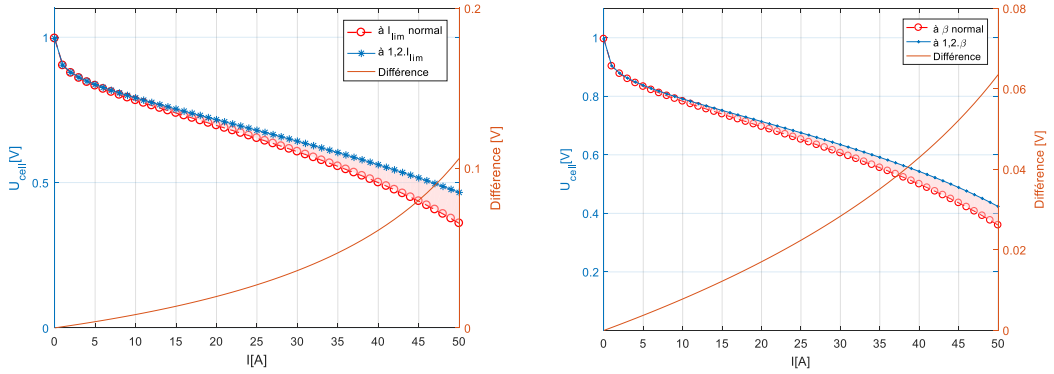


Figure 2.10. Impact des paramètres (a) I_{lim} et (b) β sur la courbe de polarisation

Nous retrouvons bien les éléments de sensibilité mis en avant par les fonctions de sensibilité. La tension de sortie est plus fortement impactée pour les fortes valeurs du courant de polarisation. On vérifie bien, qu'en proportion, l'effet de la variation de I_{lim} est plus important que celui de β.

Les résultats de cette étude de sensibilité montrent qu'il est important :

- d'assurer dans la prise de mesure un nombre de points importants à faibles courants de polarisation pour correctement sensibiliser la tension au courant de fuite.
- d'assurer dans la prise de mesure des points de polarisation à forts courants pour identifier au mieux les termes liés aux pertes par diffusion.

Ces conclusions sont bien évidemment en adéquation avec les connaissances que l'on possède *a priori* sur le comportement de la tension d'une PAC.

Cette étude de sensibilité a été prise en compte dans le reste du manuscrit en ce qui concerne les points de la courbe de polarisation à choisir lors des caractérisations.

2.2.3.2 Approche modèle/ modèle

Comme nous l'avons évoqué précédemment, la qualité d'un processus d'identification réside dans la reproductibilité de l'ensemble des paramètres obtenus et, bien sûr, dans sa capacité à trouver le jeu de paramètres le mieux approprié à décrire une observation.

L'une des approches qui sert à vérifier la reproductibilité des paramètres et les performances d'un algorithme est l'approche « modèle/ modèle ». Dans ce type d'approche, on essaie d'identifier les paramètres du modèle à partir de données simulées (modèle de référence). Ces données sont générées par le modèle mathématique lui-même, que l'on aura au préalable bien évidemment paramétré avec un jeu de données arbitraires qui remplaceront les données expérimentales. L'objectif est

d'évaluer, à partir de plusieurs points de départ choisis aléatoirement, dans quel espace convergent les solutions et de caractériser leur dispersion s'il y a lieu puisque l'on connaît exactement les réponses.

Bien évidemment, cette approche ne garantit pas les performances de l'algorithme sur des données expérimentales. Comme nous l'avons vu précédemment, cet aspect est également fortement conditionné par l'utilisation d'un modèle mathématique adapté à l'observation du phénomène étudié.

Mais cette vérification « modèle/modèle » permet d'évaluer la complexité intrinsèque du modèle et de déterminer si ce dernier est soumis aux problèmes de non unicité des solutions. Cette vérification est primordiale car elle permet de détecter d'éventuels couplages entre paramètres qui peuvent conditionner la réécriture du modèle dans le cas échéant. On comprend par exemple qu'un modèle comportant le produit de 2 paramètres sera soumis à une non unicité des solutions. Il existe en effet une infinité de valeurs permettant d'obtenir le même produit. Il convient donc dans ce cas d'écrire ce modèle différemment, en utilisant comme paramètre le produit des 2 variables. La séparation des 2 variables devra alors être effectuée par une opération supplémentaire souvent basée sur de l'injection de connaissance dans le processus d'identification.

Pour illustrer cette approche, on considère ici une PAC de surface active SA= 50 cm^2 dont la courbe de polarisation est obtenue à partir des valeurs des paramètres du Tableau 2.2. La résistance ohmique est considérée fixe quel que soit le courant de polarisation et égale à $1\ .10^{-3}\ \Omega$. La génération du modèle de référence a été réalisée pour T= 80 °C, P_{H2}/P_{O2}= 2,5/ 2,5 *bara*.

Tableau 2.2. Valeurs des paramètres du modèle de référence et des bornes de leurs variations utilisées pour l'identification

Paramètre	Valeur utilisée pour émuler la mesure	Bornes de variation du paramètre dans l'optimisation	
		Borne min	Borne max
I_n [A]	0,06	0	0,4
I_0 [A]	$1\ .10^{-4}$	0	0,02
α [Ø]	0,5	0,2	0,8
β [Ø]	0,05	0	0,2
I_{lim} [A]	70	0	400

Pour cet exemple, 100 lancers différents ont été effectués à partir de points de départ tirés aléatoirement dans l'espace de variations des paramètres. Pour ces 100 lancers, l'algorithme d'identification a toujours convergé vers une solution satisfaisante, avec une erreur relative très faible pour tous les lancers. La Figure 2.11(a) montre un exemple de résultat obtenu avec la superposition des données simulées et

des données obtenues *via* le modèle, en restant dans une gamme de densités de courant de 0 *A/cm²* à 1 *A/cm²*. L'erreur relative est présentée sur la Figure 2.11(b). La valeur maximale de l'erreur relative sur l'ensemble des points de la courbe de polarisation avoisine en valeur absolue 1 .10^{-13}.

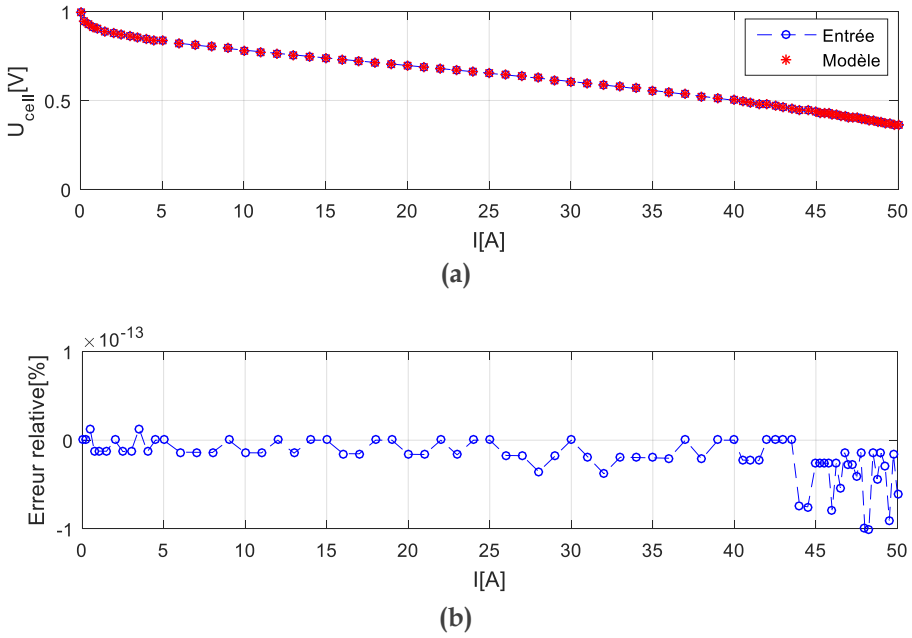


Figure 2.11. (a) Superposition de la courbe obtenue par des données simulées avec la courbe obtenue par le modèle et (b) l'erreur relative entre les deux courbes

Après s'être rassurés de la bonne convergence de l'algorithme, nous regardons la dispersion des paramètres pour 100 lancers aléatoires.

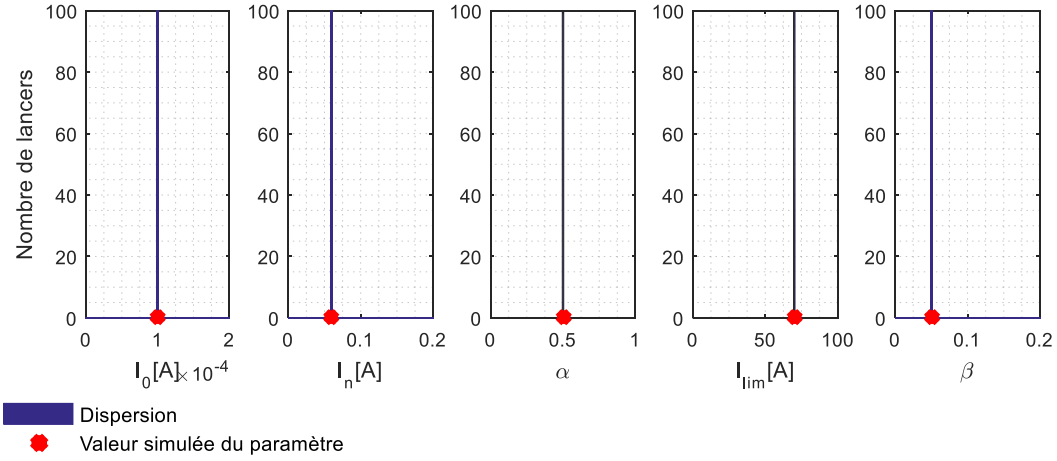


Figure 2.12. Dispersion des paramètres I_0, I_n, α, I_{lim} et β pour 100 lancers aléatoires

Nous constatons que les 100 solutions obtenues sont identiques et égales au vecteur de paramètres utilisé pour générer les données depuis le modèle de référence. Aucune surdétermination n'est constatée et l'algorithme ne s'est laissé piéger dans aucun minimum local avec ce modèle. Ces résultats ont été complétés par d'autres

études réalisés avec des données différentes. Les résultats montrent à chaque fois les mêmes conclusions. Ce constat nous permet de valider la bonne capacité de l'algorithme à nous fournir des vecteurs de paramètres fiables et reproductibles.

2.3 Sensibilité du modèle à des variations topologiques d'une monocellule

2.3.1 Introduction de l'approche

Une fois l'outil d'identification prêt, l'étape suivante consiste à le mettre en œuvre afin d'évaluer sa pertinence en vue de la détermination de l'état de santé d'une PAC. Le processus d'identification doit être maintenant confronté à des mesures réelles de courbes de polarisation. Notre principale préoccupation dans ce contexte est de s'assurer que cet outil est suffisamment performant pour mettre en évidence, à travers l'observation des paramètres du modèle, des changements de comportement de la pile.

De manière générale, ce que nous appelons changement de comportement intègre tous les phénomènes pouvant conduire à un changement des performances de la pile. Nous pensons en premier lieu aux conditions opératoires de cette dernière qui influent largement sur son comportement (pression des gaz, humidité des gaz, température, …) ; l'étude de la variation des paramètres du modèle en fonction des conditions opératoires a été abordée dans [58] [59]. Cette partie sera mise de côté dans notre étude en assurant un pilotage à conditions opératoires identiques pour chaque mesure. Le changement de performance est également corrélé à l'état de santé de la pile qui vieillit au cours de son utilisation. Les phénomènes de vieillissement sont complexes et souvent couplés, de sorte qu'il n'est pas aisé de mettre en place un protocole expérimental permettant de s'assurer que l'on agit bien sur un seul et même phénomène. Il est, par exemple, complexe de mettre en œuvre une approche où l'on cible certaines dégradations plutôt que d'autres.

Ainsi, pour tenter d'évaluer les capacités de l'outil d'identification à identifier plus précisément les phénomènes mis en jeu, nous choisissons dans un premier temps de ne pas travailler directement sur des données issues d'une campagne de vieillissement. Pour ce faire, l'idée proposée dans cette thèse est de travailler sur une monocellule dont nous allons pouvoir modifier certaines caractéristiques de façon maîtrisée pour tenter de découpler au maximum certains phénomènes. Nous proposons donc de tester un jeu de monocellules dont on peut faire varier l'épaisseur de membrane et le dosage en platine. On s'attend alors à ce que les pertes par activation et les pertes ohmiques soient principalement impactées par ce changement, et les pertes par diffusion peu.

Le jeu de composants (membranes de différentes épaisseurs, et différents dosages en platine au niveau des couches actives) doit permettre de mettre en évidence l'impact de chaque modification sur les données expérimentales et sur les modèles. Ainsi, dans un premier temps, 3 assemblages de membrane-électrodes (AME), dont les paramètres caractéristiques sont connus, sont caractérisés.

2.3.2 Procédure expérimentale

Le modèle quasi-statique développé dans ce chapitre a été appliqué sur une monocellule PEM de surface active de 50 cm^2 (71 x 71 *mm*) constituée de plaques de serrage en aluminium, de collecteurs électriques en cuivre et de plaques de distribution des gaz en graphite gravées de canaux de distribution d'une section de 1 *mm* x 1 *mm*.

Le chauffage de la cellule s'effectue par des cartouches chauffantes de diamètre 6,5 *mm* insérées dans les plaques de serrage.



Figure 2.13. Photographie de la monocellule utilisée [100]

Des trous de diamètres 1, 2,1 et 3,2 mm sont prévus dans les plaques de graphite pour les sondes de température et de tension de cellule. Une photographie de la cellule est présentée dans la Figure 2.13.

Les tests se sont déroulés au sein du laboratoire Laplace (au sein de la Plateforme Hydrogène). Le banc d'essais est présenté sur la photo de la Figure 2.14. Ce banc est constitué de 3 circuits fluidiques : 2 circuits assurant l'arrivée des gaz H_2 et O_2/ Air et un circuit d'inertage servant à balayer les tuyauteries pour chasser les réactifs en cas de défaut de fonctionnement ou présentation de danger matériel ou humain. Chaque ligne est constituée d'un régulateur de débit massique en amont de la pile et d'une vanne en aval pour réguler la pression.

Le banc est également équipé de résistances de chauffe, de sondes thermiques et de ventilateurs afin d'asservir la température à laquelle la caractérisation est faite. Quant à la régulation de l'humidité des gaz, elle est assurée par des évaporateurs CEM (*Controlled Evaporator Mixer*). Ce système est composé de deux voies d'entrée : une pour le liquide équipée d'un débitmètre liquide et une pour le gaz équipée d'un régulateur de débit de gaz massique, et une sortie du mélange régulée en température. Electriquement, une charge pilotable permet d'imposer une tension ou un courant à la pile afin de réaliser une caractérisation donnée.



Figure 2.14. Photo du banc LAP2 – Plateforme Hydrogène, Laplace

Les caractéristiques principales ainsi que les limitations du banc sont décrites dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.3. Principales caractéristiques du banc LAP2

Type d'équipement	Monocellule PEM BT
Température [*T*°]	De 0 °*C* à 100 °*C*
Humidité relative (anode / cathode)	De 0 % à 100 %
Pression (anode / cathode)	De 1,05 *bara* à 5 *bara*
Stœchiométrie anode/ cathode	Jusqu'à 3
Courant [*I*]	De 0 *A* à 100 *A*

L'étude a porté sur 3 AME avec des épaisseurs de membrane et des charges de platine différentes. Les caractéristiques de chaque AME sont indiquées dans le Tableau 2.4.

Tableau 2.4. Caractéristiques des AME testés

Numéro de l'AME	Epaisseur de membrane [μm]	Dosage en platine anode/ cathode [mg_{Pt}/cm^2]
AME 1 (N212[1])	50	0,5/0,5
AME 2 (N212[1])	50	0,15/0,25
AME 3 (NXL[2])	27	0,5/0,5

[1] N212 : Membrane en Nafion non renforcé d'épaisseur 50 μm

[2] NXL : Membrane renforcée mécaniquement

Dans cette approche, tous nos essais ont été réalisés sous H_2/ O_2 purs (le banc étant configuré ainsi au moment de nos tests), notre objectif étant de valider notre méthodologie globale.

Les AME (1, 2 et 3) ont été caractérisés dans des conditions opératoires fixes (Tableau 2.5). Leurs courbes de polarisations sont représentées sur la Figure 2.15.

Tableau 2.5. Conditions opératoires de fonctionnement et de caractérisation des 3 AME.

Température [*T*°]	80 °C
Pression (anode / cathode)	2,5/ 2,5 *bara*
Stœchiométrie (anode/ cathode)	1,2/ 1,4
Humidité relative (anode / cathode)	100/ 100 %

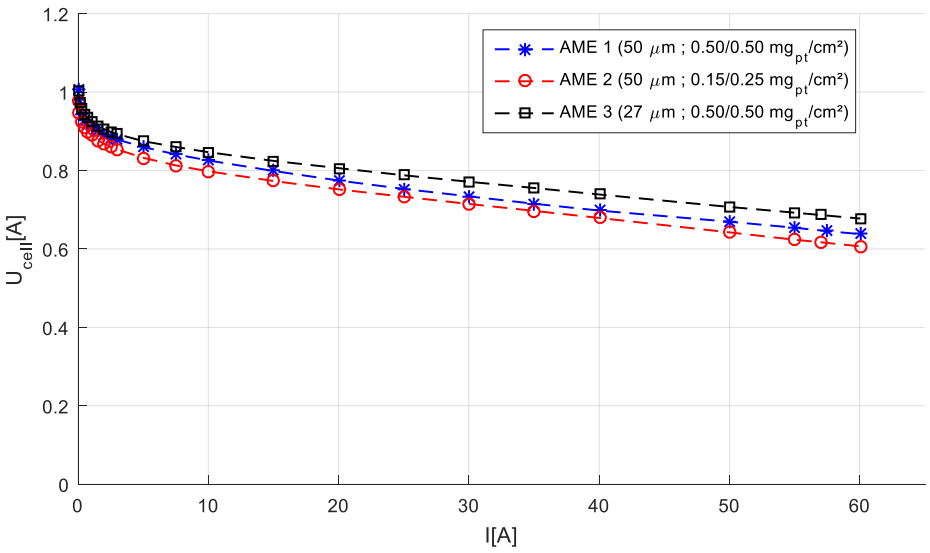


Figure 2.15. Courbes de polarisation correspondantes aux 3 AME. *T*= 80 °C, $P_{H2/O2}$= 2,5/ 2,5 *bara*, $\lambda_{H2/O2}$= 1,2/ 1,4, $HR_{H2/O2}$= 100 / 100 %

Les résistances ohmiques R_{ohm} liées à chaque AME ont été déterminées en utilisant la spectroscopie d'impédance. Ces résistances sont extraites en utilisant la valeur de l'impédance à laquelle le spectre dans le digramme de Nyquist coupe l'axe des réels à haute fréquence (~ 20 *kHz*). Le Tableau 2.6 présente la moyenne de toutes les valeurs des résistances ohmiques obtenues grâce aux spectroscopies d'impédance entrelacées (cf. partie 3.3.1) réalisées autour de chaque courant de polarisation pour chaque AME. L'Annexe II. 1 présente les diagrammes de Nyquist des 3 AME ainsi que l'évolution de leurs résistances ohmiques en fonction du courant avec positionnement de la valeur moyenne de la résistance sur le tracé R_{ohm}= f(*I*).

Tableau 2.6. Résistance ohmique moyenne mesurée *via* spectroscopie et conductivité estimée de chaque AME, $HR_{H2/O2}$ = 100%, T = 80 °C

Numéro de l'AME	Résistance ohmique R_{ohm} [Ω]	Conductivité estimée de la membrane[3] [mS/cm]
AME 1 – 50 μm	1,36 .10^{-3}	73,5
AME 2 – 50 μm	1,46 .10^{-3}	68,5
AME 3 – 27 μm	1,18 .10^{-3}	47,5

Les ordres de grandeur des conductivités du Tableau 2.6 sont cohérentes avec différentes études de la bibliographie [101] [102].

Les membranes des AME 1 et AME 2 étant du même matériau et ayant la même épaisseur, elles sont supposées avoir la même résistance ohmique. La différence de 7,3 % en termes de résistance ohmique entre ces deux AME peut s'expliquer par l'assemblage, le serrage, le rodage et les imperfections de fabrication de ces AME.

Sachant que l'AME 3 a l'épaisseur de membrane la plus petite (presque la moitié de l'épaisseur des membranes des autres AME), sa valeur de résistance ohmique devrait être presque divisée par 2 par rapport à celle des autres AME. Le fait que la résistance ohmique de l'AME 3 ne correspond pas à nos attentes s'explique par la conductivité plus faible de la membrane renforcée mécaniquement, car le matériau de renforcement mécanique n'est pas aussi efficace que le Nafion au niveau de la conductivité protonique.

En termes d'évaluation des performances entre les 3 AME, il est à noter que l'AME 3 présente les meilleures performances (Figure 2.15) pour deux raisons :

- sa faible valeur de pertes ohmiques (directement liée à R_{ohm})
- sa valeur de charge en platine (0,5/ 0,5 mg_{Pt}/cm^2), qui est la plus élevée avec celle de l'AME 1, et qui permet par conséquent d'avoir des pertes d'activation plus réduites.

2.3.3 Généralités concernant l'identification

Le coefficient de transfert de charge (CTC) α dépend du catalyseur utilisé. Pour une réaction symétrique *Pt/ Pt*, suite à plusieurs études [103] [104], le coefficient de transfert de charge α peut être considéré fixe, invariant en fonction des conditions opératoires et égal à 0,5. **Dans notre étude, on se concentrera sur une identification**

[3] Pour calculer la conductivité de la membrane, nous faisons l'hypothèse que la résistance de la membrane R_{mem} peut être assimilée à R_{ohm} (c'est-à-dire que la résistance due aux différents contacts et celles dues à la conduction électronique dans les autres couches de la PAC sont négligées), et que l'épaisseur de la membrane ne dépend pas de son état hydrique.

avec α figé (= 0,5). Malgré tout, des comparaisons entre les deux identifications (α fixe et α libre) seront faites en parallèle afin de statuer sur le bon choix.

D'après les équations Éq 2.16 et Éq 2.17, on voit clairement que les pertes par diffusion se comportent linéairement. Un couplage entre les valeurs des paramètres β et I_{lim} peut s'opérer lors de l'identification, empêchant ainsi la bonne détermination de ces deux paramètres.

Dans nos protocoles de mesures de la courbe de polarisation, nous n'avons pas systématiquement cherché à atteindre des densités de courant élevées, car atteindre cette région pourrait créer des points instables pouvant fausser les mesures et l'identification par la suite. Cependant, éviter cette région n'est pas avantageux pour le processus de l'identification quasi-statique. En effet, dans notre cas, les courbes de polarisation restent, à l'observation par l'œil humain, assez linéaires à hauts courants (voir Figure 2.15), d'où la difficulté de découpler les paramètres β et I_{lim}. Leurs valeurs peuvent ne pas être représentatives, ainsi, on introduira la grandeur $\beta.I_{lim}$ dans le Tableau 2.7 lors de l'identification.

2.3.4 Identification paramétrique à partir de la courbe de polarisation

L'identification des courbes de polarisation des AME précédents a été réalisée pour déterminer les paramètres du modèle.

Connaissant la valeur de R_{ohm} *via* la spectroscopie d'impédance, un ensemble optimal de paramètres du vecteur θ_{QS} est identifié pour chaque AME à α= 0,5 comme indiqué dans le Tableau 2.7. La reproductibilité de ces résultats est parfaite même en faisant plusieurs lancers différents.

Tableau 2.7. Identification paramétrique de chaque AME (α= 0,5 par hypothèse)

Paramètres	AME 1 (50 μm 0,5/ 0,5 mg_{pv}/cm^2)	AME 2 (50 μm 0,15/ 0,25 mg_{pv}/cm^2)	AME 3 (27 μm 0,5/ 0,5 mg_{pv}/cm^2)
β	$7{,}7 .10^{-3}$	0,1	0,29
I_n [A]	0,0616 (1,2 mA/cm^2)	0,066 (1,3 mA/cm^2)	0,108 (2,2 mA/cm^2)
I_0 [A]	$8{,}33 .10^{-5}$ ($1{,}66 .10^{-3}$ mA/cm^2)	$3{,}97 .10^{-5}$ ($7{,}94 .10^{-4}$ mA/cm^2)	$1{,}34 .10^{-4}$ ($2{,}68 .10^{-3}$ mA/cm^2)
I_{lim} [A]	1610 (32,2 A/cm^2)	154,85 (3,09 A/cm^2)	86,72 (1,73 A/cm^2)
$\beta.I_{lim}$ [A]	12,4	15,33	25,15
Erreur relative maximale [%]	0,86	0,2	0,39

Un exemple des résultats d'identification de l'AME 2 est représenté sur la Figure 2.16.

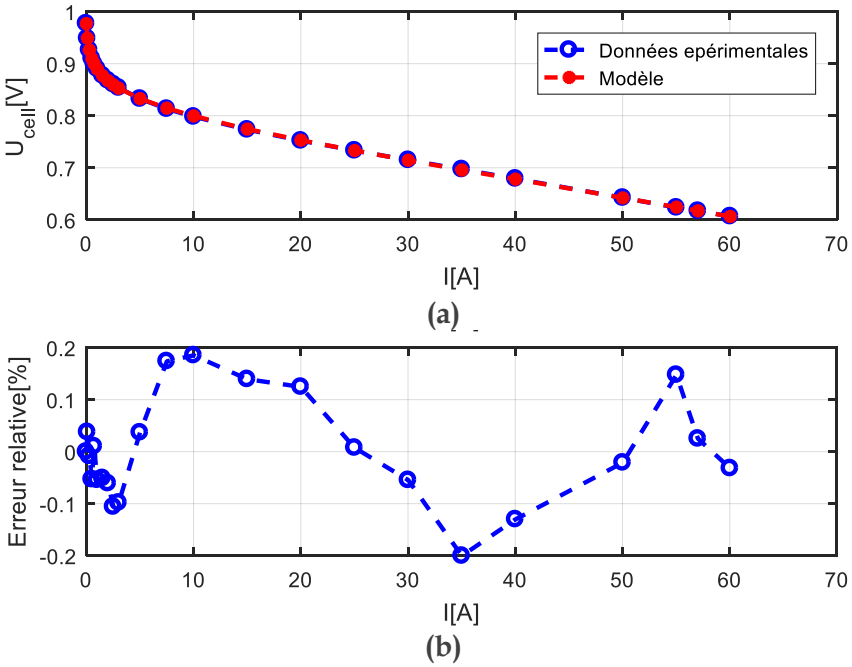
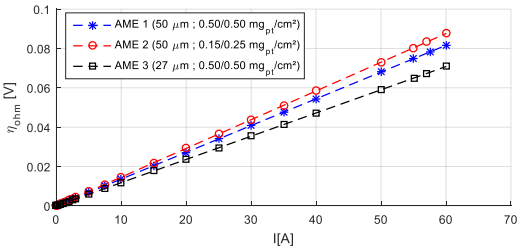


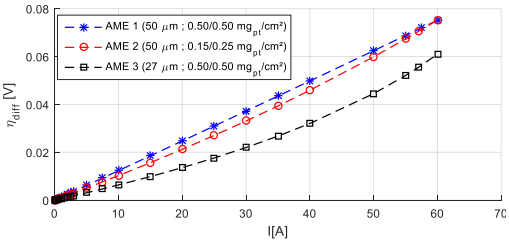
Figure 2.16. (a) Exemple de fitting des données expérimentales de la courbe de polarisation, et (b) erreur relative entre le modèle et les données expérimentales (AME 2) avec α fixe (= 0,5).

Les courbes de polarisation associées aux 3 AME sont identifiées avec une erreur relative maximale inférieure à 1 % et une bonne reproductibilité des paramètres.

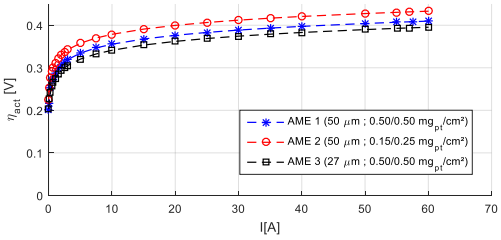
La seule exploitation des paramètres du modèle n'est pas suffisante. Il nous semble important, à partir de la connaissance de ces paramètres, de reconstruire les différentes pertes au sein de la monocellule. Ces pertes sont en effet des quantités particulièrement significatives de l'état de la monocellule. Leur interprétation est plus simple et plus naturelle que les valeurs brutes des paramètres du modèle. Elles sont une image plus directe des performances de la monocellule. Les pertes liées à chaque AME sont tracées sur la Figure 2.17.



(a) Pertes ohmiques



(b) Pertes de diffusion



(c) Pertes d'activation

Figure 2.17. Estimation des chutes de tension associées aux pertes ohmiques (a), pertes de diffusion (b) et aux pertes d'activation (c) pour les 3 AME (α fixe (=0,5))

On remarque que les pertes d'activation sont fortement majoritaires par rapport aux autres pertes (à savoir : les pertes ohmiques et pertes par diffusion). Par exemple, pour l'AME 1, au courant nominal 50 *A*, les pertes ohmiques ne représentent que 14,34 % des pertes totales, les pertes de diffusion que 13,29 % alors que les pertes d'activation représentent 72,37 % des pertes totales.

Etant donné que les canaux (boitier de tests identique) et les couches de diffusion (GDL + MPL) sont les mêmes pour tous les AME, les pertes par diffusion devraient être similaires. De petites variations peuvent être observées, en particulier au niveau des hauts courants. Ces variations peuvent être expliquées par :

- l'état hydrique de chaque AME qui peut différer, même si le même HR est appliqué aux 3 AME
- le rodage appliqué : il est supposé identique et non spécifique à chaque AME
- le serrage : il a été le même pour tous les AME alors qu'ils n'ont pas les mêmes épaisseurs.

On remarque aussi que les pertes par diffusion de l'AME 1 sont quasi linéaires, ce qui explique la valeur élevée du courant limite identifié I_{lim} (voir Tableau 2.7).

En ce qui concerne les pertes d'activation, la Figure 2.17(c) montre que l'AME 1 et l'AME 3 ont moins de pertes d'activation vu leur charge en platine relativement élevée par rapport à l'AME 2.

La différence en termes de pertes d'activation entre l'AME 1 et l'AME 3 (censés avoir les mêmes chargements de platine) est principalement modélisée ici par I_0 identifié qui est plus élevé pour l'AME 3 comparé à l'AME 1. Ces différences pourraient avoir les origines suivantes :

- les rodages respectifs pour ces deux AME, même s'ils ont été identiques en termes de procédure, ont pu conduire à une activation non aussi efficace de chaque surface active
- le serrage, maintenu identique alors que les épaisseurs des AME sont différentes, pourrait aussi justifier ces différences *in fine* de surfaces réellement actives entre l'AME 1 et l'AME 3 ; l'AME 3 est celui qui a les plus faibles pertes par diffusion, ce qui signifie que les chemins diffusifs qui se sont formés sont plus nombreux, permettant d'alimenter une plus grande surface de catalyseurs. L'AME 1 et l'AME 2 ne sont ainsi peut-être pas serrés de manière optimale. Ne perdons pas de vue qu'en réalité les phénomènes d'activation et de diffusion sont intimement liés, contrairement à ce que laisse croire le modèle de la courbe de polarisation.

Toutes nos pistes d'explication prouvent qu'il n'est déjà pas aisé, alors que nous ne sommes que dans le cas d'une monocellule, de maîtriser avec une très grande finesse la mise en œuvre de différentes AME. Les résultats obtenus avec les AME 1 et AME 2 sont *a priori* les mieux maîtrisés (dans le sens où l'on obtient un résultat très proche de la théorie) car les épaisseurs d'AME sont identiques. Malgré tout, tous les comportements obtenus sont déjà très cohérents les uns par rapport aux autres dès ce premier niveau d'analyse.

Notons que la précédente démarche d'identification des courbes de polarisation des 3 AME a été également faite avec α libre et est présentée dans l'Annexe II. 2 Les chutes de tension obtenues dans les deux cas (α fixe et libre) sont presque les mêmes avec des proportions relativement différentes des pertes de diffusion et d'activation. L'Annexe II. 2 présente également une comparaison des pertes à 50 *A* dans les deux cas (α fixe et libre) pour les 3 AME.

2.3.5 Résultats de la voltammétrie cyclique (VC)

Pour s'assurer de la cohérence des valeurs de I_0 et I_n obtenues par identification du modèle, nous proposons d'utiliser une mesure additionnelle : la voltammétrie cyclique. La voltammétrie cyclique va nous permettre de déterminer la surface électroactive (SEA). Cette surface est à relier au courant I_0 mais ne nous permet d'en obtenir la valeur, seulement une image. Cette surface est en effet censée être proportionnelle à la valeur du courant I_0. La SEA présente la surface de platine réellement utilisée, elle est exprimée en cm^2 de platine par cm^2. Cette grandeur est proportionnelle à la charge obtenue en intégrant le courant par rapport au temps sous le pic de balayage

anodique obtenu par voltammétrie cyclique (zone bleue de l'exemple en bas à gauche de la Figure 2.18). Cette charge est proportionnelle à la surface de platine disponible pour l'adsorption de l'hydrog ène. La SEA est calculée à partir de la charge d'hydrogène désorbé $Q_{H/Pt}$ selon la formule [64] [75] [105] [106] :

$$SEA = \frac{Q_{H/Pt}}{\mu_{H/Pt}} [cm^2_{pt} / cm^2] \qquad \text{Éq 2.30}$$

$\mu_{H/Pt}$: charge spécifique d'adsorption de l'hydrogène (prise égale à 210 $\mu C/cm^2$) [64] [106].

La voltammétrie cyclique nous permettra également d'avoir un ordre de grandeur de I_n en faisant la moyenne des courants des deux plateaux haut et bas de la voltammétrie [64]. Il faut malgré tout garder à l'esprit que la pile est pour cette caractérisation alimentée en H_2/N_2 contrairement à la courbe de polarisation réalisée sous H_2/O_2. La Figure 2.18 montre les voltammogrammes des 3 AME avec une vitesse de variation de la tension de 10 mV/s entre deux valeurs (0,05 V et 0,85 V) pour chaque AME.

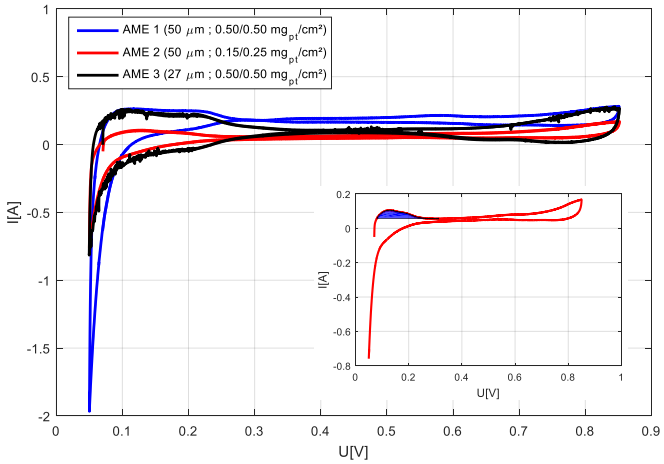


Figure 2.18. Voltammétries cycliques des 3 AME avec une vitesse de balayage de 10 mV/s (entre 0,05 V et 0,85 V) et un exemple appliqué à l'AME 2 montrant le pic anodique servant à calculer la SEA.

Le Tableau 2.8 résume les valeurs des SEA et des courants de fuite obtenus pour les 3 AME.

Tableau 2.8. Valeur de la SEA, I_0, I_n avec en fixant le paramètre α et en le laissant libre

Numéro de l'AME	VC		α fixe (= 0,5)		α libre		
	SEA [cm^2_{pt}/cm^2]	I_n [A]	I_0 [A]	I_n [A]	α identifié	I_0 [A]	I_n [A]
AME 1 (50 µm ; 0,5/ 0,5 mg_{pt}/cm^2)	119,04	0,178	8,33 .10^{-5}	0,062	0,56	2,22 .10^{-5}	0,033
AME 2 (50 µm ; 0,15/ 0,25 mg_{pt}/cm^2)	53,33	0,056	3,97 .10^{-5}	0,066	0,48	5,06 .10^{-5}	0,073
AME 3 (27 µm ; 0,5/ 0,5 mg_{pt}/cm^2)	247,62	0,09	1,34 .10^{-4}	0,108	0,57	3,36 .10^{-5}	0,064

Les valeurs trouvées pour I_0 n'apparaissent cohérentes avec les résultats de la VC que dans le cas où α est fixé à 0,5. Dans ce cas, I_0 suit en effet plutôt bien l'évolution de la SEA comme le montre les tableaux ci-après (Tableau 2.9 et Tableau 2.10). Les quatre premières colonnes du premier tableau indiquent que notre modèle identifié suit plutôt bien quantitativement l'évolution des rapports des SEA deux à deux. S'il semble bien y avoir un lien avec le rapport des charges en platine cathodiques, celui-ci ne semble pas linéaire. Le deuxième tableau fait apparaître une relation à tendance plutôt proportionnelle entre la SEA et le I_0.

Tableau 2.9. Comparaison 2 à 2 des rapports des SEA mesurées par VC, des I_0 identifiés et des rapports de charges en Pt cathodiques [4].

Rapport des SEA 2 à 2	Valeur	Rapport des I_0 2 à 2	Valeur	Rapport des charges en Pt cathodiques 2 à 2	Valeur
SEA_2/ SEA_1	0,448	I_{02}/ I_{01}	0,477	Pt_2/ Pt_1	0,5
SEA_3/ SEA_1	2,081	I_{03}/ I_{01}	1,609	Pt_3/ Pt_1	1
SEA_3/ SEA_2	4,643	I_{03}/ I_{02}	3,375	Pt_3/ Pt_2	2

Tableau 2.10. Relation entre le paramètre I_0 identifié et la SEA mesurée par VC pour chaque AME [4].

Rapport I_0/ SEA pour chaque AME	Valeur
I_{01}/ SEA_1	$7{,}00 .10^{-7}$
I_{02}/ SEA_2	$7{,}44 .10^{-7}$
I_{03}/ SEA_3	$5{,}41 .10^{-7}$

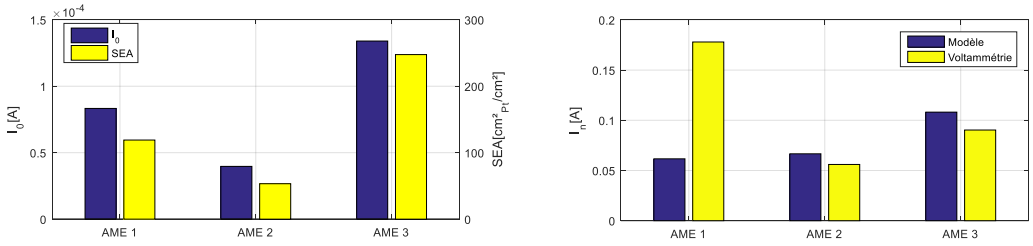
Sachant que les AME 1 et 3 ont le même dosage de platine, cette forte différence en termes de SEA (rapport = 2) a été expliqué dans la partie précédente par un serrage et peut-être un rodage plus optimaux pour l'AME 3. Ainsi, des chemins diffusifs plus efficaces pour les gaz, mais peut-être aussi des interfaces membrane/couche actives plus efficaces pour le déplacement des protons ont pu été mis en place. En effet, étant donné que les matériaux de membranes sont différents entre ces deux AME, les ionomères utilisés et leurs dispersions le sont peut-être également.

Intéressons-nous à présent au courant de fuite I_n. Notons que la voltammétrie n'est pas exploitable pour estimer le courant de fuite de l'AME 1. Cette AME, contrairement aux autres, n'a en effet pas été caractérisée au début de son utilisation par voltammétrie. Elle ne l'a été qu'après les différentes mesures réalisées pour la caractériser.

[4] Pour simplifier les notations, nous avons indicé 1, 2 et 3 les grandeurs (SEA et quantité de platine) associées respectivement aux AME 1, AME 2 et AME 3. De plus, la quantité de platine est abusivement notée ici *Pt*.

Si l'on met donc à part le cas de l'AME 1, on constate encore une fois que **seules les valeurs de I_n obtenues pour le cas où α est fixé à 0,5 sont cohérentes avec celles obtenues par voltammétrie cyclique**. Ces valeurs sont de plus très cohérentes avec les épaisseurs des membranes mises en jeu. Les AME 1 et 2 ont des courants de fuite très similaires (pour le modèle), ce qui est logique au regard de leurs épaisseurs identiques. L'AME 3 a un courant de fuite bien supérieur aux deux autres, mais l'épaisseur de sa membrane est environ deux fois moindre que les deux autres.

La Figure 2.19 synthétise l'ensemble des comparaisons qui viennent d'être effectuées. La cohérence entre les deux approches mise en évidence auparavant apparaît de nouveau très clairement sur ces deux graphiques (si l'on met de côté la mesure de I_n pour l'AME 1 avec la VC). Cette cohérence a été obtenue parce que l'on a fixé le paramètre α à 0,5.



(a) (b)

Figure 2.19. (a) Corrélation de I_0 estimé par le modèle avec la SEA calculée par voltammétrie cyclique et (b) comparaison des valeurs de I_n estimées par le modèle et par la voltammétrie cyclique pour chaque AME (cas où α= 0,5).

2.3.6 Conclusions à l'issue de ces essais sur monocellules

A ce stade, on peut conclure que ces premiers résultats sont très encourageants pour la suite de l'étude.

Grâce au modèle quasi statique identifié à partir de la courbe de polarisation et de la SIE pour estimer R_{ohm}, et en supposant que le paramètre α= 0,5, il serait possible de caractériser les performances de la pile à combustible et d'évaluer la contribution des différentes pertes à chaque point de fonctionnement et ainsi pouvoir les suivre au fil du temps. En effet, différents AME avec des propriétés différentes, en particulier avec des charges de platine différentes, peuvent être considérés comme une première manière d'émuler une évolution dans le temps due au vieillissement des propriétés.

Cette étude sur monocellule permet de mettre en évidence que l'approche par identification du modèle de la courbe de polarisation permet de fournir des informations pertinentes sur certaines caractéristiques de la pile. Nous avons montré que :

- l'approche par identification de la courbe de polarisation permettait de trouver de manière fiable les paramètres du modèle en garantissant une bonne concordance avec les mesures.
- la séparation des différents termes de pertes est facilement réalisable à partir des paramètres du modèle.
- le fait de fixer α à 0,5 garantissait une cohérence avec les mesures obtenues par voltammétrie.

Au final, nous avons pu nous assurer que l'approche par identification était bien sensible aux changements des propriétés des différents AME testés. La variation de la charge de platine est observable à travers les variations du paramètre I_0. La valeur du courant de fuite I_n obtenu par l'intermédiaire du modèle est bien en cohérence avec les mesures liées à la voltammétrie.

Cette première étude ne permet bien sûr pas de démontrer totalement la pertinence d'utiliser l'identification de la courbe de polarisation dans le contexte du suivi de l'état de santé d'une pile. Les changements de caractéristiques pour les AME testés sont en effet très peu représentatifs des phénomènes de vieillissement réellement vécus par une pile au cours de sa vie. La variation de la quantité de platine et des courants de crossover sera progressive, donc moins impactante que les changements pour les AME testés. La méthode proposée sera-t-elle alors capable de détecter des changements de plus faibles amplitudes? D'autres phénomènes, comme l'engorgement ou l'assèchement pourront également intervenir et modifier le comportement de la pile. La méthode proposée sera-t-elle alors capable de distinguer ces évènements des phénomènes de vieillissement? L'application de l'approche proposée et testée sur des monocellules restera-elle valable pour un stack?

Afin de répondre en partie à ces questions, nous proposons dans la suite de ce travail de profiter de campagnes complètes de vieillissement réalisées sur un stack PEM-BT en H_2/ Air [107]. Les conditions de vieillissement de ce stack sont dans ce contexte beaucoup plus représentatives de la réalité de la vie d'une pile.

Nous allons donc appliquer à cette campagne l'approche d'identification de la courbe quasi-statique afin de suivre l'évolution des quantités précédemment manipulées. Nous tenterons alors de mettre en évidence la pertinence de cette approche dans le cadre du suivi du vieillissement d'une pile.

2.4 Application au suivi de vieillissement d'un stack

2.4.1 Campagnes de vieillissement analysées

Après s'être rassurés sur la sensibilité de la méthode d'identification sur des monocellules, nous proposons dans cette partie une analyse de campagnes de vieillissement réalisées sur un stack PEM-BT fonctionnant en H_2/ Air. Le stack a une puissance nominale de 1 kW et est constitué de 6 cellules d'une surface active de 178 cm^2. Ce stack a été soumis à des campagnes d'endurance à courant fixe et variable. Nous ne reprendrons ici brièvement que quelques éléments pour permettre au lecteur de suivre notre analyse. Pour une description détaillée, le lecteur pourra se référer à [107].

La Figure 2.20 propose une photo du banc de tests sur lequel les campagnes de vieillissement ont été réalisées.

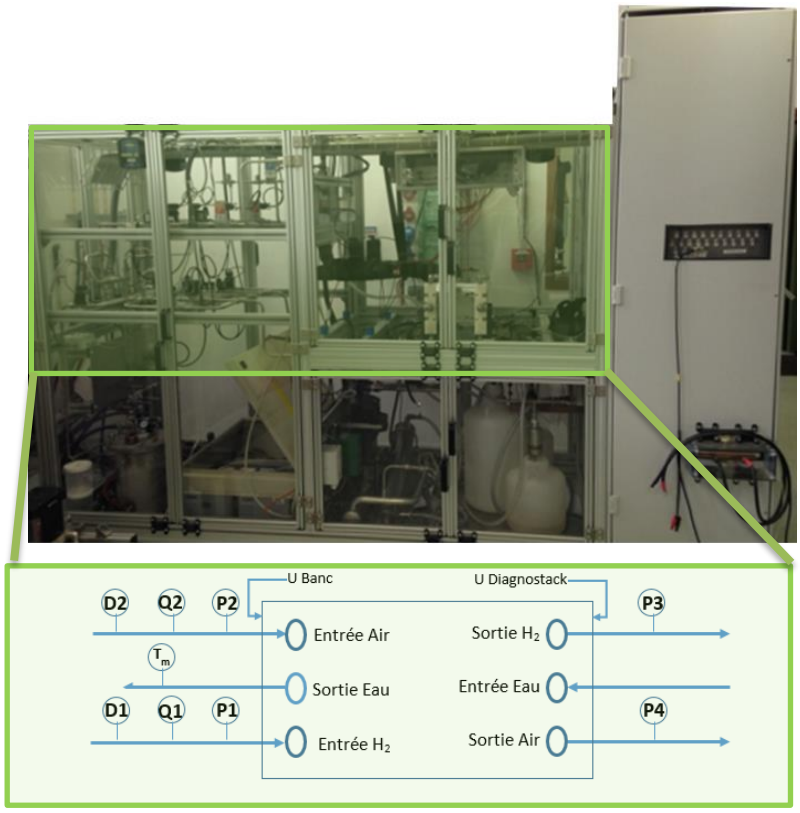


Figure 2.20. Banc de tests stack PEM-BT utilisé pour la campagne de vieillissement – Plateforme Hydrogène, Laplace

Chaque ligne de gaz est constituée d'un régulateur de débit massique en amont de la pile (D1 et D2), d'un évaporateur dans lequel est mixé le gaz avec de l'eau déminéralisée, d'une ligne d'eau d'humidification munie d'un débitmètre (Q1, Q2) et

de deux capteurs de pression en entrée et en sortie de la pile (P1/P3, P2/P4). La régulation de la pression est assurée, pour chaque ligne, par un capteur de pression en entrée du stack et une électrovanne proportionnelle en sortie. La température de la pile est contrôlée à l'aide d'une sonde T_m et d'un thermorégulateur à eau dé-ionisée. Les caractéristiques principales du banc sont décrites dans le Tableau 2.11.

Tableau 2.11. Principales caractéristiques du banc de tests utilisé

Type d'équipement	Stack PEM-BT 1 *kW* (H_2/ Air)
Température	De 0 °C à 100 °C
Nombre de mesures de tensions	Jusqu'à 50 cellules
Nombres de mesures de températures	Jusqu'à 25 températures
Humidité relative (anode / cathode)	De 0 % à 100 %
Pression (anode / cathode)	Jusqu'à à 5 *bara*
Stœchiométrie (anode / cathode)	Jusqu'à 3
Courant	De 0 *A* à 700 *A*

Les trois campagnes de vieillissement qui vont être analysées partent d'un stack à chaque fois identique et avec des AME frais. Elles correspondent à trois profils de puissance appliqués (Figure 2.21) : le profil de mission complet visé (ici une application « galleys » (cuisine) d'un avion) et des profils reliés respectivement à la puissance minimale P_{min} et maximale P_{max} de ce profil complet.

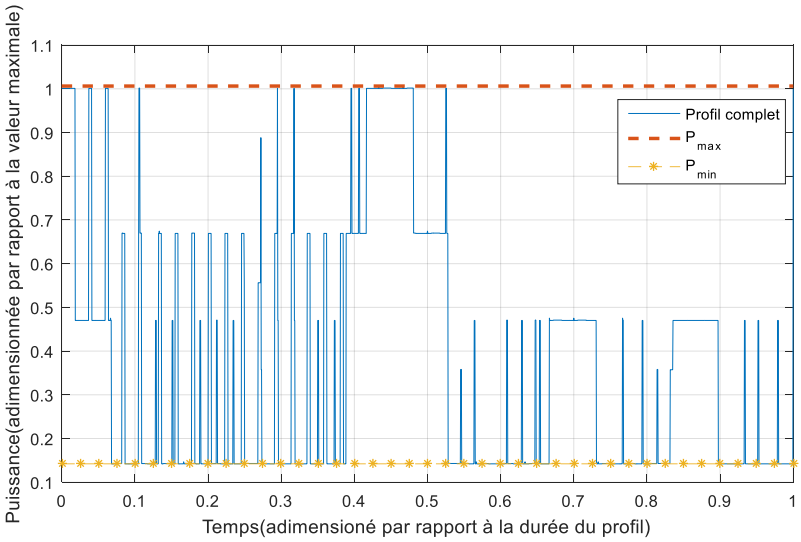


Figure 2.21. Profils de puissance adimensionnés (par rapport à la valeur maximale) en fonction du temps adimensionné (par rapport à la durée du profil) appliqués lors des trois campagnes de vieillissement.

Le Tableau 2.12 résume les détails de chaque campagne concernant le nombre d'heures d'application des profils et le nombre de caractérisations qui ont été réalisées.

Tableau 2.12. Heures de profil réalisées, heures réalisées au total et nombres de caractérisations

	Campagne n° 1 « Profil complet »	**Campagne n° 2 « Profil P_{min} »**	**Campagne n° 3 « Profil P_{max} »**
Nombre heures de profil réalisées [*h*]	1101	914	831
Nombre heures réalisées au total [*h*]	1207	1045	1025
Nombre de caractérisations	13	10	8

Une phase de caractérisation complète est réalisée toutes les 100 à 150 *h*. Elle consiste à faire plusieurs caractérisations complémentaires.

Une courbe de polarisation est tracée en appliquant 27 paliers de courant d'une minute avec le tracé en fin de palier d'un spectre d'impédance de 20 *kHz* à 1 *Hz* pour 24 des 27 paliers. Comme dans le cas de la monocellule, on réalise une spectroscopie entrelacée afin de vérifier la stabilité des points mesurés.

A ces mesures, on rajoute une voltammétrie cyclique. La voltammétrie cyclique du stack a été réalisée en imposant une tension triangulaire moyennant un potentiostat de marque 'AUTOLAB'. Pour la partie « puissance », les deux bornes de puissance du stack ont été utilisées. La constitution du stack de surface rectangulaire fait qu'il n'est possible de mesurer le courant que de deux façons : sur le côté gauche ou sur le côté droit (en considérant que le rectangle est posé sur sa longueur). En théorie, comme les deux bornes de puissance sont centrées sur ce rectangle, ces deux points de mesure pour le courant stack devraient donner les mêmes résultats. Nous verrons plus loin que ce n'est pas le cas. Pour cette raison, nous distinguerons les résultats pour ces deux lieux de mesure du courant stack en parlant dans la suite :

- de voltammétrie sur stack « côté diagnostack » (mesure du courant stack côté droit) avec une vitesse de balayage de 100 mV/s.
- de voltammétrie sur stack « côté bandeau » (mesure du courant stack côté gauche) avec une vitesse de balayage de 100 mV/s.

Des voltammétries cellule par cellule ont également été réalisées avec une vitesse de 8 mV/s, soit 6 voltammétries cellules au total. Contrairement à la voltammétrie sur le stack complet, la partie « puissance » a cette fois-ci été connectée du côté gauche du stack (côté bandeau) au même endroit que les mesures de courant. C'est la seule configuration qui a pu être testée dans le temps imparti à ces tests.

Il a été choisi une limite haute en tension de 850 mV et une limite basse de 50 mV pour une cellule moyennée. Ces choix sont justifiés par la minimisation de la corrosion du carbone et/ou de l'oxydation du platine. L'ensemble de ces mesures est résumé dans le Tableau 2.13.

Tableau 2.13. Données disponibles pour la voltammétrie cyclique

		Campagne 1 'Profil complet'	Campagne 2 'P_{min}'	Campagne 3 'P_{max}'
Stack	**Côté diagnostack**	X	X	X
	Côté bandeau		X	X
Cellules	**Côté diagnostack**			
	Côté bandeau		X	X

Dans cette étude, nous avons volontairement gardé toutes les caractérisations, même celles donnant des résultats inattendus. C'est le cas par exemple pour certaines mesures réalisées après un arrêt d'urgence du banc.

On peut citer l'exemple d'un arrêt d'urgence suite à un ΔP trop important entre les compartiments anodique et cathodique par exemple. La pile a été dans ce cas remise en service dans des conditions, notamment, d'assèchement causé par l'inertage de la pile qui suit tout arrêt d'urgence.

Même si ces cas constituent des points singuliers de la campagne de vieillissement, ces mesures sont intéressantes car elles correspondent à des régimes de fonctionnement particuliers de la pile, que l'on peut qualifier de dégradés ou de défaillants. Confronter l'outil d'identification à ce type de comportement est bien évidemment incontournable.

2.4.2 Analyses globales des courbes de polarisation

Dans cette partie, on présente les données expérimentales concernant les courbes de polarisation obtenues lors des caractérisations des 3 campagnes. Pour les 3 campagnes, le stack a été caractérisé dans des conditions opératoires fixes (voir Tableau 2.14).

Tableau 2.14. Conditions opératoires de fonctionnement et de caractérisation du stack

Pression (P_{H2}/ P_{air})	1,5/ 1,5 *bara*
Température (T°)	65 °*C*
Humidité relative (HR_{H2}/ HR_{air})	50/ 50 %
Stœchiométrie (λ_{H2}/ λ_{air})	1,5/ 2

On note que, dans cette étude, on va raisonner en termes de tension moyenne équivalente d'une cellule du stack U_{cell_moy}. Cette tension est égale à la tension du stack divisée par le nombre de cellules nb_{cell} en supposant que les tensions de cellules sont équilibrées. Cette hypothèse est bien évidemment une hypothèse forte puisqu'elle sous-entend une parfaite égalité des tensions de cellules, ce qui n'est *a priori* pas le cas. Dans ce contexte d'analyse, il n'est pas envisageable de distinguer les cellules entre elles, donc de détecter si l'une d'entre elles vieillit plus vite que les autres. De la même manière, un vieillissement local (lié à une cellule) est en quelque sorte réparti sur l'ensemble des cellules, ce qui a pour conséquence de diminuer l'observabilité de ce vieillissement qui est perçu par l'intermédiaire de la tension totale du stack.

2.4.2.1 Campagne 1 (profil complet)

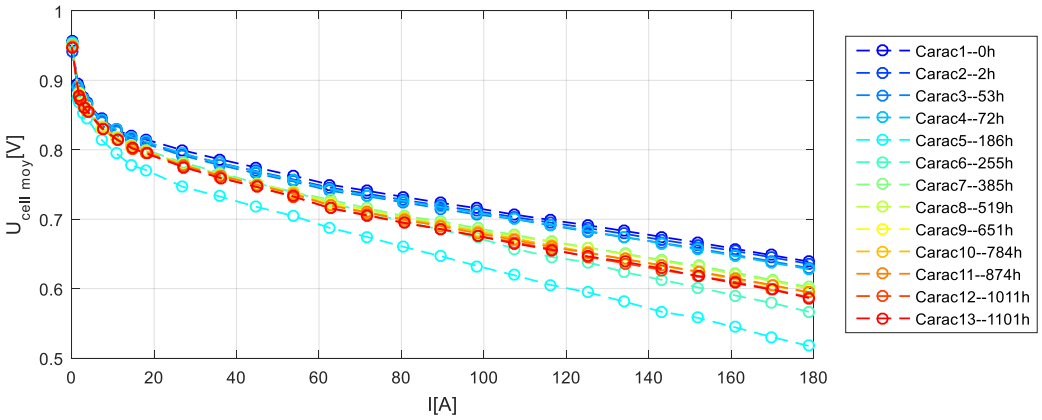
Les courbes de polarisation de la première campagne de vieillissement sont tracées sur la Figure 2.22(a).

Pour cette campagne, 2 points singuliers sont à signaler. Il s'agit des caractérisations 5 et 6. Ces dernières ont été réalisées après un inertage à chaud du stack suite à un arrêt d'urgence. Le stack s'est donc asséché entrainant une baisse des performances. On peut noter qu'il a fallu un certain temps pour que le stack soit de nouveau bien hydraté.

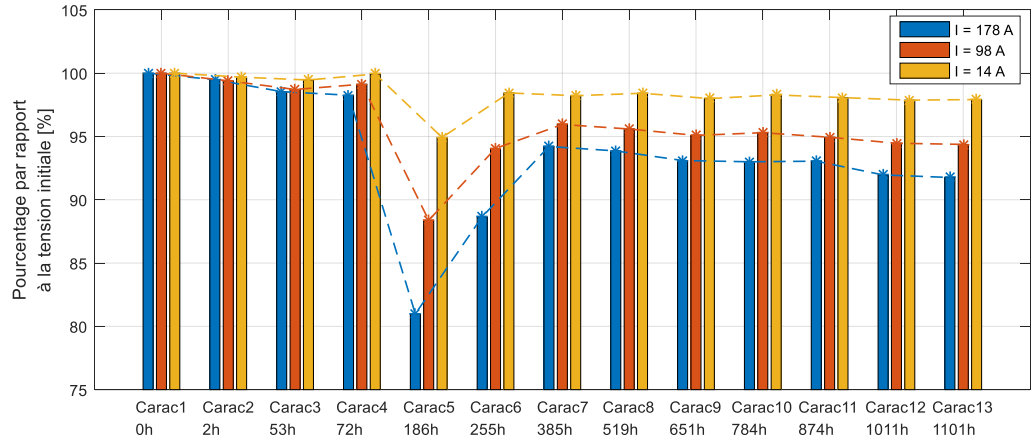
En excluant ces points singuliers, nous constatons clairement une baisse des performances du stack au cours du temps. Afin de quantifier cette dégradation, on introduit le calcul du pourcentage de la tension (à un courant spécifique I_s) d'une caractérisation x ($U_{Is}(carac_x)$) par rapport à la tension prise au même point de courant de la première caractérisation $U_{Is}(carac_0)$. Le calcul est fait selon l'équation :

$$\frac{U_{Is}(carac_x)}{U_{Is}(carac_0)}.100[\%] \qquad \textbf{Éq 2.31}$$

Cet indicateur simple nous permet de percevoir, par analyse des données brutes des courbes de polarisation, l'efficacité de la campagne, dont l'objectif est rappelons-le de faire vieillir le stack. Nous pouvons observer l'amplitude des dégradations ainsi que l'évolution des vitesses de ces dégradations. L'évolution de ce pourcentage est tracée sur la Figure 2.22(b).



(a)



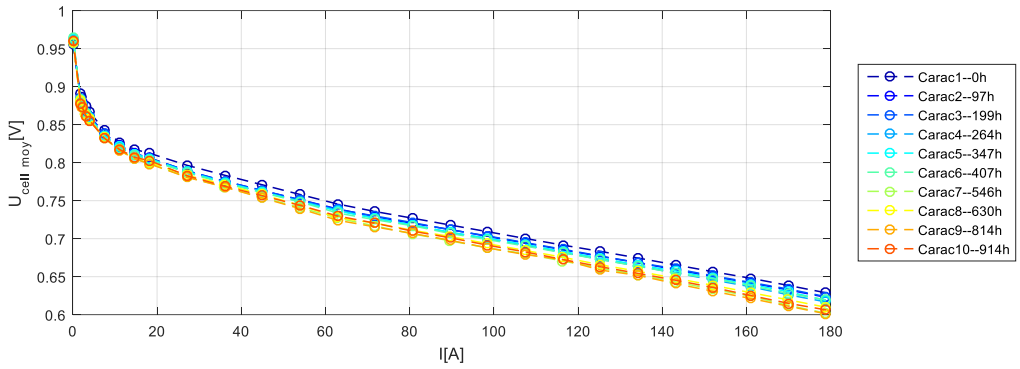
(b)

Figure 2.22. (a) Evolution des courbes de polarisation pour la 1ère campagne de vieillissement (profil complet) - de la caractérisation 1 à la caractérisation 13, (b) Evolution (relative à la caractérisation 1) de la tension pour les différentes caractérisations à 178 *A*, 98 *A*, et 14 *A*

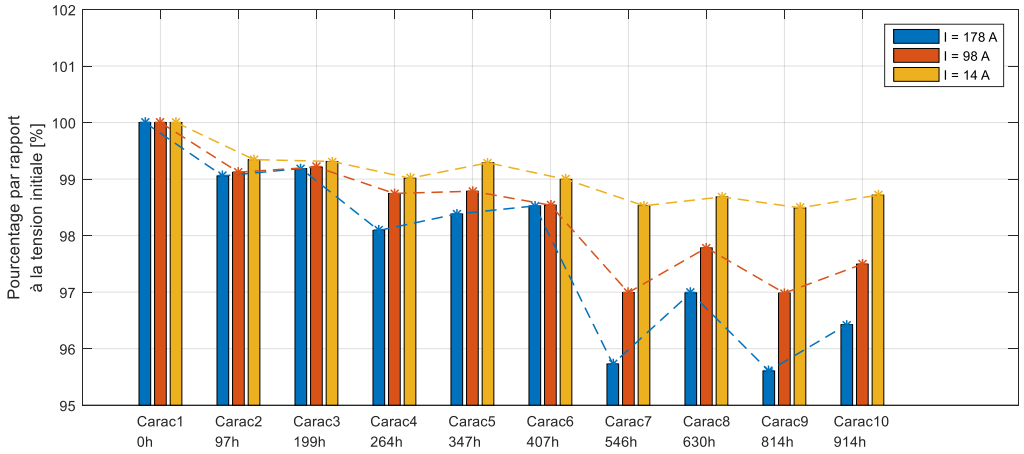
2.4.2.2 Campagne 2 (P_{min})

L'évolution des courbes de polarisation pour les caractérisations de la compagne 2 est illustrée sur la Figure 2.23(a). Pour cette campagne, 1 point singulier est à signaler. La 4ème caractérisation a en effet été impactée par un assèchement dû à un arrêt d'urgence.

Une comparaison des tensions par rapport à la tension de la première caractérisation (à 178 *A*, 98 *A*, et 14 *A*) est présentée sur la Figure 2.23(b).



(a)



(b)

Figure 2.23. (a) Evolution des courbes de polarisation pour la 2ème campagne de vieillissement (P_{min}) - de la caractérisation 1 à la caractérisation 10, (b) Evolution (relative à la caractérisation 1) de la tension pour les différentes caractérisations à 178 A, 98 A, et 14 A

2.4.2.3 Campagne 3 (P_{max})

A l'instar des deux premières campagnes, on présente les résultats d'évolution des performances de la pile ayant subi le profil P_{max}. Notons qu'il n'y a pas eu de problème particulier au niveau de cette campagne contrairement aux 2 premières.

La Figure 2.24 présente les courbes de polarisation des 8 caractérisations de la 3ème campagne, ainsi qu'une comparaison des performances pour 3 courants.

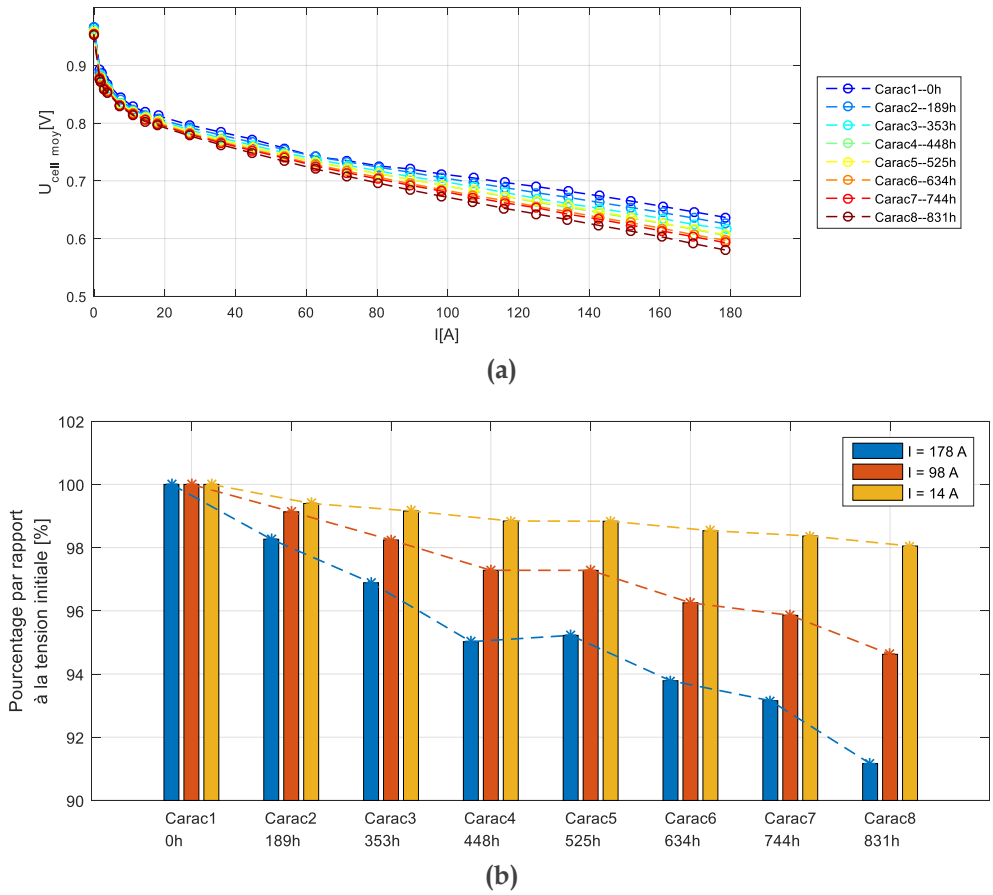


Figure 2.24. (a) Evolution des courbes de polarisation pour la 3ème campagne de vieillissement (P_{max}) - de la caractérisation 1 à la caractérisation 8, (b) Evolution (relative à la caractérisation 1) de la tension pour les différentes caractérisations à 178 A, 98 A, et 14 A

L'évolution des courbes de polarisation des 3 campagnes traduit une dégradation du stack. En effet, à un même courant, la tension correspondante diminue au cours du temps. On constate que le taux de dégradation le plus important est systématiquement celui obtenu à I_{nom}= 178 A. C'est pourquoi, dans la suite de l'étude, on choisira de calculer les taux de dégradation à ce point.

2.4.2.4 Comparaison des performances entre campagnes

Dans cette section, on s'intéressera à la comparaison des courbes de polarisation au démarrage et à la fin de chaque campagne de vieillissement afin de pouvoir comparer les taux de dégradation (Figure 2.25).

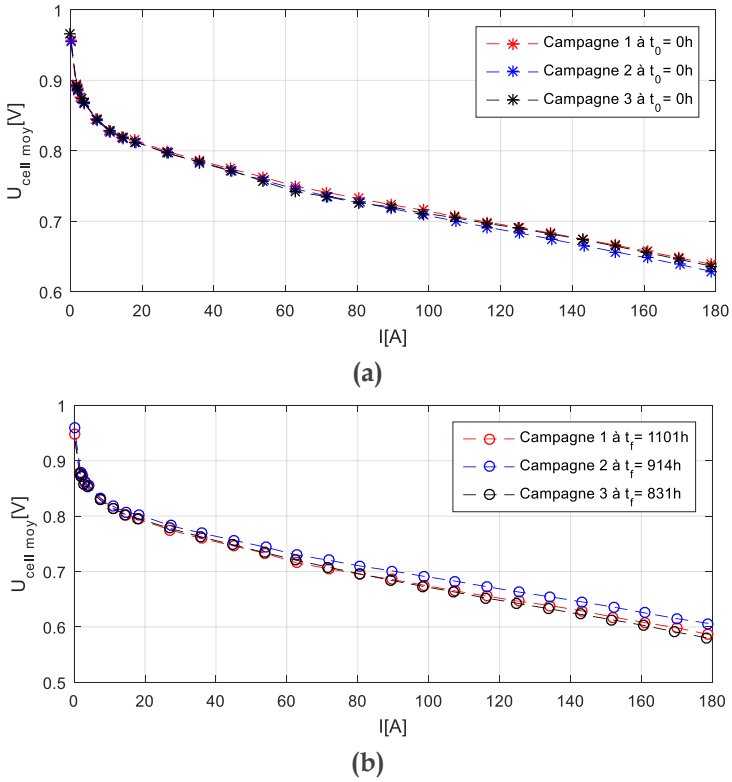


Figure 2.25. Comparaison des courbes de polarisation pour les 3 campagnes à (a) t_0 et (b) t_f

En se référant à la figure précédente, on voit clairement qu'au départ, les 3 stacks sont proches en termes de performances (témoignant d'une bonne maîtrise de l'assemblage et du rodage du stack), mais à la fin des campagnes, les performances sont différentes suite à la nature du profil subi.

Une comparaison des tensions à t_0 et t_f a été faite à I_{nom}= 178 A pour évaluer la dégradation liée à chaque campagne de vieillissement. Les résultats sont présentés sur la Figure 2.26. Nous attirons l'attention du lecteur sur le fait que les durées des campagnes ne sont pas égales.

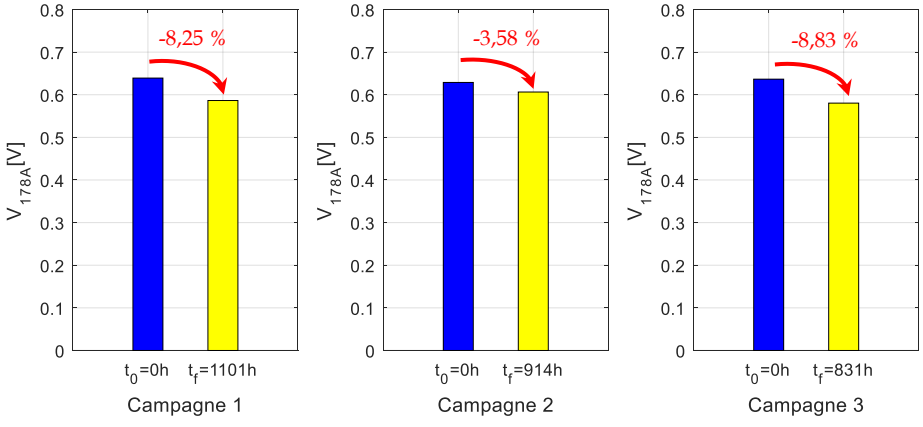


Figure 2.26. Comparaison de la tension pour I= 178 A à t_0 et t_f pour chaque campagne

Les taux de dégradation (en $\mu V/h$) à I_{nom}= 178 A sont par la suite calculés dans le Tableau 2.15. On suppose dans ce calcul que la dégradation est linéaire entre le temps initial et le temps final. Ce taux est calculé selon l'équation :

$$\frac{\left|U_{Inom}(carac_f) - U_{Inom}(carac_0)\right|}{t_f - t_0}[\mu V/h] \qquad \text{Éq 2.32}$$

Tableau 2.15. Taux de dégradation de chaque campagne de vieillissement à 178 A

Campagne	Durée de la campagne [h]	Taux de dégradation [$\mu V/h$] à I_{nom}= 178 A
Profil complet	1101	47,83
P_{min}	914	24,6
P_{max}	831	67,67

On remarque que la campagne de vieillissement à P_{max} est la campagne la plus dégradante, suivie par la campagne de vieillissement effectué avec le profil complet. La campagne P_{min} est quant à elle la moins dégradante. Ce classement des « sévérités » des campagnes est cohérent en ce qui concerne les campagnes P_{min} et P_{max}. Pour mieux comprendre la nature des dégradations constatées, il serait intéressant de pouvoir identifier plus précisément les phénomènes qui en sont à l'origine. L'utilisation de l'outil d'identification va nous permettre d'extraire de ces mesures des informations non accessibles par la seule analyse de la tension équivalente de cellule.

2.4.3 Analyses des campagnes de vieillissement *via* la modélisation de la courbe de polarisation du stack

On s'intéressera d'abord en profondeur à la campagne 1 de vieillissement (profil complet), les détails équivalents des deux autres campagnes étant décrits dans l'Annexe II. 3 et l'Annexe II. 4. Puis, une comparaison des trois campagnes est proposée afin de prendre du recul et de voir s'il est possible de tirer des renseignements généraux sur notre approche par modélisation.

2.4.3.1 Traitement fin de la campagne 1 de vieillissement (Profil complet)

Dans cette partie, on s'intéresse à la campagne 1 de vieillissement (profil complet). Parmi les 13 caractérisations effectuées pendant cette campagne 1, il est à noter que les données bruitées de la spectroscopie au niveau de la caractérisation 4 empêchent la bonne détermination de la résistance ohmique R_{ohm}, ce qui empêche donc de réaliser l'identification pour cette caractérisation (à moins de présupposer une valeur pour R_{ohm}).

2.4.3.1.1 *Présentation du modèle utilisé pour la courbe de polarisation*

Comme nous analysons la tension de la cellule moyenne équivalente du stack, le modèle quasi-statique utilisé ici est similaire à celui utilisé dans le cas de la monocellule :

$$U_{cell_moy} = E_{rev} - \frac{R.T}{\alpha.n.F}.\ln\left(\frac{I+I_n}{I_0}\right) + \frac{R.T}{\beta.n.F}.\ln\left(1-\frac{I}{I_{\lim}}\right) - \left(\frac{R_{ohm_stack}}{nb_{cell}}\right).I \qquad \text{Éq 2.33}$$

La différence réside dans le calcul de la résistance ohmique qui est obtenue en divisant la résistance ohmique du stack R_{ohm_stack} (obtenue par la spectroscopie d'impédance à haute fréquence) par le nombre de cellules en supposant que la résistance ohmique est identique pour chaque cellule.

Une cartographie des résistances ohmiques mesurées pour toutes les caractérisations de la campagne 1 est proposée sur la Figure 2.27.

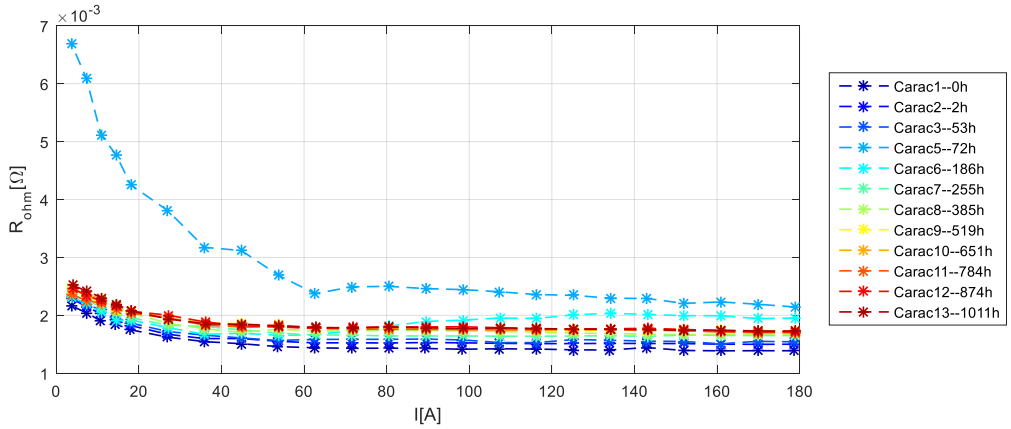
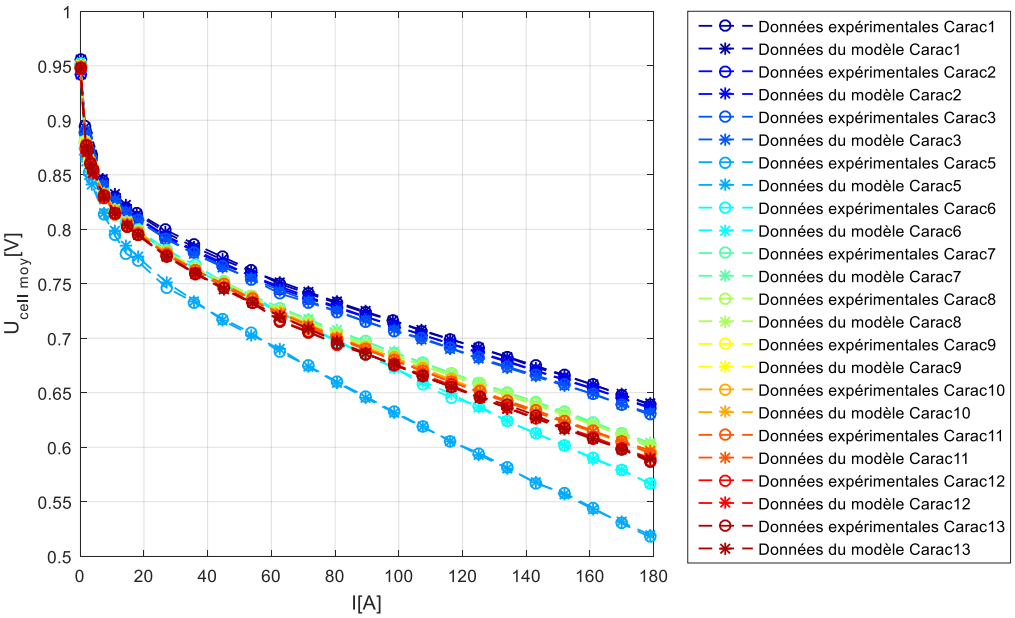


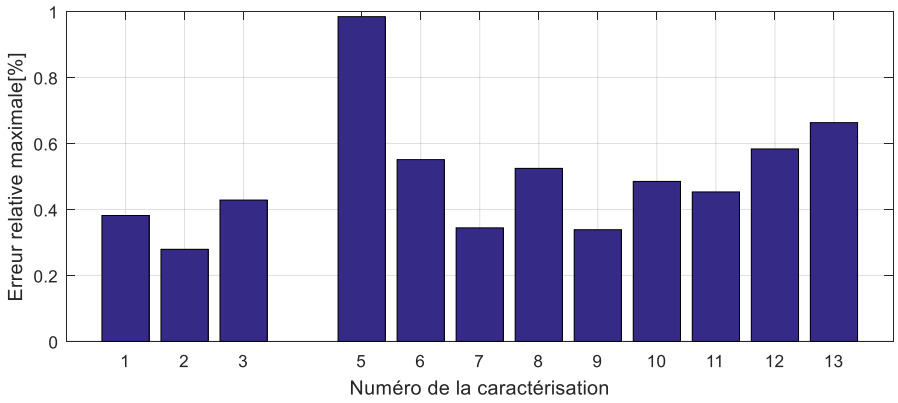
Figure 2.27. Evolution de la résistance ohmique en fonction du courant pour les différentes caractérisations la campagne 1

Les valeurs élevées de la résistance ohmique pour les caractérisations 5 et 6 sont justifiées par l'assèchement provoqué par l'inertage à chaud du stack après un arrêt d'urgence. C'est une signature connue d'un assèchement [30] [82].

La Figure 2.28(a) montre la comparaison entre l'ensemble des caractérisations de la campagne 1 et le modèle identifié. Les erreurs relatives maximales correspondantes sont données sur la Figure 2.28(b). Nous notons une très bonne concordance entre les données expérimentales et le modèle avec une erreur relative maximale constatée de moins de 1 %. La reproductibilité de ces résultats a bien sûr été éprouvée par des identifications multiples avec points de départs aléatoirement initialisés.



(a) Données expérimentales et données obtenues par le modèle

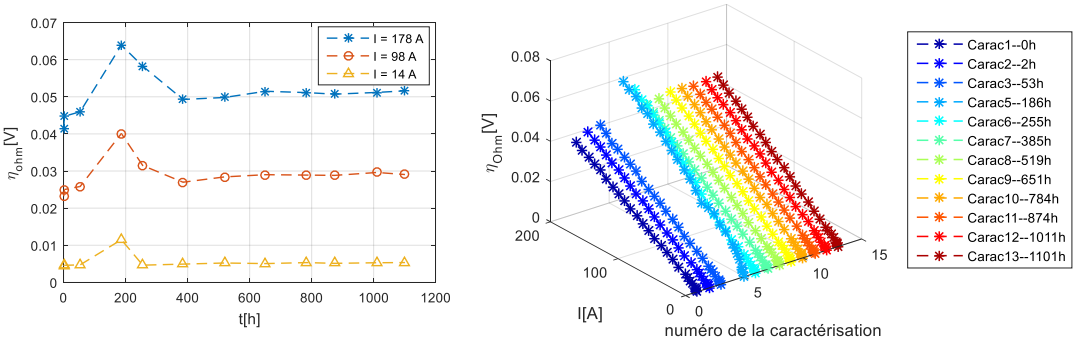


(b) Erreurs relatives maximales pour chaque caractérisation de la campagne 1

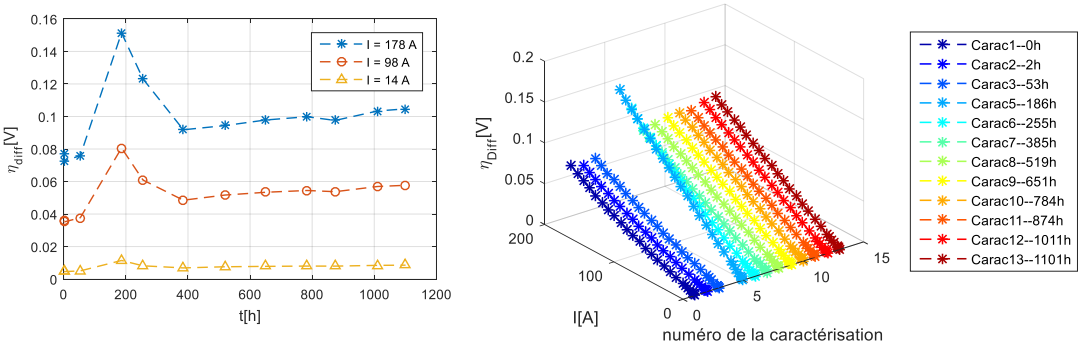
Figure 2.28. Courbes de polarisation avec leurs fittings et erreurs relatives maximales liées à chaque caractérisation de la campagne 1

2.4.3.1.2 Séparation des pertes

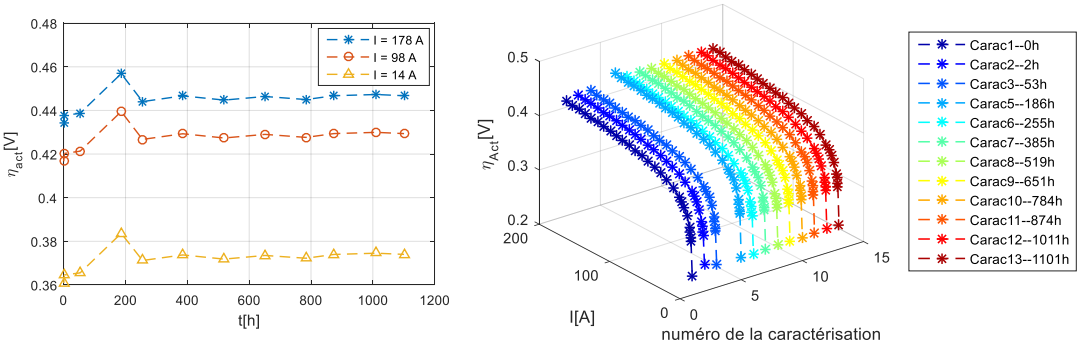
Après identification des différents paramètres du modèle quasi-statique, on aboutit à une séparation des pertes (η_{ohm}, η_{diff}, η_{act}) pour chaque caractérisation. L'ensemble des pertes de toutes les caractérisations de la campagne 1 est présenté sur la Figure 2.29. Cette figure illustre également l'évolution temporelle des pertes pour 3 courants spécifiques répartis le long de la courbe de polarisation (178 A, 98 A et 14 A). Les pertes des campagnes 2 et 3 sont tracées respectivement dans l'Annexe II. 5 et l'Annexe II. 6.



(a) Pertes ohmiques



(b) Pertes par diffusion



(c) Pertes d'activation

Figure 2.29. Evolutions des pertes pour les différentes caractérisations de la campagne 1

Comme attendu, les pertes d'activation sont très majoritaires par rapport au reste des pertes. A titre d'exemple, les pertes d'activation représentent 78,72 % des pertes totales pour la caractérisation 1 à 178 A alors que les pertes par diffusion ne représentent que 13,5 % et les pertes ohmiques que 7,77 % des pertes totales.

A l'exception des caractérisations 5 et 6 (période où le stack a été asséché), les pertes augmentent quasi-linéairement au cours du temps (particulièrement au-delà des 200 h). Il est difficile pour les premières caractérisations de distinguer la part du rodage pendant lequel le stack continue à améliorer ses performances de la part du vieillissement qui commence à les dégrader.

La plus grosse augmentation des pertes est celle des pertes par diffusion. En effet, ces pertes augmentent de 36,23 % entre les caractérisations 1 et 13 à 178 A, suivies

par les pertes ohmiques augmentant de 24,7 %. Les pertes d'activation n'augmentent que de 3 % par rapport à leur valeur initiale.

2.4.3.1.3 Analyse spécifique des conséquences de l'assèchement

Les résultats de la modélisation nous suggèrent qu'un assèchement n'affecte pas uniquement la membrane, mais aussi les phénomènes d'activation et de diffusion, illustrant une nouvelle fois le couplage existant entre tous les phénomènes. C'est une constatation déjà formulée dans [82]. Dans notre cas, on peut supposer que toutes les couches de diffusion, puis toutes les couches actives cathodiques et anodiques se sont asséchées car l'inertage est imposé des deux côtés pour toucher ensuite les membranes.

Si les couches actives s'assèchent, cela signifie que l'on fait disparaître des points triples en rompant des chemins pour les protons, donc *de facto*, on réduit la surface active opérationnelle et donc les pertes par activation augmentent.

L'analyse est plus délicate pour les phénomènes de diffusion car le fait d'avoir asséché les couches de diffusion doit favoriser la diffusion des gaz (quasiment plus d'eau piégée). Mais, cela peut aussi favoriser l'engorgement car le polymère PTFE (hydrophobe), dont on les enduit pour favoriser l'évacuation de l'eau, peut aussi avoir perdu momentanément ses propriétés en étant asséché. De plus, comme la surface active opérationnelle a diminué ponctuellement, le courant va se concentrer davantage sur ces zones opérationnelles conduisant à un engorgement de ces dernières.

Une fois la source de l'assèchement éteinte, l'engorgement favorisé par l'assèchement du PTFE permet de réhydrater plus rapidement la pile. On peut supposer aussi que l'assèchement a été plutôt uniforme et donc que la répartition des zones actives opérationnelles l'ait été aussi, ne conduisant pas à un engorgement trop localisé. Tout ceci a pu *in fine* favoriser la bonne réhydratation du stack.

Le stack ayant recouvré *a priori* une évolution progressive de ses performances après l'assèchement (même si cela a été assez long), on peut conclure que cet assèchement n'a pas généré de dégradations irréversibles mesurables. On ne peut en revanche rien dire sur une potentielle fragilisation des matériaux (comme par exemple le PTFE) lors de cette période d'assèchement, fragilisation qui pourrait générer une fin de vie accélérée.

2.4.3.1.4 *Evolution des paramètres et corrélation avec la voltammétrie*

➢ *Présentation des résultats de la voltammétrie*

Les voltammétries ont été faites dans les conditions opératoires du Tableau 2.14 pour les pressions, températures et humidités des gaz H_2/ N_2. Les voltammogrammes des caractérisations de la campagne 1 (côté diagnostack) sont affichées sur la Figure 2.30.

La mise en condition du stack pour réaliser les voltammétries est assez lourde. Ainsi, pour ne pas trop ralentir les campagnes de vieillissement, la voltammétrie a été seulement réalisée sur quelques caractérisations de la campagne.

Il n'est pas aisé d'interpréter visuellement l'évolution de ces voltammogrammes, même s'il semble bien que la surface active diminue au cours du temps (elle est calculée à partir de la partie encadrée). La partie suivante se veut quantitative.

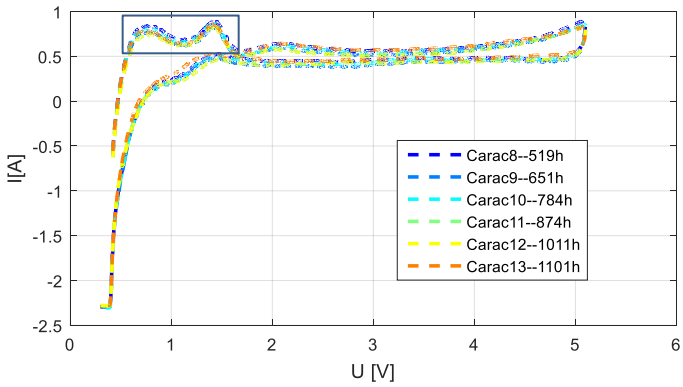


Figure 2.30. Voltammogrammes (côté diagnostack) correspondant à différentes caractérisations de la campagne 1

➢ *Comparaison des résultats de la voltammétrie avec ceux du modèle de la courbe de polarisation*

Dans cette partie, on va essayer de comparer les valeurs de la SEA et du courant de fuite obtenues par voltammétrie cyclique VC (Figure 2.30) avec les valeurs des paramètres respectivement I_0 et I_n du modèle de la courbe de polarisation. Comme pour le cas de la monocellule, l'objectif est, grâce à ces mesures additionnelles réalisées avec un protocole expérimental différent (H_2/ N_2), de s'assurer de la pertinence d'utiliser les paramètres I_0 et I_n du modèle de la courbe de polarisation dans l'analyse du vieillissement.

La Figure 2.31 montre l'évolution du paramètre I_0 (obtenu par le modèle de la courbe polarisation) et de la surface électro-active SEA (obtenue par VC - Figure 2.30) en fonction du temps.

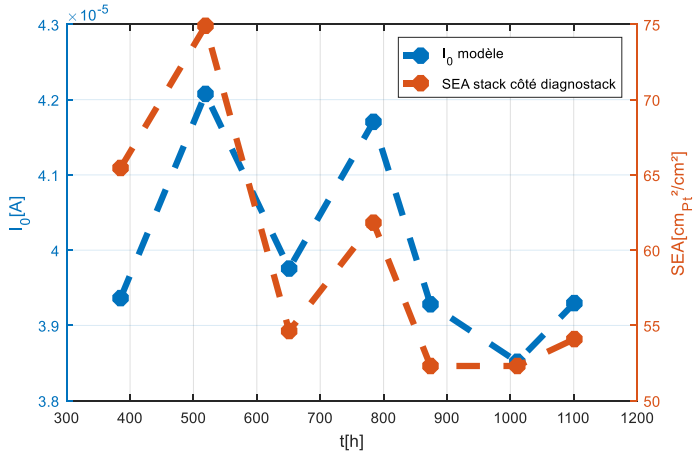


Figure 2.31. Evolution du paramètre I_0 estimé à partir du modèle de la courbe de polarisation et de la surface électro-active SEA estimée à partir de la voltammétrie cyclique en fonction du temps pour la campagne 1 de vieillissement

Globalement, ces deux paramètres diminuent au cours du temps, même s'il est nécessaire d'avoir l'ensemble des points pour affirmer cela. En effet, à cause des « oscillations », des conclusions intermédiaires peuvent s'avérer erronées. La corrélation entre les deux paramètres I_0 et SEA apparaît plutôt claire visuellement. Le coefficient de corrélation sera calculé au cours de ce chapitre.

La Figure 2.32 montre l'évolution du courant de fuite I_n obtenu par le modèle de la courbe polarisation et par la VC (Figure 2.30) en fonction du temps.

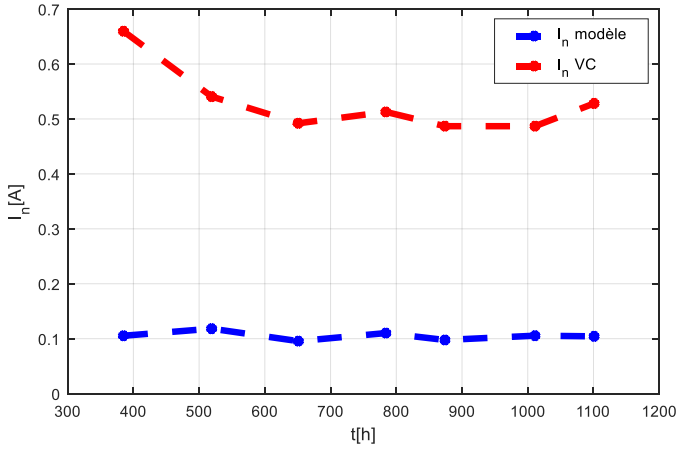


Figure 2.32. Evolution du courant de fuite estimé par le modèle de la courbe de polarisation et par la voltammétrie en fonction du temps pour la campagne 1 de vieillissement.

Globalement, on constate que le courant de fuite évolue peu au fil du temps à partir de 600 h quelle que soit la source d'estimation de sa valeur. Cette fois-ci, on observe des différences importantes entre les valeurs du paramètre I_n estimé *via* le modèle de la courbe de polarisation et de celui estimé par VC. Le modèle semble

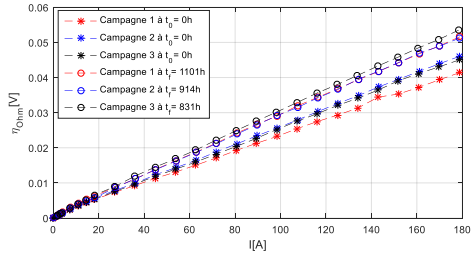
sous-estimer la valeur de ce paramètre. Des pistes d'explications sont données dans la partie suivante.

2.4.3.2 Comparaison des résultats obtenus pour les 3 campagnes de vieillissement

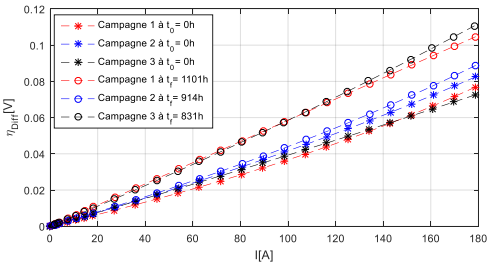
Dans la partie précédente, nous avons détaillé notre approche dans le cadre de la campagne 1 (profil complet). Nous présentons ici directement la synthèse des résultats obtenus pour les deux autres campagnes (détails dans l'Annexe II. 3, l'Annexe II. 4, l'Annexe II. 5 et l'Annexe II. 6) sous forme d'une comparaison des trois campagnes.

2.4.3.2.1 Comparaison de l'évolution des pertes

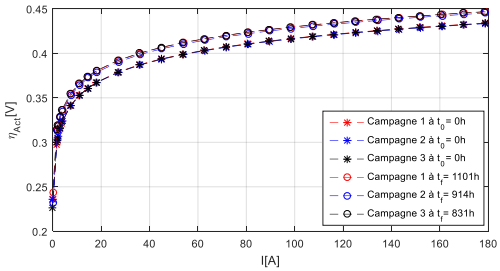
La Figure 2.33 présente la comparaison des pertes pour les 3 campagnes de vieillissement au départ de chaque campagne (à t_0) et à sa fin (à t_f).



(a) Pertes ohmiques



(b) Pertes par diffusion



(c) Pertes d'activation

Figure 2.33. Evolution des pertes entre t_0 et t_f pour les 3 campagnes de vieillissement

Les taux d'augmentation de chaque type de pertes pour chaque campagne de vieillissement sont affichés dans le Tableau 2.16.

Tableau 2.16. Taux d'augmentation des différentes pertes pour les 3 campagnes à I_{nom}

Campagne	Taux d'augmentation des pertes ($\mu V/h$) à I_{nom}= 178 A				Taux de dégradation ($\mu V/h$) à I_{nom}= 178 A
	η_{ohm}	η_{diff}	η_{act}	Somme	
Profil complet (C1)	9,29	25,29	11,50	46,08	47,83
P_{min} **(C2)**	5,69	6,94	13,04	25,67	24,6
P_{max} **(C3)**	10,2	46	15,69	71,89	67,67

Ces taux sont calculés suivant la formule de l'équation Éq 2.34 en supposant que leur évolution est linéaire en fonction du temps. Cette quasi-linéarité a été remarquée sur l'ensemble des campagnes de vieillissement. On présente sur la Figure 2.34 l'évolution des pertes des 3 campagnes à I_{nom}= 178 A.

$$\frac{\left|\eta_{à_Inom}(carac_f)-\eta_{à_Inom}(carac_0)\right|}{t_f-t_0}[\mu V/h] \qquad \text{Éq 2.34}$$

Les sommes des taux d'augmentation des pertes (Tableau 2.16) et les taux de dégradation de chaque campagne calculés précédemment dans le Tableau 2.15 sont supposés être égaux. La différence entre ces derniers est principalement justifiée par l'erreur relative (même si elle ne dépasse pas 1 %) entre la courbe de polarisation expérimentale et la courbe de polarisation identifiée par le modèle.

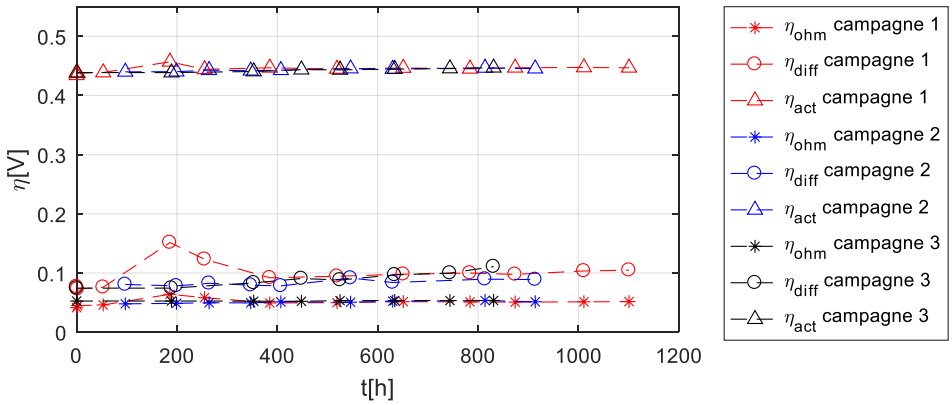


Figure 2.34. Evolution des pertes des 3 campagnes à I_{nom}= 178 A

D'après le Tableau 2.16, on constate tout d'abord que les pertes par activation ne semblent pas particulièrement sensibles au type de profil subi par la pile puisque le taux d'augmentation de ces pertes est quasi-identique pour toutes les campagnes (13,4 $\mu V/h$ en moyenne). On remarque ensuite que le taux de dégradation possédant le plus de variance est celui des pertes par diffusion. Le taux d'augmentation le plus important pour ces pertes est celui de la campagne 3. En effet, lors de la campagne 3,

le courant est maintenu à une valeur plus élevée (I_{max}= 110 A) que celle de la campagne 2 (I_{min}= 14 A), ce qui favorise les phénomènes d'engorgement ainsi l'augmentation des pertes de diffusion.

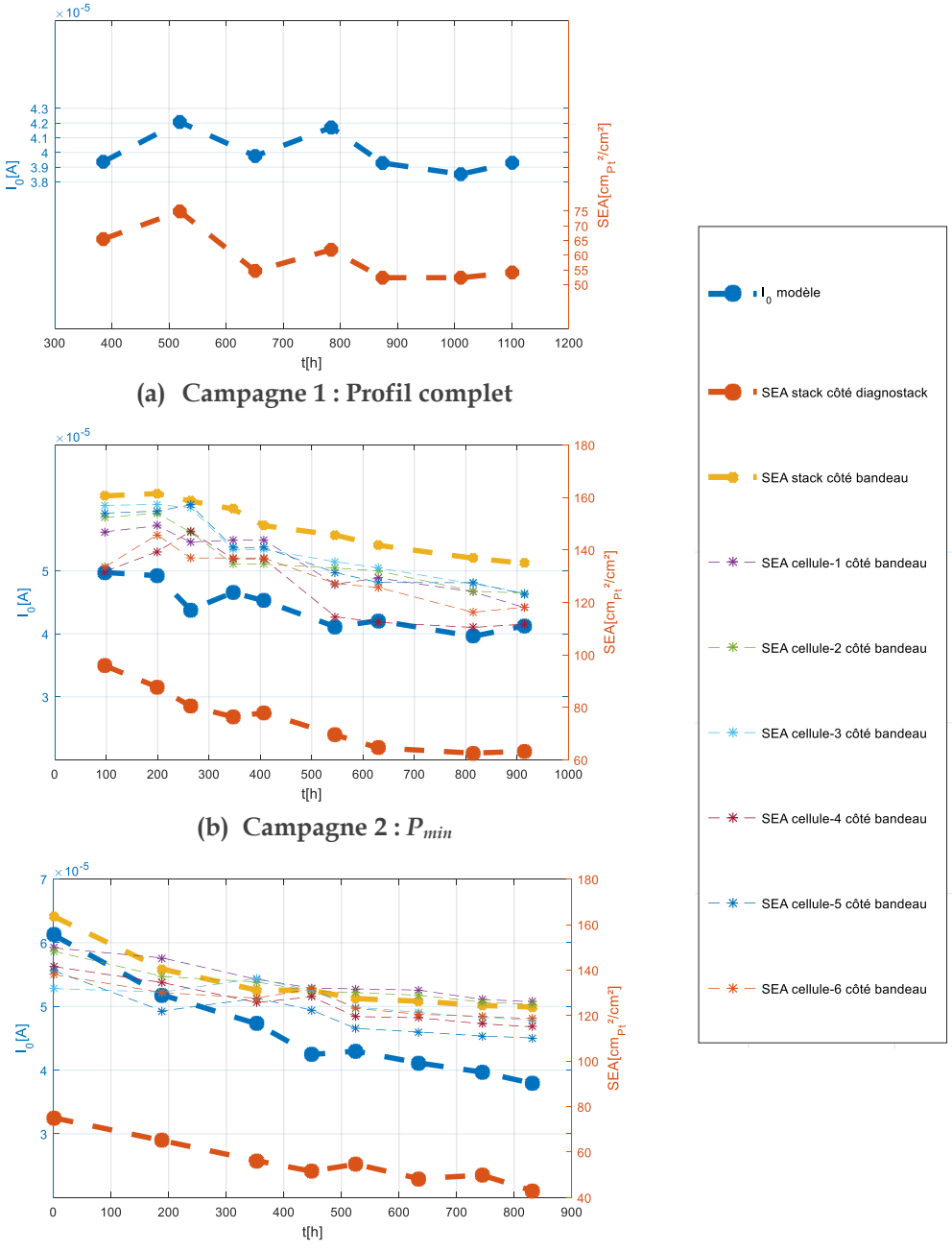
2.4.3.2.2 Evolution des paramètres I_o et I_n et corrélation avec la voltammétrie

Les voltammogrammes issus de la campagne 1 ne sont disponibles qu'à partir de la caractérisation 8 et ceux issus de la campagne 2 qu'à partir de la caractérisation 2. Pour la campagne 3, la première caractérisation par voltammétrie a été réalisée avant le début de la campagne.

La Figure 2.35 présente la comparaison des résultats obtenus pour la SEA estimée *via* la voltammétrie cyclique et le courant d'activation I_o estimé *via* la modélisation de la courbe de polarisation.

Pour la campagne 1, seule la mesure côté diagnostack a été réalisée (cf. partie 2.4.1). C'est après cette campagne que l'on a remis en question la façon dont on mesurait le courant du stack : côté diagnostack ou côté bandeau (cf. partie 2.4.1). Globalement, quelle que soit cette prise de mesure, l'évolution de la SEA est très similaire. Malgré tout, les résultats quantitatifs sont très différents. Nous n'avons pas d'explications très claires à ce jour.

Pour les campagnes 2 et 3 ont été également mesurées les voltammétries cellule par cellule côté bandeau (cf. partie 2.4.1). On constate que les résultats pour les SEA des différentes cellules sont très proches de celle du stack. On observe peu de dispersion entre les cellules (voir Figure 2.35).



(a) Campagne 1 : Profil complet

(b) Campagne 2 : P_{min}

(c) Campagne 3 : P_{max}

Figure 2.35. Evolution du paramètre I_0 issu de la modélisation de la courbe de polarisation et de la surface électro-active issue de la voltammétrie cyclique en fonction du temps pour les 3 campagnes de vieillissement

Le vieillissement de la pile doit se traduire par une diminution de la surface électro-active donc du paramètre I_0. La Figure 2.35 montre, globalement, une tendance à la décroissance de ces grandeurs, même si quelques caractérisations présentent des singularités que nous ne sommes pas en mesure d'expliquer. On peut également conclure de la même figure, qu'entre t_0 et t_f, la variation de I_0 semble aussi sensible aux dégradations que celle de la SEA.

Les évolutions de la SEA et du paramètre I_0 ont d'ailleurs une bonne corrélation. Le coefficient de corrélation R_{corr}[5] (fonction *Corrcoef* sur Matlab) est ensuite calculé pour l'ensemble des campagnes de vieillissement dans le Tableau 2.17.

Tableau 2.17. Coefficient de corrélation entre la SEA et I_0 pour les 3 campagnes

Campagne de vieillissement	Coefficient de corrélation (entre SEA côté diagnostack et I_0)	Coefficient de corrélation (entre SEA côté bandeau et I_0)
Profil complet (C1)	0,9	
P_{min} (C2)	0,93	0,88
P_{max} (C3)	0,98	0,97

Comme pour le cas de la monocellule, nous constatons que le paramètre I_0 est une bonne image de la surface électro-active. A partir des mesures de la Figure 2.35, nous pouvons tracer l'évolution de cette surface électro-active en fonction du courant d'activation I_0 (Figure 2.36).

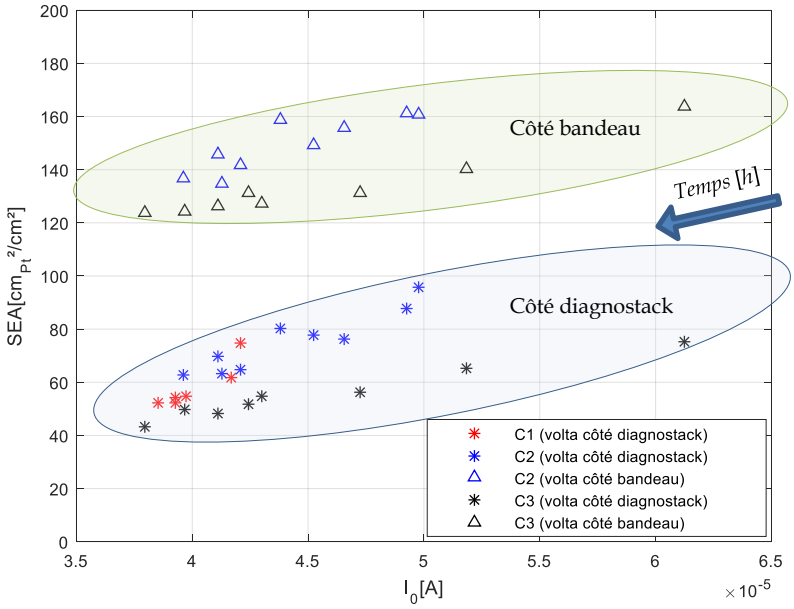


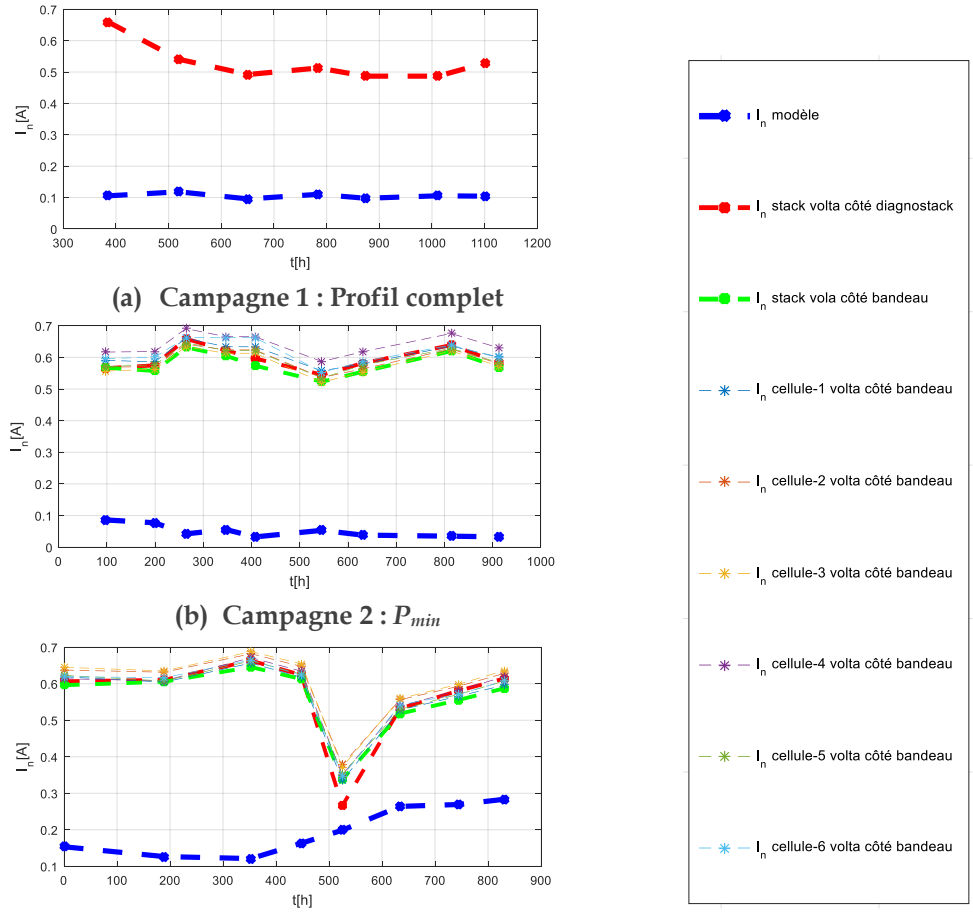
Figure 2.36. Evolution de la surface électro-active SEA en fonction de I_0 pour les trois campagnes de vieillissement

Pour l'analyse de cette Figure 2.36, rappelons tout d'abord qu'il n'y a pas eu un nombre identique de voltammétries cycliques. La 1ère campagne, notamment, comporte peu de points et une seule mesure de courant (côté diagnostack) a été effectuée

[5] Le coefficient de corrélation est un bon indicateur de la corrélation linéaire entre deux variables. Ce rapport est égal au rapport de leur covariance et du produit de leurs écarts types. Il est compris entre -1 et 1, les valeurs situées dans cet intervalle renseignent sur le degré de dépendance linéaire entre les deux variables. Plus le coefficient est proche des valeurs extrêmes -1 et 1, plus la corrélation est forte.

(cf. partie 2.4.1). Une nouvelle fois, la corrélation linéaire apparaît assez clairement entre la valeur de la SEA et celle de I_0. Malgré tout, le coefficient de linéarité ne semble pas être le même entre les différentes campagnes : les deux premières campagnes sont très proches l'une de l'autre, mais la 3ème diffère assez nettement. Il nous manque malheureusement les premiers points des 1ère et 2ème campagnes pour aller plus loin dans l'analyse. Ces commentaires sont vrais quelle que soit la façon dont a été mesuré le courant (côté diagnostack ou côté bandeau). En revanche, il y a un facteur 3 environ entre les deux manières de mesurer le courant. Nous n'avons pas d'explication claire à proposer à ce jour.

Concernant le paramètre I_n, la Figure 2.37 propose une comparaison pour les 3 campagnes de vieillissement entre la valeur obtenue par voltammétrie cyclique et celle obtenue par la modélisation. Nous pouvons constater que la variation de I_n au cours des 3 campagnes (à part la 5ème caractérisation à 448 h de la campagne 3) ne semble pas significative qu'il s'agisse du I_n issu de la voltammétrie ou du modèle. Le courant de crossover du stack n'a donc pas été impacté par le profil subi par la pile au cours de ces campagnes de vieillissement de 1000 h environ.



(a) Campagne 1 : Profil complet

(b) Campagne 2 : P_{min}

(c) Campagne 3 : P_{max}

Figure 2.37. Evolution du courant de fuite estimé par le modèle et par la voltammétrie cyclique pour les 3 campagnes de vieillissement

On observe cette fois-ci peu de différences sur la valeur de I_n estimée par voltammétrie cyclique selon l'endroit où est mesuré le courant.

Nous constatons, en revanche, des différences importantes entre les valeurs du paramètre I_n estimé *via* le modèle et le courant de fuite estimé par voltammétrie. Contrairement au cas de la monocellule, où les estimations par modèle et voltammétrie restaient dans les mêmes ordres de grandeur, le courant de fuite estimé *via* le modèle est très inférieur à celui obtenu par voltammétrie.

Plusieurs pistes sont à explorer afin d'enquêter sur cette différence, notamment, le nombre de points de la courbe de polarisation à bas courants et les différentes variations électriques et fluidiques entre la voltammétrie d'un stack, la voltammétrie d'une monocellule et la voltammétrie d'une cellule au sein d'un stack.

En allant plus loin dans nos investigations, on a essayé d'exploiter les voltammétries cycliques par cellule faites au niveau des campagnes 2 et 3 (Annexe II. 7 et Annexe II. 8) et dont les résultats sont également tracés sur la Figure 2.37.

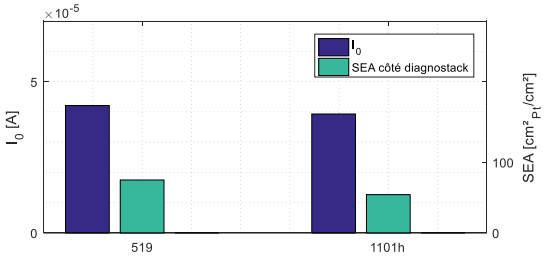
Les résultats de cette étude suggèrent que le courant de fuite estimé par la voltammétrie cyclique sur stack serait non pas l'image d'une « cellule moyenne équivalente », mais plutôt celui de la cellule ayant la fuite la moins élevée. Cette hypothèse a déjà été formulée par T. Génévé dans sa thèse [64].

Enfin, le facteur 6 entre ces deux estimations est troublant sachant que le stack comporte 6 cellules…

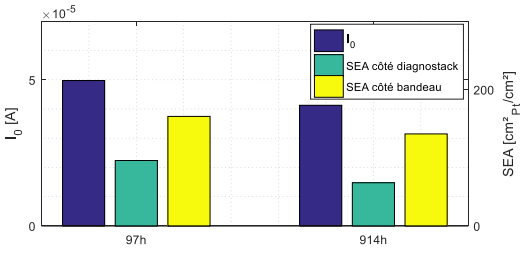
2.4.3.2.3 *Synthèse finale de la comparaison des paramètres I_o et I_n estimés par voltammétrie cyclique et par modélisation de la courbe de polarisation*

Dans cette partie, on ne pourra pas comparer les résultats de voltammétrie cyclique entre campagnes vu qu'elles n'ont pas été faites aux mêmes moments et un même nombre de fois. On exploitera donc la première et la dernière voltammétries faites sur chaque campagne pour essayer de les corréler avec l'évolution des paramètres issus du modèle de la courbe de polarisation.

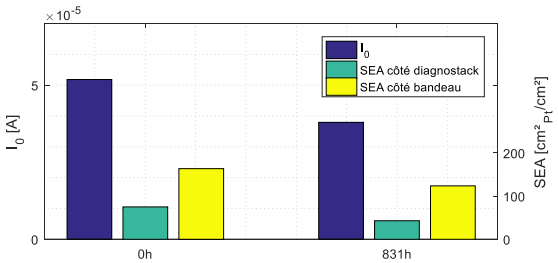
La corrélation entre le paramètre I_0 identifié par le modèle quasi-statique et la surface électro-active SEA estimée par la voltammétrie est vérifiée pour les 3 campagnes (Figure 2.38). Comme dans le cas de la monocellule, les tendances de variations de I_0 et de la SEA sont comparables : les deux grandeurs diminuent entre le début et la fin de la campagne témoignant de la dégradation de l'état de la surface électro-active des cellules du stack.



(a) Campagne 1 : Profil complet



(b) Campagne 2 : P_{min}



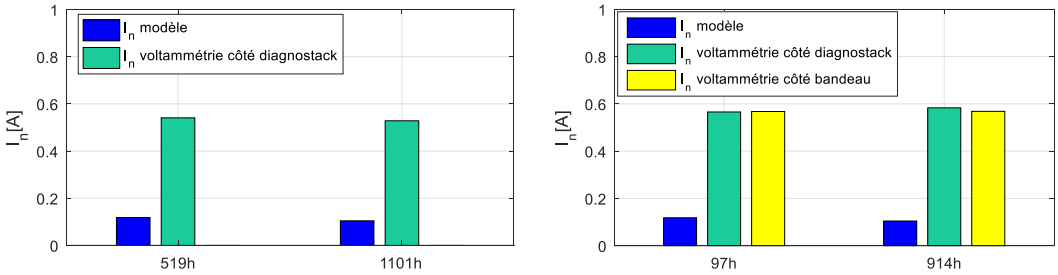
(c) Campagne 3 : P_{max}

Figure 2.38. Evolution de la SEA et de I_0 pour les 3 campagnes de vieillissement

La variation de la SEA estimée par voltammétrie côté diagnostack a une sensibilité différente de celle de la SEA côté bandeau. En effet, si l'on prend l'exemple de la

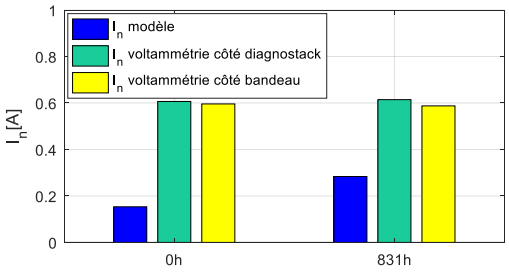
campagne 2, la SEA estimée du côté diagnostack baisse de 34 %, celle estimée du coté bandeau baisse de 16 %, et le paramètre I_0 baisse de 17 % entre les instants des caractérisations (Figure 2.38(b)).

Quant au paramètre I_n obtenu par le modèle de la courbe de polarisation, les résultats des 3 campagnes prouvent qu'il ne correspond pas au courant de fuite estimé par la voltammétrie cyclique. La Figure 2.39 montre l'évolution du courant I_n estimé par le modèle et la voltammétrie entre le début et la fin de chaque campagne.



(a) Campagne 1 : Profil complet

(b) Campagne 2 : P_{min}



(c) Campagne 3 : P_{max}

Figure 2.39. Evolution du courant de fuite I_n (estimé par le modèle de la courbe de polarisation et par voltammétrie cyclique) pour les 3 campagnes de vieillissement

Ces courbes confirment que le courant de fuite ne semble pas avoir été impacté pour la 1ère et 2ème campagnes. Pour la 3ème campagne, c'est un peu différent car les valeurs I_n estimées par voltammétrie cyclique sont les mêmes en début et fin de campagne alors que les valeurs données par le modèle sont différentes. Cela confirme encore une fois que la valeur du courant de fuite estimée par le modèle n'est pas une valeur très fiable dans le cas du stack pour l'étude menée, notamment avec un nombre de points peut-être insuffisant aux basses densités de courant.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, une démarche a été proposée pour permettre, à partir de données expérimentales, l'identification d'un modèle de courbe de polarisation d'une monocellule ou d'un stack.

Ce modèle permet de déterminer certains paramètres caractéristiques d'une pile à combustible, notamment le courant d'échange I_0 et le courant de fuite I_n. Ces valeurs obtenues par identification ont pu être corrélées avec des mesures additionnelles réalisées par voltammétrie cyclique (VC). Nous avons montré que la seule analyse des paramètres du modèle ne permettait pas une analyse suffisamment précise des performances. Grâce à la reconstruction de pertes permise par la connaissance des paramètres, nous avons pu estimer les différentes pertes mises en jeu (pertes ohmiques, pertes d'activation, et pertes par diffusion). Ces quantités peuvent alors être exploitées efficacement pour suivre l'état de santé d'une pile.

Dans un premier temps, le modèle a été appliqué à des données d'une monocellule avec 3 AME (alimentée en H_2/O_2) de caractéristiques différentes afin d'émuler des dégradations ciblées et de pouvoir les détecter à travers l'évolution des valeurs de certains paramètres du modèle.

Les AME testés ont démontré que l'approche proposée possède une bonne sensibilité aux éléments constitutifs de la pile à combustible, tels que l'épaisseur de la membrane et la charge en platine. Les résultats montrent que l'identification des courbes de polarisation, en fixant le coefficient de transfert de charge α à 0,5 et en estimant la résistance ohmique R_{ohm} par spectroscopie d'impédance, fournit des résultats intéressants et cohérents en ce qui concerne le courant d'activation I_0 (image de la quantité de platine dans l'AME) et le courant de fuite I_n (émulé par les différentes épaisseurs de membranes). Comme nous l'avons spécifié précédemment, ces paramètres identifiés ont été comparés aux mesures de la voltammétrie cyclique pour attester de la validité des résultats.

Cette démarche a ensuite été appliquée sur trois campagnes de vieillissement de 1000 h environ sur des stacks de 6 cellules alimentées en H_2/ Air. Soumis à différents profils de mission possédant des caractéristiques différentes, les piles ont été caractérisées périodiquement au cours de ces campagnes grâce aux relevés des courbes de polarisation, des multi-spectres d'impédance et des voltammogrammes.

Nous avons pu montrer que le vieillissement de la pile était corrélé avec la diminution du courant d'échange I_0 et que la valeur de ce paramètre au cours de la campagne restait cohérente avec les mesures réalisées par voltammétrie. En ce qui concerne le courant de fuite I_n, les estimations réalisées par le modèle et par la voltam-

métrie ont montrée qu'aucune variation significative de cette grandeur n'a été relevée au courant des campagnes. Les profils appliqués n'ont donc pas détérioré la membrane au point d'entraîner des augmentations du courant de fuite.

Notons également que, dans le cas des stacks, les valeurs du courant de fuite I_n identifiées par le modèle ne correspondent pas à celles mesurées par voltammétrie cyclique, même si les tendances de variations sont globalement identiques.

Plusieurs pistes restent donc à explorer pour expliquer cette différence, notamment, au niveau des protocoles de mesures de la courbe de polarisation ou la non prise en compte des variantes entre une VC sur stack, une VC sur monocellule et une VC sur une cellule au sein d'un stack.

Nous soulignons enfin la difficulté d'organiser et de traiter les données exploitables lors du suivi d'un vieillissement. Certains imprévus peuvent survenir au cours des campagnes entrainant par exemple des arrêts d'urgence, ou certaines dérives des conditions opératoires. Ces phénomènes expliquent certaines mesures singulières dans la campagne et l'absence de certaines données de caractérisations. Les protocoles de réalisations des campagnes de vieillissement sont en constante amélioration sur la plateforme expérimentale et gageons que ces phénomènes seront dans l'avenir de moins en moins fréquents.

Chapitre 3

Identification d'un modèle dynamique à partir de la SIE

Table des matières

3.1 Introduction 115
3.2 Présentation du modèle dynamique 117
3.2.1 Point de départ 117
3.2.2 Amélioration du modèle dynamique 119
3.2.3 Identification paramétrique du modèle dynamique 124
3.3 Validation du modèle sur les données d'une mono-cellule 135
3.3.1 Procédure expérimentale 135
3.3.2 Résultats et analyse 138
3.4 Application aux données de vieillissement stack 149
3.4.1 Données expérimentales de la spectroscopie 149
3.4.2 Résultats du modèle 152
3.5 Conclusion 163

3.1 Introduction

Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, l'exploitation par identification de la courbe de polarisation permet d'extraire des informations pertinentes en rapport avec l'état de santé d'une pile à combustible. Cependant, cette exploitation est uniquement basée sur le comportement statique de la pile et ne permet pas de mettre en évidence des éléments relatifs à son comportement dynamique. Ce dernier peut en effet être également porteur d'informations utiles à la détermination de son état de santé.

La sollicitation dynamique d'une pile peut être réalisée « naturellement » au cours de son fonctionnement si le profil de puissance qui lui est appliqué est lui-même dynamique. Le contenu fréquentiel de ce profil est cependant rarement assez riche pour s'assurer que toutes les dynamiques de la pile soient sollicitées. En se basant sur ces considérations, l'idée est de solliciter la pile avec des signaux ayant une grande plage de fréquences pour une large couverture dynamique de tous les phénomènes. Largement utilisée pour la caractérisation des composants électrochimiques, la spectroscopie d'impédance électrochimique SIE présente les spécifications requises en termes de couverture fréquentielle. Un choix approprié des fréquences (minimale et maximale) explorées permet de s'assurer d'une maîtrise de la gamme des dynamiques sollicitées.

Dans de nombreux travaux, l'exploitation des données de la spectroscopie est relativement maitrisée pour évaluer l'état hydrique (assèchement, engorgement) [108] [65] [66], assurer le suivi de la résistance interne [109] [110] ou détecter les fuites d'hydrogène [68] [69] de la pile. Dans le Chapitre 2, nous avons d'ailleurs utilisé les spectroscopies d'impédance électrochimique pour estimer la résistance ohmique, nécessaire pour réaliser l'identification de la courbe de polarisation. Cependant, les travaux exploitant la globalité des données de la SIE sont moins nombreux.

Dans ce chapitre, notre objectif est d'exploiter les SIE plus en profondeur et d'essayer d'en extraire des informations relatives au vieillissement et/ou à l'état de santé de la pile. Le but est de disposer d'indicateurs liés aux phénomènes dynamiques pouvant nous permettre d'enrichir les indicateurs liés aux phénomènes statiques issus de l'identification de la courbe de polarisation.

En allant plus loin, nous allons montrer dans ce chapitre que, de notre point de vue, seule l'exploitation conjointe de ces 2 types de mesures permet une caractérisation pertinente de l'état de santé de la pile. Nous proposons, et c'est une des originalités de ce travail, de coupler les informations statiques et dynamiques, pour :

- d'une part assurer une cohérence entre les 2 types de caractérisations
- d'autre part de permettre une séparation des différents phénomènes dans le domaine dynamique.

Pour arriver à cet objectif, l'exploitation des données de la spectroscopie d'impédance est réalisée, comme dans le cas de la courbe de polarisation, par identification des paramètres d'un modèle. Il est important de mettre en avant la nécessité de développer un modèle générique, robuste et précis de la pile qui prend en compte la dynamique des différents phénomènes physico-chimiques internes et leurs évolutions. Pour cela, on s'intéressera dans ce chapitre au développement d'un modèle dit « évolutif » ou « sans *a priori* », c'est-à-dire dont « la forme » ou la formulation peut varier au cours du temps. Ainsi, si des phénomènes liés à un changement de caractéristique apparaissent, la structure du modèle pourra s'adapter pour en permettre la prise en compte.

Le modèle dynamique équivalent utilisé est un modèle de type cellules R-C en série. En plus d'être sans *a priori* concernant le nombre de cellules R-C, ce modèle offre une présentation des impédances sous forme de spectres de constantes de temps (la résistance R_i de chaque cellule en fonction de sa constante de temps τ_i), ce qui présente, nous le verrons, un intérêt en terme d'analyse.

Comme nous l'avons évoqué précédemment, l'apport des travaux de cette thèse est d'intégrer, dans ce modèle, des lois permettant de distinguer les cellules R-C liées à chaque phénomène (pertes d'activation et pertes par diffusion) et d'assurer la cohérence entre les comportements quasi-statique et dynamique en basses fréquences. Pour ce faire, des lois comportementales et des données provenant du modèle quasi-statique ont été introduites dans le paramétrage du modèle dynamique pour forcer la cohérence entre les deux domaines (voir Figure 3.1).

La prise en compte de ce couplage statique-dynamique et la nécessité d'assurer une cohérence entre les 2 domaines fait apparaitre la notion d'impédance résiduelle. Cette impédance est introduite dans le modèle dynamique par ajout d'une impédance supplémentaire constituée d'un autre réseau de cellules R-C série. Une tentative d'explication des phénomènes physico-chimiques liés à cette impédance résiduelle sera effectuée dans le Chapitre 4.

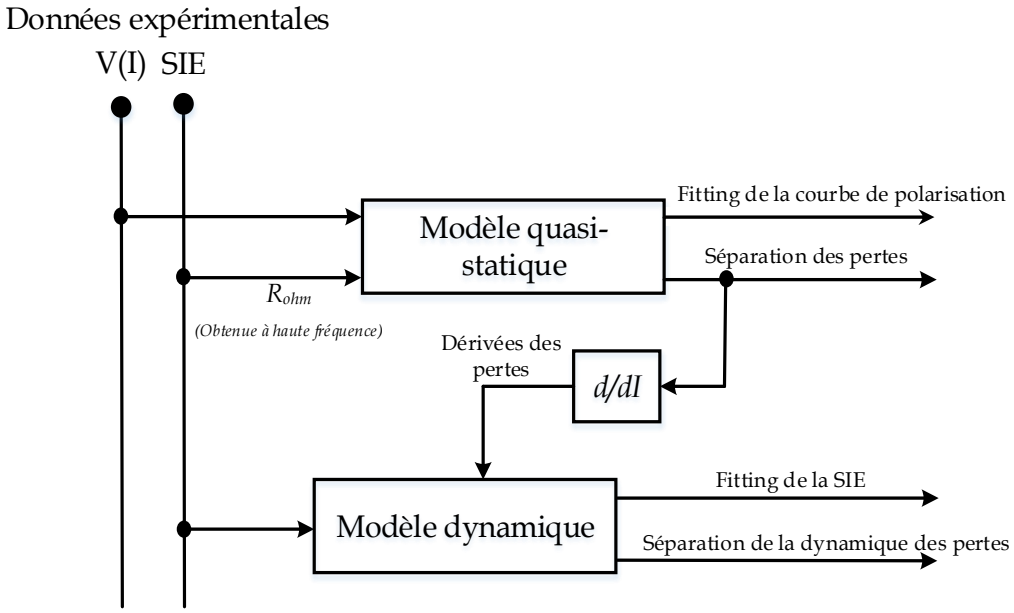


Figure 3.1. Processus global d'identification des modèles quasi-statique et dynamique

Une fois le modèle construit, l'étape suivante consiste à vérifier sa capacité à correctement représenter les données expérimentales issues de la spectroscopie. Il s'agit, comme dans la démarche menée au Chapitre 2, d'évaluer la sensibilité de la méthode à différents changements pouvant survenir au sein de la pile. Nous utiliserons la même monocellule et le même jeu de composants que ceux utilisés dans le Chapitre 2 afin de mettre en évidence l'impact de chaque modification sur les données du multi-spectre d'impédance, ainsi que sur les paramètres du modèle dynamique. L'objectif sera encore, dans cette partie, de construire des indicateurs de l'état de santé de la pile, en exploitant cette fois-ci les données dynamiques.

L'étape suivante consistera à appliquer le modèle développé sur des données issues de campagnes de vieillissement (utilisation des données des campagnes de vieillissement stack introduites dans la partie 2.4.1 du Chapitre 2). La sensibilité des indicateurs dynamiques sera ainsi confrontée à une dégradation d'un stack afin de déterminer si l'outil est adapté au suivi du vieillissement.

3.2 Présentation du modèle dynamique

3.2.1 Point de départ

Dans le domaine du Génie Electrique, les données de la spectroscopie d'impédance sont généralement analysées en cherchant à les faire correspondre à un modèle de circuit électrique équivalent. Chaque composant (ou ensemble de composants) de

ce circuit électrique est associé à une caractéristique ou à un phénomène physique de la pile [83] [108].

Dans le contexte du suivi de l'état de santé d'une pile, il s'avère que choisir un modèle dynamique à structure figée n'apporte pas la robustesse et l'adaptabilité souhaitées compte tenu de la nature et de la variabilité des données expérimentales de la SIE [64]. En effet, au cours de la vie de la pile, le comportement dynamique peut évoluer fortement. On peut constater des phénomènes liés bien sûr au vieillissement, mais également des phénomènes liés aux variations des conditions de fonctionnement de la pile. On peut par exemple citer les phénomènes d'assèchement ou de noyage pouvant survenir au cours de la mission d'une pile. Ces variations peuvent se traduire par des modifications importantes de l'impédance de la pile. La variation des paramètres du modèle ne suffit souvent pas à offrir suffisamment de degrés de liberté pour reproduire ces changements. C'est la structure même du modèle qu'il faut pouvoir modifier pour être capable de correctement reproduire ces phénomènes.

Pour pallier ce problème, le modèle que nous proposons d'utiliser est construit à partir d'un réseau de cellules R-C en série (voir Figure 3.2, où L_{elec} traduit l'inductance à haute fréquence de la PAC). Le but est de construire un circuit équivalent en distribuant des constantes de temps $\tau_i = R_i.C_i$ sur une plage $[\tau_{min} \ldots \tau_{max}]$. Le nombre de cellules de ce réseau sera fixé à une valeur relativement importante (plusieurs dizaines de cellules). C'est pour cette raison que l'on évoque le terme « sans *a priori* » pour la structure du modèle puisqu'il ne présuppose pas, lors de sa formulation, du nombre de cellules significatives que l'on utilise pour fitter les données de la SIE. Le processus d'identification aura dans ce contexte pour rôle d'identifier les principales constantes de temps en attribuant un "poids" à chaque τ_i en choisissant la valeur de la résistance R_i appropriée.

Cette approche a été utilisée dans notre laboratoire dans le cadre de la thèse de T. Génevé [64] [92] pour extraire des spectres de constantes de temps à partir de la réponse de la pile à des échelons de courant afin de diagnostiquer des problèmes d'engorgement. Elle a également été utilisée par d'autres équipes pour diagnostiquer l'inversion de polarité des cellules suite à une *starvation* d'hydrogène en utilisant la distribution des constantes de temps de relaxation (*Distribution of relaxation times DRT*) [111].

Les fondements théoriques de cette méthode ont été développés par Szekely et al. [112] [113] [114] pour une application au diagnostic des composants de l'électronique de puissance à partir de leurs réponses thermiques.

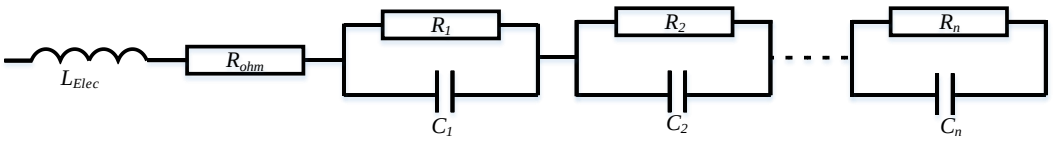


Figure 3.2. Modèle électrique équivalent basé sur des cellules RC

Une variante de la représentation du circuit électrique consiste à utiliser le spectre de constantes de temps. L'ensemble du comportement du réseau peut être décrit par un spectre discret $R(\tau)$. Cette représentation offre une lecture et exploitation plus faciles des impédances [92] [93]. Dans cette représentation, chaque cellule R-C est placée dans un plan $[R\ ;\ \tau]$ où chaque constante de temps $\tau_i = R_i.C_i$ (axe des abscisses) est associée à sa valeur de résistance R_i (axe des ordonnées), comme illustré sur la Figure 3.3.

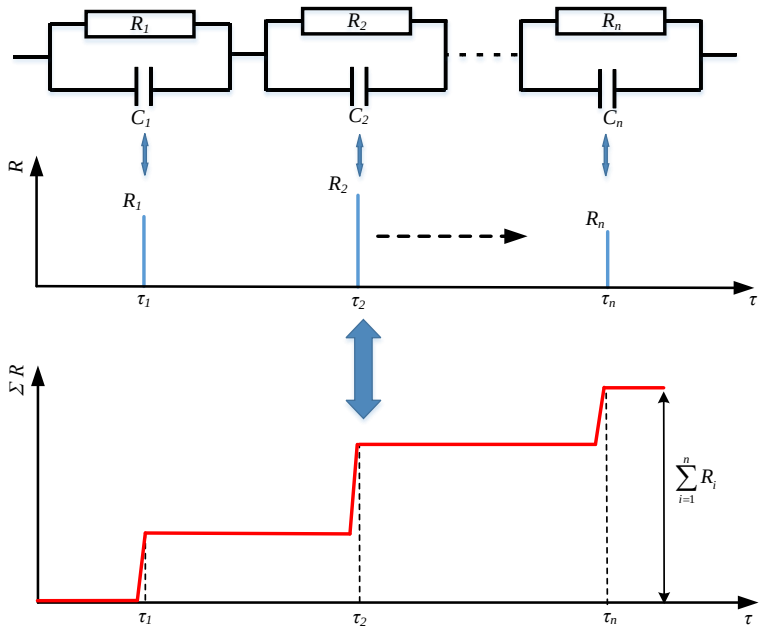


Figure 3.3. Illustration du concept du spectre des constantes de temps

3.2.2 Amélioration du modèle dynamique

3.2.2.1 Incohérence entre le comportement QS et le comportement dynamique en basses fréquences

Comme nous l'avons déjà évoqué, l'objectif de l'identification à partir de la SIE est de permettre de séparer dans le domaine dynamique les phénomènes d'activation et de diffusion. En partant du modèle R-C générique précédemment présenté, nous allons faire volontairement apparaitre différentes impédances : une impédance d'activation $Z_{act}(I)$ et une impédance de diffusion $Z_{diff}(I)$. Ces impédances dépendent de

la valeur du courant de polarisation autour duquel est réalisée la spectroscopie. Chaque impédance est composée d'un ensemble de cellules R-C série, comme le montre la Figure 3.4.

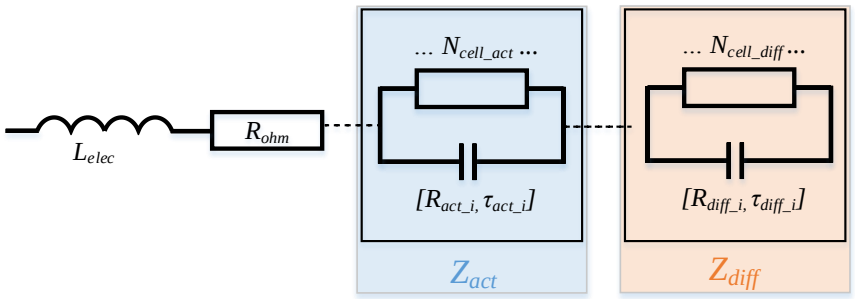


Figure 3.4. Modèle dynamique sans *a priori* permettant la séparation des cellules liées à l'activation et celles liées à la diffusion

Dans ce travail, un intérêt particulier a été porté à l'étude de la cohérence entre le comportement quasi-statique et le comportement dynamique de la pile. Il faut pour cela revenir à la définition de la courbe de polarisation. En utilisant l'expression de la tension pile et en la dérivant par rapport au courant, nous pouvons analytiquement calculer les valeurs $R_{QS}(I)$ des pentes de la courbe de polarisation :

$$R_{QS}(I) = -\frac{dU_{PAC}}{dI} = -\frac{R.T}{\alpha.n.F}.\frac{1}{I+I_n} - \frac{R.T}{\beta.n.F}.\frac{1}{I_{lim}-I} - R_{ohm}(I) = -R_{act_QS}(I) - R_{diff_QS}(I) - R_{ohm}(I) \qquad \textbf{Éq 3.1}$$

Cette expression fait apparaître deux termes distincts, $R_{QS_act}(I)$ et $R_{QS_diff}(I)$ correspondant respectivement aux contributions des pentes d'activation et de diffusion à la pente totale de la courbe de polarisation.

Expérimentalement, nous constatons que les valeurs de résistances obtenues en quasi-statique $R_{QS}(I)$ (pente de la courbe de polarisation au courant où la SIE est effectuée, donc fréquence nulle) ne correspondent pas aux valeurs des impédances obtenues pour les plus basses fréquences du spectre (fréquence faible mais non nulle). On considère ici plus spécifiquement la valeur $R_{BF}(I)$ de la résistance basse fréquence extraite du spectre. Cette valeur correspond à la valeur de l'impédance pour laquelle la partie imaginaire est nulle dans la partie basse fréquence du spectre. Les mesures expérimentales montrent que $R_{QS}(I)$ est systématiquement plus faible que $R_{BF}(I)$. Cet écart entre les pentes de la courbe de polarisation et les valeurs basses fréquences de l'impédance a été relevé dans toutes les mesures expérimentales effectuées. Un exemple illustrant cette problématique est montré sur la Figure 3.5.

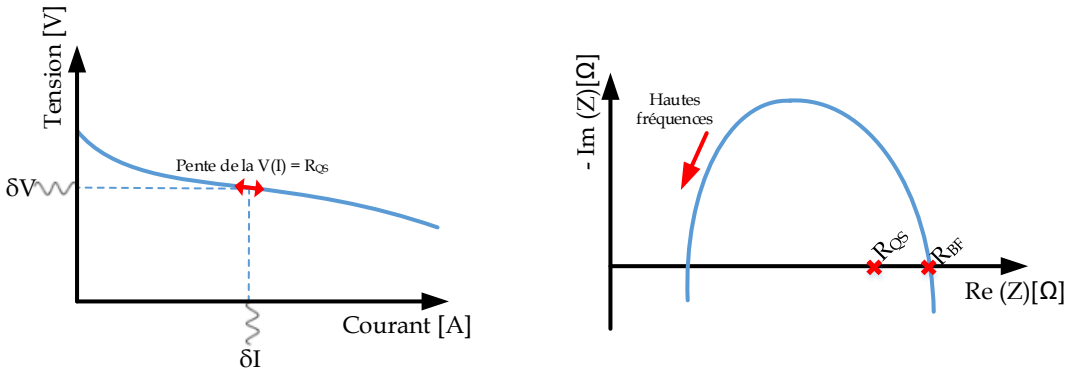


Figure 3.5. Schéma illustrant la différence entre la résistance à basse fréquence R_{BF} obtenue par la spectroscopie et la pente de la courbe quasi-statique R_{QS}

On comprend ainsi que le modèle dynamique tel qu'il est présenté sur la Figure 3.4 ne permet pas à la fois d'assurer la cohérence avec la courbe de polarisation par rapport aux valeurs des résistances d'activation et de diffusion et d'avoir un bon fitting de la SIE. Il est nécessaire de rajouter une impédance au modèle dynamique pour permettre à l'impédance d'atteindre R_{BF} tout en garantissant $R_{act_BF}(I) = R_{act_QS}(I)$ et $R_{diff_BF}(I) = R_{diff_QS}(I)$. Nous avons choisi de conserver pour ce terme la même forme d'impédance que pour les impédances de diffusion et d'activation, à savoir un ensemble de circuit R-C en série. Cette impédance est appelée impédance résiduelle et elle est notée Z_{res}.

L'équation Éq 3.2 décrit la forme de l'impédance globale considérée dans nos travaux :

$$Z_{PAC}(I) = j.L_{elec}.w + R_{ohm}(I) + Z_{act}(I) + Z_{diff}(I) + Z_{res}(I) \qquad \text{Éq 3.2}$$

Si la continuité fréquentielle des modèles dynamique et statique était assurée, la valeur de l'impédance issue de la SIE devrait, pour un courant donné et une fréquence nulle, être purement réelle et égale à la valeur de la pente de la courbe de polarisation pour ce même courant (voir Figure 3.6). Or, le protocole expérimental permettant l'obtention du spectre d'impédance ne permet pas de descendre en deçà de quelques *mHz* (~ 100 *mHz*). Il est en effet difficile d'avoir des mesures fiables et reproductibles pour ces fréquences en raison de l'instabilité du processus de pilotage de la pile.

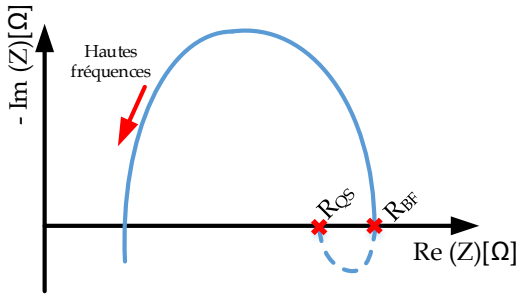


Figure 3.6. Représentation de la SIE à très basses fréquences (jusqu'à 0 *Hz*) et pente de la courbe de polarisation

Le modèle proposé n'est donc pas valable en très basses fréquences. Même si l'on peut imaginer plusieurs types d'impédance ayant ces propriétés, il n'est pas possible d'en réaliser une identification puisque nous ne possédons pas de mesures dans cet intervalle fréquentiel. Une revue des modèles prenant en compte la boucle BF ainsi que les différents phénomènes pouvant avoir lieu dans cette gamme fréquentielle est proposée par Pivac et al [84].

3.2.2.2 Introduction des lois physico-chimiques dans le modèle dynamique

Le modèle dynamique à confronter aux mesures des SIE est donc constitué de trois impédances $Z_{act}(I)$, $Z_{diff}(I)$ et $Z_{res}(I)$. Chaque impédance est composée d'un ensemble de cellules R-C série, comme le montre la Figure 3.7.

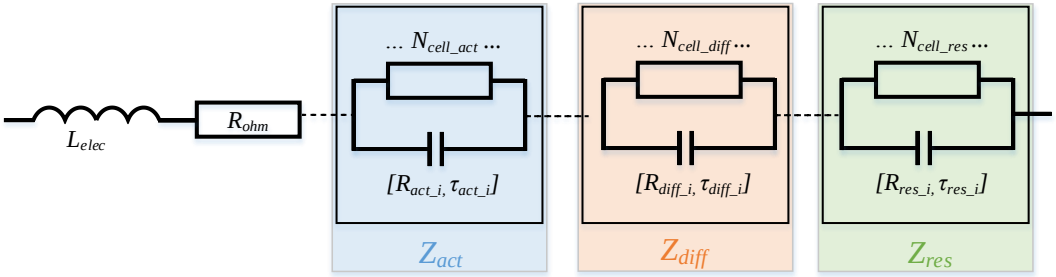


Figure 3.7. Modèle dynamique final utilisé dans le cadre de notre étude

Une première partie de l'impédance du circuit comporte un nombre N_{cell_act} de cellules d'activation, cette partie est dédiée à la modélisation des phénomènes d'activation, modélisés par l'impédance totale Z_{act}.

Cette impédance est construite à partir d'un ensemble de constantes de temps distribuées logarithmiquement sur un intervalle $\tau_{act} = [\tau_{act_min} \ldots \tau_{act_max}]$. L'expression de $R_{act_QS}(I)$ nous aide à imposer des lois de variation pour chaque cellule R-C composant l'impédance d'activation. Nous considérons en effet que les résistances des cellules RC d'activation suivent toutes la même loi que $R_{act_QS}(I)$ (Éq 2.13 du Chapitre 2). Pour les constantes de temps, nous considérons que les valeurs des capacités ne

sont pas dépendantes du courant. Les constantes de temps $\tau = R.C$ de chaque cellule suivent également les mêmes lois que les résistances. Ainsi, l'impédance d'activation Z_{act} est alors définie en utilisant l'Éq 3.3.

$$Z_{act}(I) = \sum_{k=1}^{N_{cell_act}} R_{act_k} \cdot \frac{1}{1 + j.\omega.\tau_{act_k}} = \frac{R.T}{\alpha.n.F} \sum_{k=1}^{N_{cell_act}} \frac{\theta_{act_k}}{I + I_n} \cdot \frac{1}{1 + j.\omega.\frac{\tau_{act_k}'}{I + I_n}} \qquad \textbf{Éq 3.3}$$

Où θ_{act} est le vecteur de paramètres à identifier afin de déterminer les valeurs des R_{act_i}. Ce vecteur de paramètres θ_{act} est unique pour tous les spectres d'activation, c'est-à-dire pour toutes les spectroscopies réalisées autour des différents points de polarisation. C'est un des avantages de ce modèle qui possède un seul vecteur de paramètres d'activation quel que soit le nombre de spectroscopies d'impédance. τ_{act}' est également un vecteur unique pour tous les spectres d'activation déterminant la distribution des constantes de temps liées à l'activation.

Les paramètres α= 0,5 et I_n sont ceux identifiés par l'intermédiaire du modèle quasi-statique (Chapitre 2).

De plus, pour introduire la cohérence entre la courbe de polarisation et la spectroscopie d'impédance, la résistance basse fréquence du modèle d'impédance d'activation R_{act_BF} doit correspondre à la valeur de R_{act_QS} :

$$\frac{R.T}{\alpha.n.F} \sum_{k=1}^{N_{cell_act}} \frac{\theta_{act_k}}{I + I_n} = R_{act_QS}(I) \qquad \textbf{Éq 3.4}$$

La seconde impédance Z_{diff} a un nombre N_{cell_diff} de cellules R-C. Cette impédance est dédiée à la modélisation des phénomènes de diffusion. Cette impédance est construite à partir d'un ensemble de constantes de temps $\tau_{diff} = [\tau_{diff_min} \ldots \tau_{diff_max}]$. L'expression de $R_{diff_QS}(I)$ (Éq 2.18 du Chapitre 2) est également utilisée ici pour imposer des lois de variations spécifiques à l'impédance de diffusion :

$$Z_{diff}(I) = \sum_{k=1}^{N_{cell_diff}} R_{diff_k} \cdot \frac{1}{1 + j.\omega.\tau_{diff_k}} = \frac{R.T}{\beta.n.F} \sum_{k=1}^{N_{cell_diff}} \frac{\theta_{diff_k}}{I_{\lim} - I} \cdot \frac{1}{1 + j.\omega.\frac{\tau_{diff_k}'}{I_{\lim} - I}} \qquad \textbf{Éq 3.5}$$

Où θ_{diff} est un vecteur commun entre les spectres de diffusion, il contient les paramètres à identifier afin de déterminer les valeurs des R_{diff_i}.

τ_{diff}' est un vecteur commun entre les spectres de diffusion déterminant la distribution des constantes de temps.

β et I_{lim} gardent les valeurs identifiées par l'intermédiaire du modèle quasi-statique. Dans le cas de la diffusion, la cohérence entre les courbes de polarisation et les mesures de la SIE est assurée par l'Éq 3.6 :

$$\frac{R.T}{\beta.n.F}\sum_{k=1}^{N_{cell_diff}}\frac{\theta_{diff_k}}{I_{\lim}-I}=R_{diff_QS}(I) \qquad \text{Éq 3.6}$$

Enfin, la troisième impédance Z_{res} possède N_{cell_res} cellules R-C. C'est une impédance résiduelle destinée à modéliser la partie d'impédance de la spectroscopie qui ne peut pas être incluse ni dans Z_{act}, ni dans Z_{diff}. Cette impédance est construite à partir d'un ensemble de constantes de temps τ_{res}= [τ_{res_min}…τ_{res_max}]. Contrairement aux 2 autres, cette impédance ne présuppose d'aucune loi physique particulière. **N'ayant aucun lien mathématique avec le courant de polarisation, cette dernière devra être redéfinie pour chaque courant de polarisation.**

$$Z_{res}=\sum_{k=1}^{N_{cell_res}}\frac{\theta_{res_k}}{1+j.\omega.\tau_{res_k}} \qquad \text{Éq 3.7}$$

Le modèle d'impédance final se présente alors sous la forme de cellules R-C divisées en 3 parties modélisant l'activation, la diffusion et l'impédance résiduelle. L'inductance L_{elec} est considérée comme unique pour toutes les spectroscopies d'impédance.

On comprend bien que le modèle construit est basé sur des lois d'évolution des impédances en fonction du courant, d'où la nécessité d'avoir un multi-spectre d'impédance composé de plusieurs SIE faites sur plusieurs paliers de courant afin de pouvoir distinguer les impédances liées à chaque phénomène physique.

3.2.3 Identification paramétrique du modèle dynamique

3.2.3.1 Formulation du problème d'optimisation

On rappelle que Z_{act} et Z_{diff} dépendent du courant. Ainsi, l'identification de θ_{act} et θ_{diff} implique une connaissance complète de Z_{act} et Z_{diff} pour tous les courants du multi-spectre. Les vecteurs θ_{act} et θ_{diff} font alors partie du vecteur final θ et sont uniques pour tous les courants autour desquels la spectroscopie est réalisée. En ce qui concerne l'impédance résiduelle, il est nécessaire d'avoir autant de Z_{res} que de courants du multi-spectre car aucune loi d'évolution de cette impédance n'est connue à ce stade. θ_{res} est alors un vecteur unique pour chaque courant de la SIE.

Pour prendre en compte la variation des paramètres en fonction du courant, les données expérimentales requises pour le processus d'identification sont constituées

par l'ensemble complet des spectroscopies. Le vecteur final θ_{dyn} à identifier est indiqué dans l'Éq 3.8.

$$\theta_{dyn} = [\theta_{act} \;\; \theta_{diff} \;\; \theta_{res_1} \ldots \theta_{res_N_{SIE}} \;\; L_{elec}] \qquad \textbf{Éq 3.8}$$

La valeur de R_{ohm} n'est pas incluse dans le vecteur θ, étant donné qu'elle est directement extraite de la spectroscopie correspondante à haute fréquence. L'objectif du problème d'identification est de trouver l'ensemble des paramètres minimisant la différence entre la mesure expérimentale et la réponse du modèle (erreur par rapport à la partie réelle $\varepsilon_{z_réel}$ et la partie imaginaire ε_{z_imag} de l'impédance) :

$$\min[\sum_{k=1}^{N_{SIE}}(\varepsilon_{Z_réel}{}^2(I_k)+\varepsilon_{Z_imag}{}^2(I_k))] = \min[\sum_{k=1}^{N_{SIE}}\sum_{i=1}^{N}(Z_{mod_réel_k}(\omega_i)-Z_{SIE_réel_k}(\omega_i))^2+\sum_{k=1}^{N_{SIE}}\sum_{i=1}^{N}(Z_{mod_imag_k}(\omega_i)-Z_{SIE_imag_k}(\omega_i))^2] \qquad \textbf{Éq 3.9}$$

où N_{SIE} représente le nombre de paliers pour lesquels la SIE a été faite et N le nombre de points de fréquences de la SIE.

Afin de respecter la contrainte liée à la pente de la courbe de polarisation, le critère d'optimisation prend en compte les équations Éq 3.10, Éq 3.11 et Éq 3.12.

$$\varepsilon_{act}(I_k) = \frac{R.T}{\alpha.n.F}\sum_{k=1}^{N_{cell_act}}\frac{\theta_{act_k}}{I_k+I_n} - R_{act_QS}(I_k) \qquad \textbf{Éq 3.10}$$

$$\varepsilon_{diff}(I_k) = \frac{R.T}{\beta.n.F}\sum_{k=1}^{N_{cell_diff}}\frac{\theta_{diff_k}}{I_{\lim}-I_k} - R_{diff_QS}(I_k) \qquad \textbf{Éq 3.11}$$

$$\min[J_\theta] = \min[\sum_{k=1}^{N_{SIE}}\left(\varepsilon_{Z_réel}{}^2(I_k)+\varepsilon_{Z_imag}{}^2(I_k)\right)+\sum_{k=1}^{N_{SIE}}\left(\varepsilon_{act}{}^2(I_k)+\varepsilon_{diff_k}{}^2(I_k)\right)] \qquad \textbf{Éq 3.12}$$

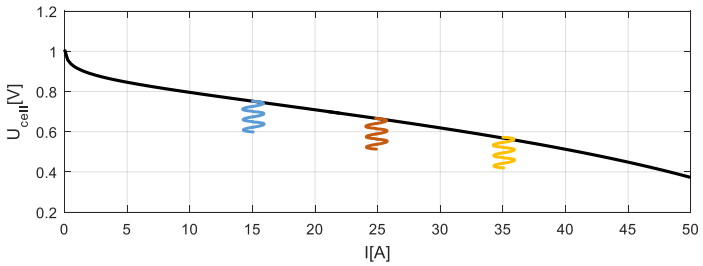
Compte tenu de la nature non-linéaire du modèle, la fonction d'optimisation (*lsqnonlin*) de Matlab est utilisée afin de minimiser la fonction 'objectif' construite autour du critère d'erreur quadratique J_θ constitué de la somme du carré des erreurs.

3.2.3.2 Approche modèle / modèle

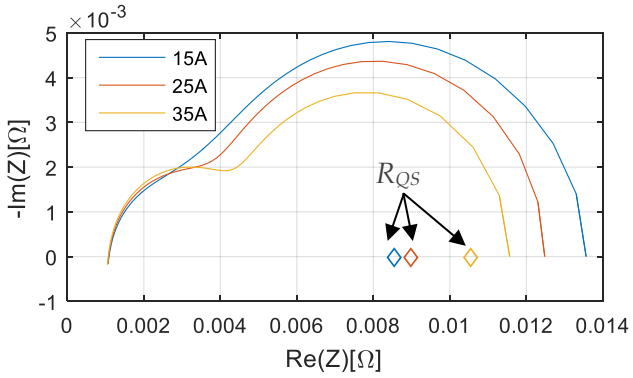
Dans cette partie, une évaluation en termes de robustesse et de reproductibilité de l'algorithme sera faite afin de s'assurer que le processus d'identification peut retrouver les bons paramètres à partir des mesures « artificielles » générées à partir du modèle lui-même. C'est en effet un cas d'étude idéal puisque l'on connait parfaitement les réponses au problème posé et que l'on n'a pas tous les problèmes de bruits de mesure.

Pour ce faire, on se basera sur la courbe de polarisation utilisée dans le Chapitre 2 pour l'étude modèle/modèle (partie 2.2.3 du Chapitre 2). On viendra, à l'aide de notre modèle, simuler 3 SIE sur 3 points de courant [15 A, 25 A et 35 A] dans une gamme de fréquences de 100 mHz à 80 kHz.

On s'assure évidemment pour ces spectroscopies, de l'existence d'un écart $\Delta R(I)$ entre R_{QS} et R_{BF} (voir Figure 3.8).



(a) Courbe quasi-statique simulée (partie 2.2.3 du Chapitre 2).



(b) Multi-spectre simulé sur 3 courants

Figure 3.8. Courbe quasi-statique et multi-spectre simulés pour 3 courants (15 A, 25 A et 35 A)

Le modèle utilisé pour la génération des mesures artificielles du multi-spectre (voir Figure 3.9) est composé de 2 cellules R-C d'activation, de 2 cellules pour la diffusion et 1 cellule pour l'impédance résiduelle.

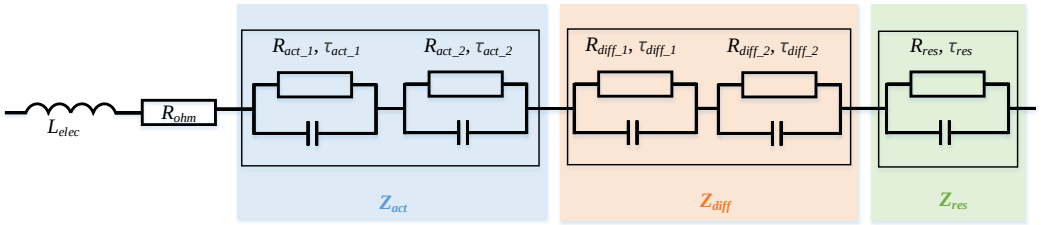


Figure 3.9. Modèle avec lequel nous avons généré les données « artificielles »

Ce modèle est composé :

- d'une impédance d'activation $Z_{act}(I)$:

$$Z_{act}(I) = \sum_{k=1}^{2} R_{act_k} \cdot \frac{1}{1 + j.\omega.\tau_{act_k}} = \frac{R.T}{\alpha.n.F} \cdot \frac{\theta_{act_1}/I}{1 + j.w.\tau_{act_1}'/I} + \frac{R.T}{\alpha.n.F} \cdot \frac{\theta_{act_2}/I}{1 + j.w.\tau_{act_2}'/I} \qquad \textbf{Éq 3.13}$$

Avec :

$\theta_{act_1} = 0{,}6$ $\theta_{act_2} = 0{,}4$ $\tau_{act_1}' = 4{,}64 .10^{-4}$ $\tau_{act_2}' = 1 .10^{-2}$

- d'une impédance de diffusion $Z_{diff}(I)$:

$$Z_{diff}(I) = \sum_{k=1}^{2} R_{diff_k} \cdot \frac{1}{1 + j.\omega.\tau_{diff_k}} = \frac{R.T}{\alpha.n.F} \cdot \frac{\theta_{diff_1}/(I_{lim} - I)}{1 + j.w.\tau_{diff_1}'/(I_{lim} - I)} + \frac{R.T}{\alpha.n.F} \cdot \frac{\theta_{diff_2}/(I_{lim} - I)}{1 + j.w\tau_{diff_2}'/(I_{lim} - I)} \qquad \textbf{Éq 3.14}$$

avec

$\theta_{diff_1} = 0{,}67$ $\theta_{diff_2} = 0{,}33$ $\tau_{diff_1}' = 1 .10^{-2}$ $\tau_{diff_2}' = 4{,}64 .10^{-4}$

- et d'une impédance résiduelle $Z_{res}(I)$:

$$Z_{diff}(I) = \frac{\theta_{res}(I)}{1 + j.w.\tau_{res}(I)} \qquad \textbf{Éq 3.15}$$

avec

$\theta_{res}(I = 15A) = 5 .10^{-3}$ $\theta_{res}(I = 25A) = 3{,}5 .10^{-3}$ $\theta_{res}(I = 35A) = 1 .10^{-3}$

$\tau_{res}(I = 15A) = 2{,}15 .10^{-4}$ $\tau_{res}(I = 25A) = 2{,}15 .10^{-4}$ $\tau_{res}(I = 35A) = 4{,}64 .10^{-4}$

R_{ohm} et L_{elec} sont considérées fixes (R_{ohm}= 1 *mΩ et* L_{elec}= 1 .10^{-8} *H)* et invariants en fonction du courant, l'objectif étant d'étudier la reproductibilité des valeurs des paramètres représentant l'activation, la diffusion et l'impédance résiduelle.

A partir des équations Éq 3.13, Éq 3.14 et Éq 3.15 et des valeurs associées au paramètres des couples (θ_{act_i}, τ_{act_i}'), (θ_{diff_i}, τ_{diff_i}') et (θ_{res} (I), τ_{res} (I)), on calcule les valeurs des paramètres utilisés dans le paramétrage du modèle dans le Tableau 3.1.

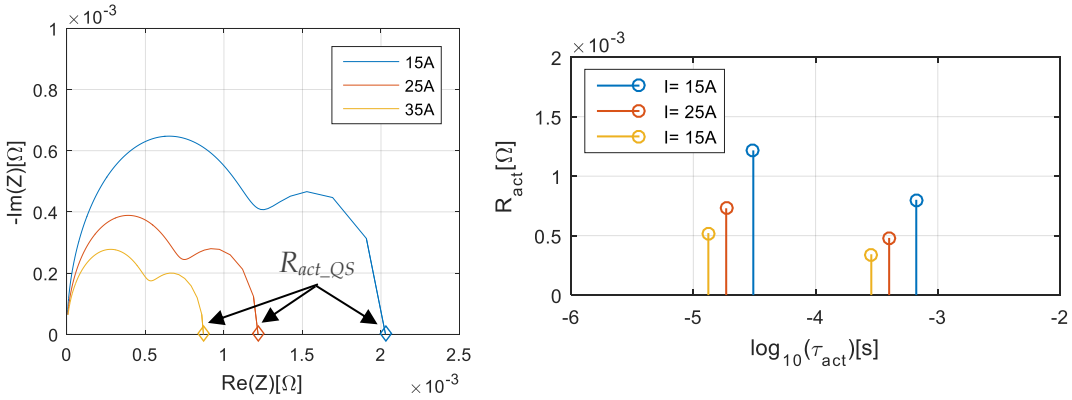
Notons que les valeurs des paramètres θ_{act_i} et θ_{diff_i} sont choisies de telle façon que $R_{act_BF} = R_{act_QS}$ et $R_{diff_BF} = R_{diff_QS}$.

Tableau 3.1. Valeurs des composants du modèle utilisé pour générer les données artificielles.

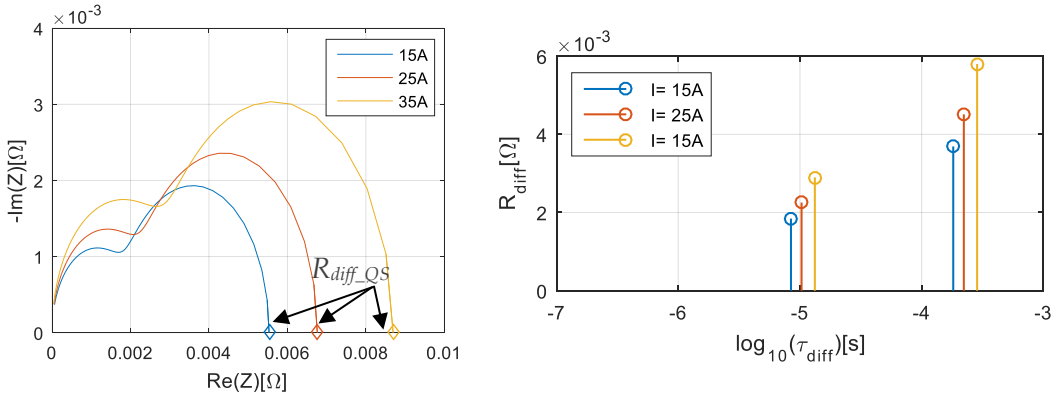
Courant de SIE	Cellules modélisant l'impédance de l'activation					Cellules modélisant l'impédance de la diffusion					Cellules modélisant l'impédance résiduelle	
	Cell 1		Cell 2		R_{act_QS} [mΩ]	Cell 1		Cell 2		R_{diff_QS} [mΩ]	Cell 1	
	R_{act_1} [mΩ]	τ_{act_1} [ms]	R_{act_2} [mΩ]	τ_{act_2} [ms]		R_{diff_1} [mΩ]	τ_{diff_1} [ms]	R_{diff_2} [mΩ]	τ_{diff_2} [ms]		R_{res} [mΩ]	τ_{res} [ms]
15 *A*	1,21	0,03	0,81	0,67	2,02	3,69	1,18	1,84	0,008	5,53	5	0,215
25 *A*	0,73	0,018	0,49	0,4	1,22	4,5	0,22	2,26	0,01	6,76	3,5	0,2
35 *A*	0,52	0,013	0,35	0,28	0,87	5,8	0,28	2,89	0,013	8,69	1	0,46

Les valeurs du Tableau 3.1 permettent d'avoir un multi-spectre d'impédance (composé de 3 SIE à 15 A, 25 A et 35 A) contenant :

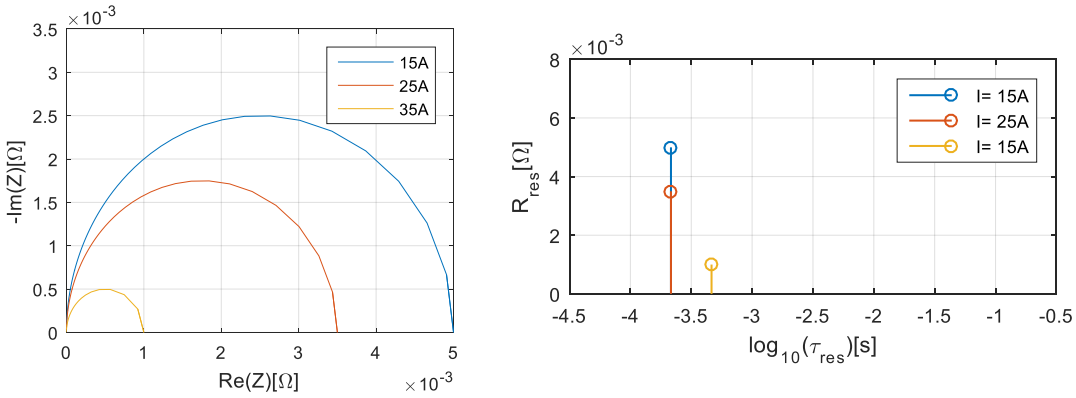
- une impédance liée à l'activation qui évolue en $1/I$ (les résistances et les constantes de temps évoluent en $1/I$) et dont la résistance à basse fréquence R_{act_BF} est égale à R_{act_QS} (Figure 3.10(a))
- une impédance liée à la diffusion qui évolue en $1/(I\text{-}I_{lim})$, et dont la résistance à fréquence nulle R_{diff_BF} est égale à R_{diff_QS} (Figure 3.10(b))
- et une impédance résiduelle (Figure 3.10(c)) permettant de garantir que $R_{QS}(I) < R_{BF}(I)$. Comme nous l'avons déjà évoqué, nous n'avons à ce stade aucune loi d'évolution spécifique de cette impédance par rapport au courant. Pour paramétrer cette partie, on choisit une impédance dont l'évolution en fonction du courant est inspirée par les écarts expérimentaux entre les R_{QS} et les R_{BF}.



(a) Activation



(b) Diffusion



(c) Résidu

Figure 3.10. Evolution des spectres liés à l'activation, à la diffusion et au résidu pour les données « artificielles » générées

Une fois ces données générées, nous les utilisons comme « mesures » pour nourrir notre processus d'identification. Nous voulons nous assurer que notre méthode est :

- robuste aux variations aléatoires du vecteur initial de paramètres à optimiser
- robuste au changement du nombre de constantes de temps du modèle d'identification donc indirectement à leurs localisations.

Tout d'abord, on étudie la reproductibilité de l'algorithme d'identification en utilisant pour son paramétrage le même nombre et la même valeur des constantes de temps que ceux ayant servi lors de la génération des données.

Afin de s'assurer de la bonne reproductibilité de l'identification, on effectue 20 lancers différents, à partir de points aléatoirement initialisés dans l'espace de variations des paramètres. On constate que pour chaque lancer, l'algorithme converge vers une solution satisfaisante. Un exemple des résultats du fitting est donné sur la Figure 3.11.

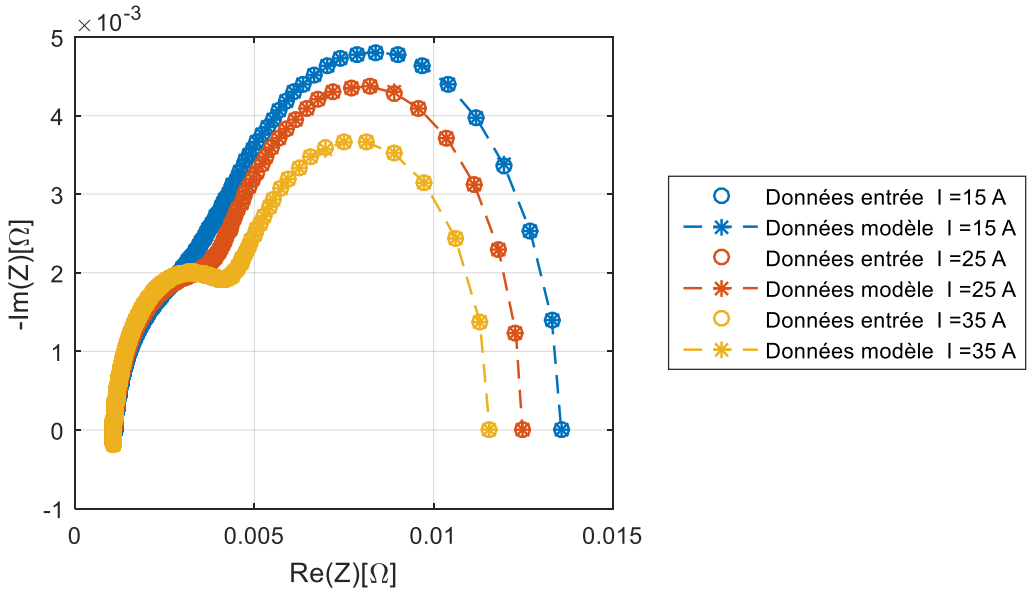
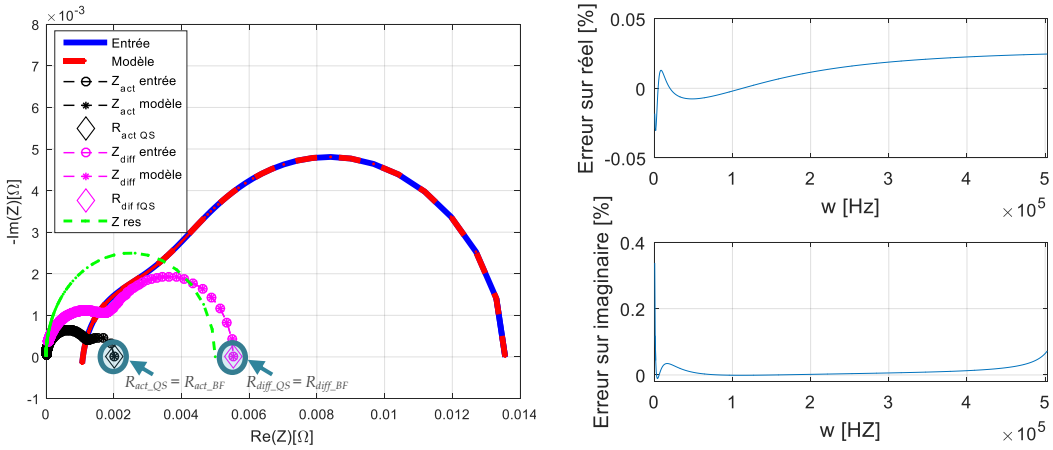


Figure 3.11. Superposition des données simulées avec les données obtenues *via* le modèle

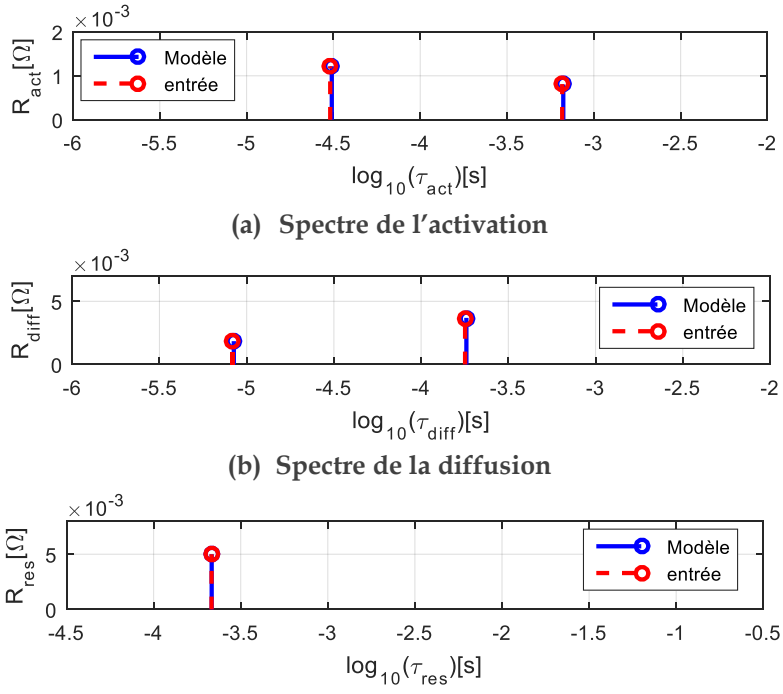
Un bon fitting des 3 SIE simulées a été obtenu. En effet, les erreurs relatives ne dépassent pas 0,03 % par rapport à la partie réelle et 0,4 % par rapport à la partie imaginaire en valeur absolue pour toutes les spectroscopies. La Figure 3.12 montre un exemple détaillé du fitting à I= 15 A avec les erreurs relatives associées sur les réels et sur les imaginaires.



(a) Entrée *vs* modèle (b) Erreur relative

Figure 3.12. (a) Données simulées (bleu), données du modèle (rouge), impédances liées à l'activation (noir), à la diffusion (rose), au résidu (vert) et pentes obtenues *via* la modélisation de la courbe de polarisation à 15 *A*. (b) Erreur relative sur réel et sur imaginaire.

En détaillant les spectres de constantes de temps des phénomènes impliqués, la Figure 3.13 montre un exemple de résultats obtenus en superposant les données artificielles (données d'entrée) avec les données identifiées par le modèle.



(a) Spectre de l'activation

(b) Spectre de la diffusion

(c) Spectre du résidu

Figure 3.13. Comparaison des spectres de constantes de temps de l'activation, de la diffusion et du résidu entre les données artificielles (données d'entrée) et les données obtenues par le modèle à *I*= 15 *A*.

Nous regardons également la dispersion des paramètres obtenus pour tous les lancers aléatoires (20 lancers). Sur la Figure 3.14, on regarde l'emplacement des solutions trouvées par l'algorithme par rapport aux valeurs des paramètres des données artificielles.

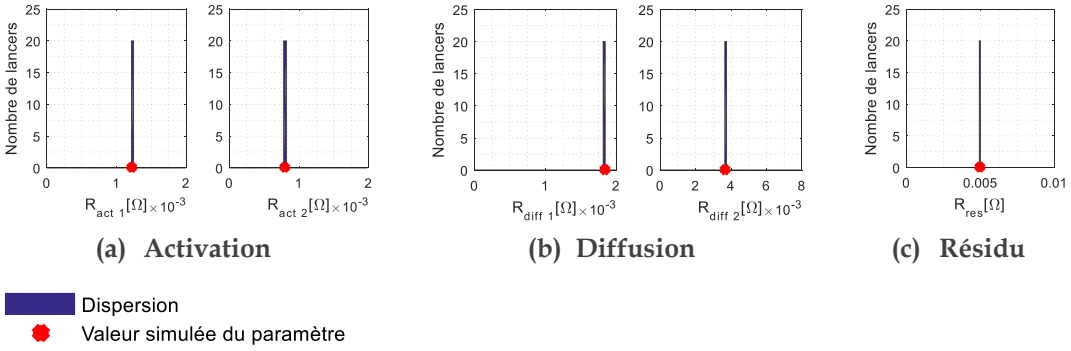


Figure 3.14. Etude de la dispersion des paramètres identifiés à 15 *A* pour 20 lancers aléatoires

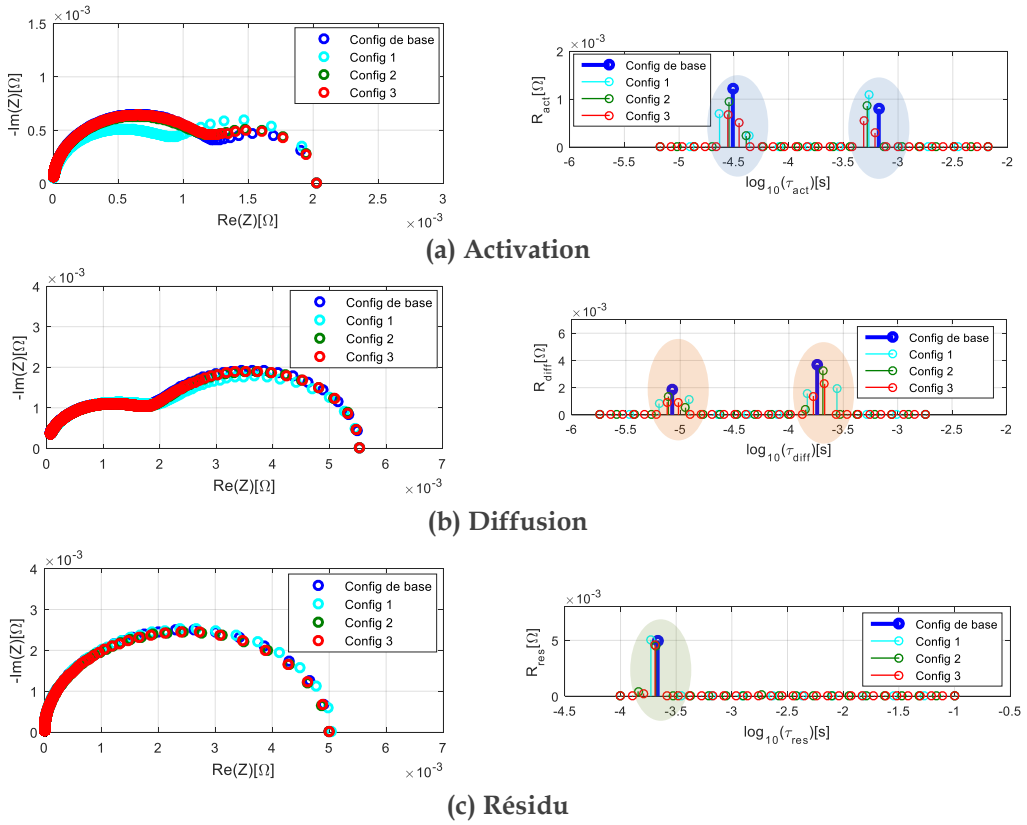
Nous constatons que les 20 solutions obtenues sont identiques et égales aux valeurs des paramètres utilisés pour générer les données de référence. **Ce constat nous permet de valider la fiabilité et la reproductibilité de l'algorithme quand on utilise la même configuration des cellules R-C que celle des données de référence.**

Dans un temps second, on fait varier, lors du paramétrage de l'algorithme d'identification, le nombre de constantes de temps du modèle. Ainsi, les constantes de temps du modèle sont logarithmiquement réparties sur un intervalle. Leur localisation est donc imposée par cette répartition. Les valeurs de constantes de temps résultant de ce placement seront donc différentes de celles utilisées lors de la génération des mesures artificielles. Les données utilisées pour générer les mesures artificielles ne changent pas. Dans cette étude, on s'intéressera à 3 configurations (concernant le nombre de constantes de temps) différentes (configuration 1, 2 et 3) en plus de la configuration utilisée pour générer les données artificielles de référence (voir Tableau 3.2).

Tableau 3.2. Les différentes configurations de cellules R-C étudiées

Numéro de la configuration	**Nombre de cellules placées** N_{cell_act}/ N_{cell_diff}/ N_{cell_res}	**Nombre de paramètres à identifier (3 spectroscopies)** N_{cell_act}+ N_{cell_diff}+ (N_{SIE}×N_{cell_res})
Configuration de base	2/ 2/1	2 + 2 + (1×3)= 7
Configuration 1	12/ 12/ 12	12 + 12 + (12×3)= 60
Configuration 2	20/ 20/ 20	20 + 20 + (20×3)= 100
Configuration 3	30/ 30/ 30	30 + 30 + (30×3)= 150

Comme nous pouvons le voir dans le Tableau 3.2, le nombre total de paramètres du problème d'identification atteint rapidement des valeurs importantes. Comme nous travaillons sur 3 spectroscopies différentes (15, 25, 35 A), le nombre de paramètres associés à l'impédance résiduelle, différente pour chaque courant, est multiplié par le nombre de spectroscopies. Les résultats de la comparaison des 4 configurations sont affichés sur la Figure 3.15 et la Figure 3.16



(a) Activation

(b) Diffusion

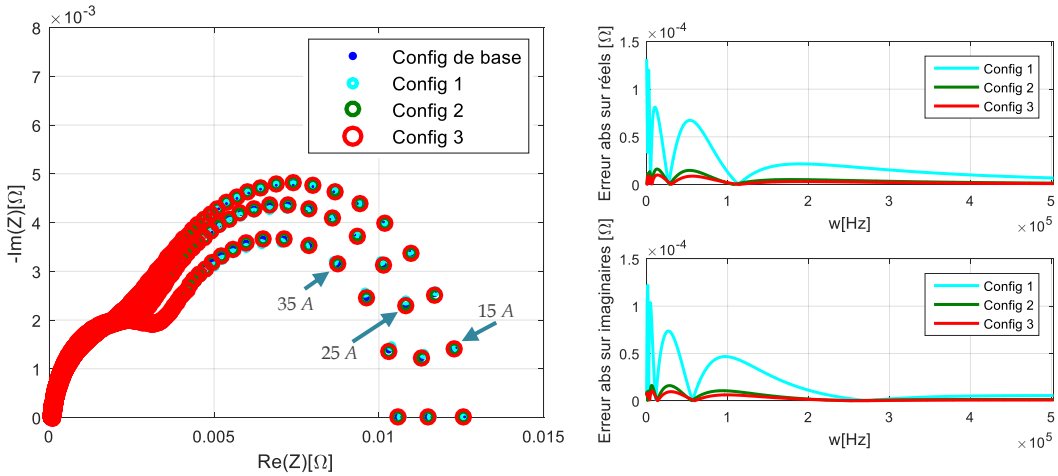
(c) Résidu

Figure 3.15. Evolution des spectres liés à l'activation, la diffusion et au résidu pour différentes configurations à 15 *A*

En ce qui concerne les diagrammes de Nyquist d'activation, de diffusion et de résidu de toutes les configurations, on voit bien que plus on augmente le nombre de cellules, plus on se rapproche des données de la configuration de base.

D'après la Figure 3.15, on voit également que malgré les différences en termes de nombre de cellules, les constantes de temps significatives des 3 phénomènes physiques se situent toujours dans les mêmes zones fréquentielles.

Quant aux spectres globaux, ils se superposent plutôt très bien. La Figure 3.16(a) présente la superposition des multi-spectres globaux des 3 configurations avec les données de base. On présente sur la Figure 3.16(b) l'erreur absolue sur la valeur des réels et des imaginaires entre les données obtenues par les 3 configurations et les données de la configuration de base à I= 15 A.



(a) Superposition des multi-spectres globaux **(b) Erreur absolue pour I= 15 A**

Figure 3.16. (a) Multi-spectres globaux de toutes les configurations et (b) erreur absolue sur la valeur des réels et des imaginaires entre les données obtenues par les 3 configurations et les données de la configuration de base à I= 15 A.

De la Figure 3.16, on déduit que plus on augmente le nombre de cellules du modèle, meilleure est la qualité du fitting. Ce constat est attesté par le calcul de l'erreur relative. Globalement, on conclut qu'à partir d'un certain nombre de cellules, on arrive à bien fitter les données de la SIE, et que rajouter des cellules supplémentaires complexifie la résolution du problème sans en améliorer la précision. En plus de ce constat, les constantes de temps significatives identifiées par le modèle se situent toujours dans la même zone fréquentielle que les constantes de temps du modèle de génération.

Dans le reste de l'étude, les nombres de cellules et les intervalles des constantes de temps attribués à la description des différentes impédances seront fixés pour l'ensemble des analyses correspondant à l'étude d'un même composant (la plus adaptée aux zones fréquentielles significatives et à la complexité des données expérimentales).

3.3 Validation du modèle sur les données d'une monocellule

3.3.1 Procédure expérimentale

Afin de valider l'approche dynamique précédemment présentée, nous proposons d'exploiter les données issues des essais sur les monocellules. En effet, en plus des courbes de polarisation, des SIE ont été réalisées pour plusieurs paliers de courant pour les 3 AME présentés dans la partie 2.3.2 du Chapitre 2. La répartition des paliers de courant est la suivante [50 ; 47,5 ; 42,5 ; 37,5 ; 30 ; 20,5 ; 15 ; 7,5 ; 5 ; 3] *A*.

- *Choix de la gamme des fréquences pour la spectroscopie :*

Le temps nécessaire à la réalisation d'une spectroscopie d'impédance dépend de la largeur de la zone fréquentielle explorée. Obtenir une bonne précision des mesures nécessite un nombre important de périodes de calcul afin de moyenner les imprécisions. Or, à basses fréquences, ces temps deviennent très longs. De ce fait, on essaiera de trouver le bon compromis entre la précision et la durée des essais.

En ce qui concerne les limites de fréquence, la haute fréquence dépend de l'inductance en série. Plus cette inductance est petite, plus il est nécessaire de monter haut en fréquence pour couper l'axe des réels. La plus haute fréquence dans notre cas sera de 50 *kHz*. Quant à la basse fréquence, elle sera de l'ordre de 100 *mHz* pour avoir un bon compromis entre la précision et la durée de la procédure.

- *Notion de spectroscopies entrelacées :*

Vu que le point de fonctionnement autour duquel est effectuée la spectroscopie d'impédance peut ne pas rester stable au cours du tracé, la méthode par spectroscopies entrelacées a été mise au point [28] [115]. Son principe est de séparer la spectroscopie en plusieurs 'sous-spectroscopies' qui se feront sur différentes plages de fréquences pour le même courant.

Chaque sous-spectroscopie est une spectroscopie normale (balayages à fréquence décroissante selon une répartition logarithmique par exemple) pour laquelle les fréquences de départ et d'arrêt sont décalées par rapport à la spectroscopie suivante.

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

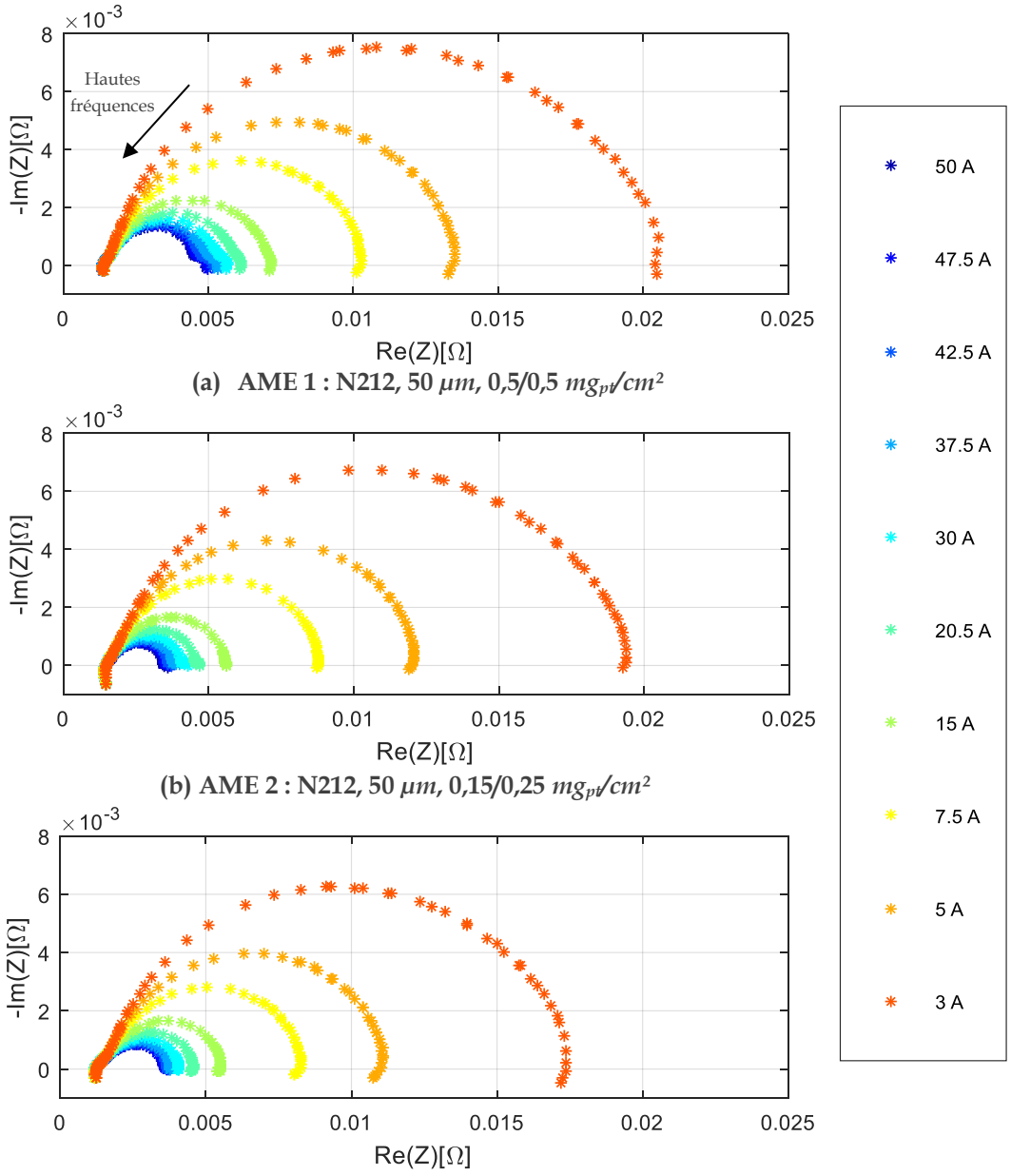
Lors du regroupement des sous-spectroscopies, la continuité ou la discontinuité du spectre traduira une stabilité ou instabilité du point de mesure. Un minimum de points par sous-spectre est nécessaire (8 points par exemple).

➢ *Choix de l'amplitude des signaux sinusoïdaux des spectroscopies :*

Lors de la spectroscopie d'impédance, l'amplitude des courants sinusoïdaux utilisés doit être faible pour être proche d'un point de fonctionnement stabilisé. Cette amplitude dépend en grande partie du bruit de la mesure, de la valeur du courant et de la précision des capteurs (tension et courant) [116]. Dans notre cas, cette amplitude sera égale à 2,5 *A* (peak-to-peak).

➢ *Résumé :*

Pour résumer, le protocole sera constitué de paliers à différents courants (N_{SIE}= 10 courants) dans le sens décroissant (de 50 *A* à 3 *A*). Les signaux d'excitation sont sinusoïdaux et ont une fréquence qui varie de 50 *kHz* à 100 *mHz* et une amplitude de 2,5 *A* autour du courant de polarisation. Les multi-spectres des 3 AME sont tracés sur la Figure 3.17.



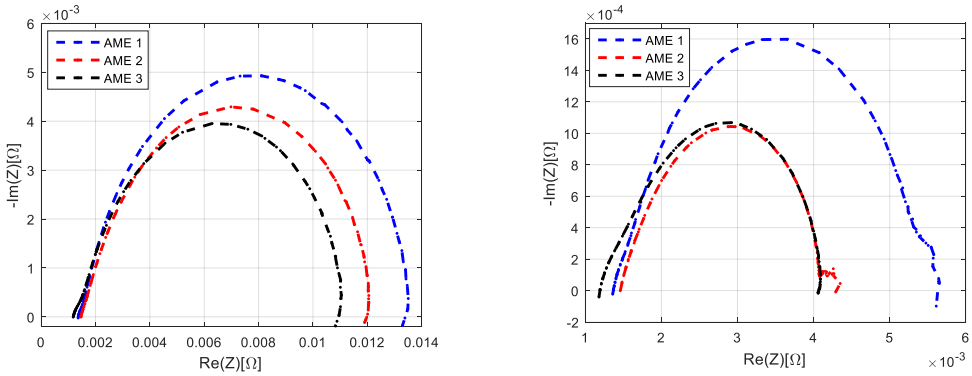
(a) AME 1 : N212, 50 μm, 0,5/0,5 mg_{pt}/cm^2

(b) AME 2 : N212, 50 μm, 0,15/0,25 mg_{pt}/cm^2

(c) l'AME 3 : NXL, 27 μm, 0,5/0,5 mg_{pt}/cm^2

Figure 3.17. Multi-spectres d'impédance pour les 3 AME testés. T= 80 °C, $P_{H2/O2}$= 2,5/ 2,5 *bara*, $\lambda_{H2/O2}$=1,2/ 1,4, $HR_{H2/O2}$= 100/ 100 %

Comme nous l'avons évoqué précédemment, l'ensemble des données à analyser est constitué de multi-spectres (10 dans notre cas pour les différents courants de polarisation). Ainsi, pour les 3 AME étudiés, nous avons 30 spectroscopies à analyser. Nous percevons, rien que par ce chiffre, que les données dynamiques vont présenter une complexité bien plus importante que les données issues de la courbe de polarisation. Pour tenter une première analyse des mesures, une comparaison des SIE entre les 3 AME à 5 A et à 30 A est proposée sur la Figure 3.8.



(a) 5 *A* **(b) 30 *A***

Figure 3.18. Comparaison entre les SIE des 3 AME à (a) 5 *A* et (b) 30 *A*.

On constate que l'AME 1 semble se distinguer dynamiquement des 2 autres, plus particulièrement à fort courant. Cette AME 1 ne diffère pourtant de l'AME 2 que par sa charge de platine (même matériau pour la membrane et même épaisseur). Pour les AME 2 et 3, il semble difficile de percevoir une différence dans leur comportement, alors que leurs propriétés sont pourtant très différentes (épaisseurs de membranes différentes, matériaux différents, charges en platine différentes). Nous percevons à travers cette première analyse rapide et qualitative que disposer grâce au modèle d'une séparation des dynamiques d'activation et de diffusion va s'avérer très utile. De plus, grâce à la modélisation des phénomènes d'activation et de diffusion qui intègrent une dépendance au courant, un seul jeu de paramètres est nécessaire pour décrire chacun de ces phénomènes quel que soit le courant, ce qui réduit considérablement la quantité de données à analyser. L'impédance résiduelle reste quant à elle la plus complexe à analyser puisqu'elle peut être totalement différente pour chaque courant de polarisation.

3.3.2 Résultats et analyse

3.3.2.1 Résultats du fitting

Dans cette partie, nous présentons les résultats d'identification réalisés en utilisant le modèle dynamique et les essais des monocellules avec les différentes AME. La Figure 3.19 montre un exemple des données expérimentales de la spectroscopie de l'AME 2 et les courbes obtenues par identification du modèle. Comme déjà évoqué dans la partie modèle/modèle, le nombre de cellules choisi conditionne la qualité du fitting. Ce choix résulte d'un compromis entre un nombre de cellules suffisamment important pour une bonne localisation des constantes de temps, mais pas trop élevé

pour éviter de générer un problème d'optimisation avec un grand nombre de paramètres (l'optimum devient alors plus difficile à trouver). Nous proposons donc de choisir la configuration suivante :

- 30 cellules pour modéliser l'impédance de l'activation. Les constantes de temps sont distribuées sur l'intervalle [3 .10^{-6}/I ; 50/I].
- 30 cellules pour modéliser l'impédance de la diffusion. Les constantes de temps sont distribuées sur l'intervalle [3 .10^{-4}/I_{lim}-I ; 50/I_{lim}-I].
- 20 cellules pour modéliser l'impédance résiduelle. Les constantes de temps sont distribuées sur l'intervalle [1 .10^{-5} ; 1].

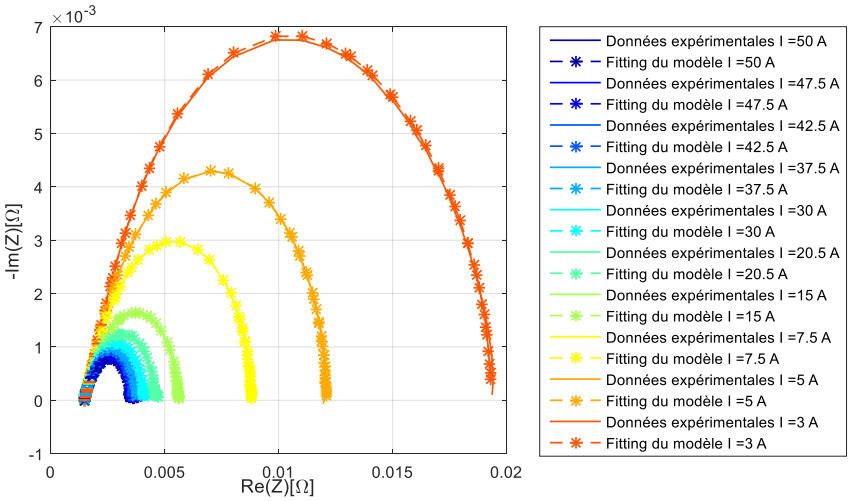
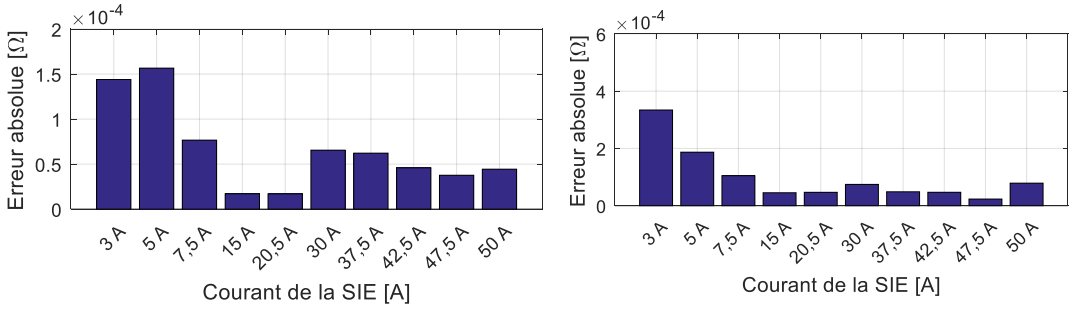


Figure 3.19. Données expérimentales de la spectroscopie et résultats du fitting du modèle pour l'AME 2

Les résultats du fitting obtenus pour cette identification sont assez bons pour tous les courants de la SIE. En effet, les erreurs absolues maximales avoisinent 0,15 $m\Omega$ pour les réels et ne dépassent pas 0,4 $m\Omega$ pour les imaginaires (voir Figure 3.20).



(a) Erreur absolue maximale sur les réels

(b) Erreur absolue maxiamle sur les imaginaires

Figure 3.20. Erreurs absolues maximales entre les données de la spectroscopie et celles obtenues par le modèle dynamique

Sur la Figure 3.21, on présente la séparation des trois impédances Z_{act} (noir), Z_{diff} (rose) et Z_{res} (vert) pour l'AME 2 à 30 *A*. Les correspondances entre R_{act_QS}, R_{diff_QS} et les valeurs des impédances Z_{act} et Z_{diff} en basses fréquences sont vérifiées permettant ainsi la cohérence entre les comportements quasi-statique et dynamique (petits cercles sur la figure). Il en résulte clairement qu'une impédance résiduelle (verte) a été nécessaire pour modéliser la partie restante de l'impédance après avoir pris en compte les phénomènes d'activation et de diffusion.

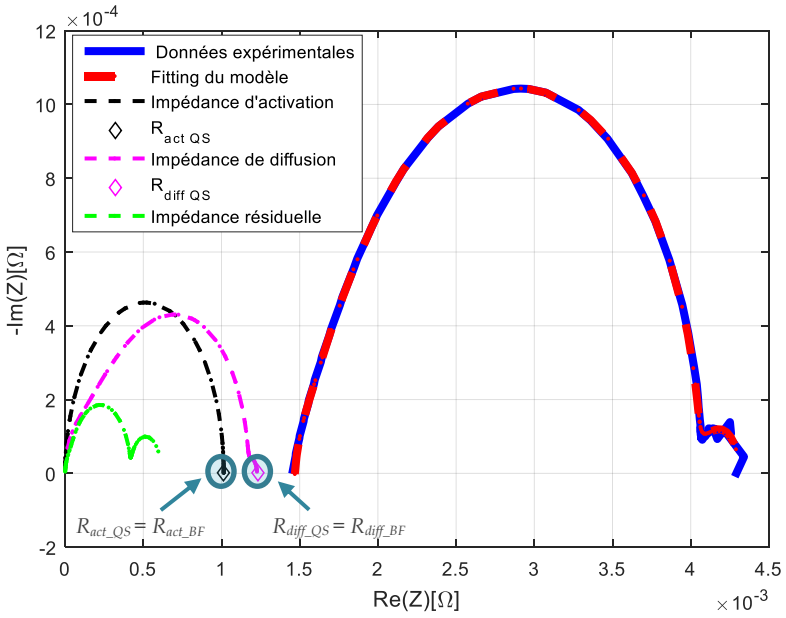
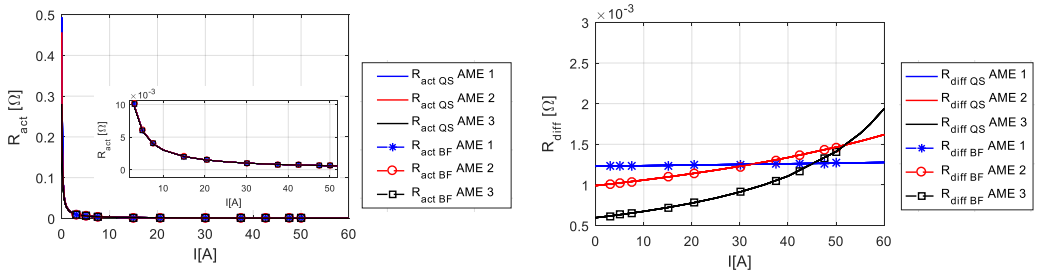


Figure 3.21. Données expérimentales, données du modèle, impédances liées à l'activation, à la diffusion, au résidu et pentes obtenues *via* la modélisation de la courbe de polarisation pour l'AME 2 à 30 *A*.

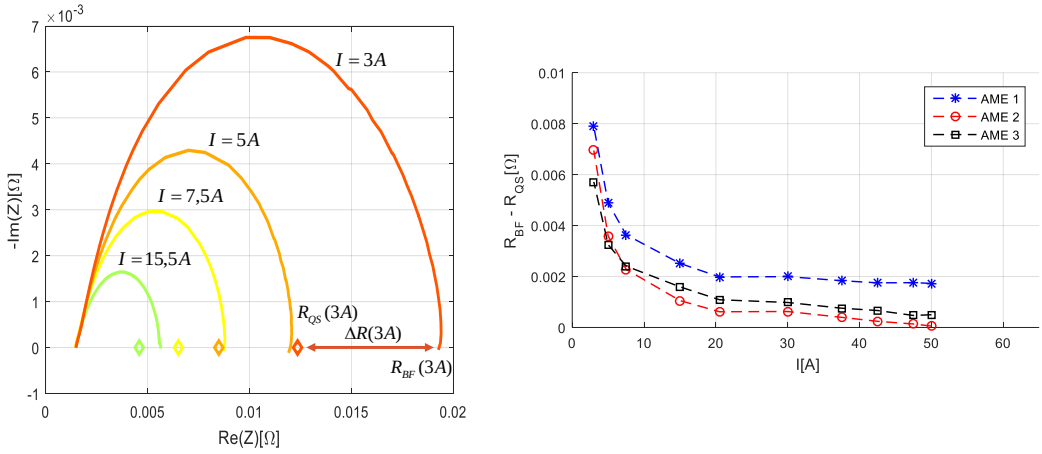
Outre la bonne qualité du fitting, les lois permettant la cohérence entre le comportement quasi-statique de la pile et le comportement dynamique sont respectées pour tous les courants (R_{act_QS}= R_{act_BF}, R_{diff_QS}= R_{diff_BF}). Cela est attesté par la Figure 3.22, où l'on montre les évolutions des R_{act_QS}, R_{act_BF}, R_{diff_QS}, R_{diff_BF} en fonction du courant pour les 3 AME. Ces résultats prouvent, encore une fois, que malgré la complexité des phénomènes et la diversité des données du multi-spectre, l'algorithme arrive toujours à trouver une solution pour le problème d'optimisation posé.



(a) R_{act_QS} **et** R_{act_BF} *(b)* R_{diff_QS} **et** R_{diff_BF}

Figure 3.22. Correspondance entre les résistances basse fréquence et celles obtenues par la dérivée de la courbe de polarisation pour l'activation et la diffusion

On constate que, quel que soit le courant de polarisation, $R_{BF}(I)$ est toujours supérieur à $R_{QS}(I)$ pour les trois AME testés. Un exemple est représenté sur la Figure 3.23(a) où les valeurs de la pente de polarisation $R_{QS}(I)$ sont positionnées sur les spectres d'impédance (dans le diagramme de Nyquist) pour plusieurs courants de polarisation dans le cas de l'AME 2. La Figure 3.23(b) montre l'évolution de la quantité $\Delta R(I)$, différence entre $R_{BF}(I)$ et $R_{QS}(I)$. Comme nous pouvons le remarquer sur cette figure, l'évolution de cette différence de résistance en fonction du courant de polarisation n'est pas quelconque et présente un comportement marqué typique d'une loi en $1/I$. Des investigations seront menées dans le Chapitre 4 pour tenter de préciser ces phénomènes.



(a) **(b)**

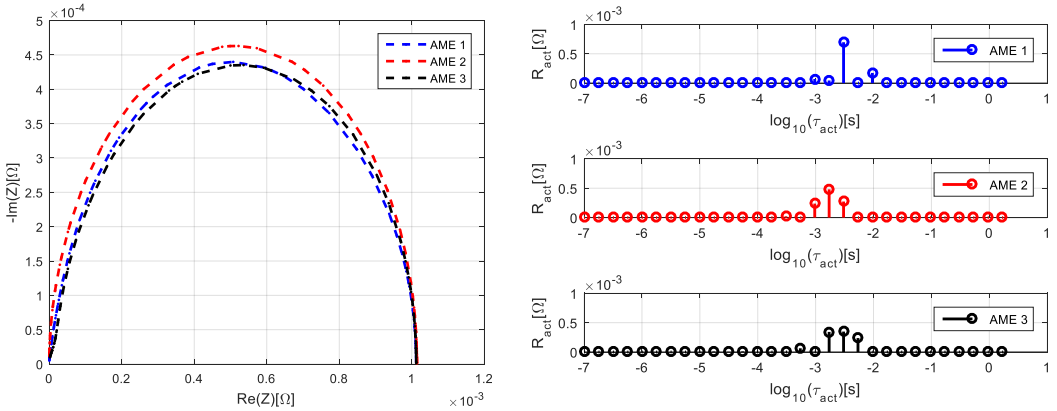
Figure 3.23. (a) Illustration des comportements quasi-statique et dynamique en basses fréquences pour l'AME 2. (b) Evolution de $\Delta R(I)$ en fonction du courant pour les 3 AME.

3.3.2.2 Analyse des spectres

➢ *Spectres d'activation*

Pour évaluer la sensibilité de la méthode par rapport aux caractéristiques de chaque AME, les résultats d'identification obtenus pour chaque AME sont comparés. Comme dans le chapitre précédent, nous voulons mettre en évidence l'impact d'un changement de propriétés des matériaux (différentes épaisseurs de membrane, différentes charges de platine pour la couche active) sur les différents spectres d'impédance (activation, diffusion et résidu). Nous proposons également d'observer les spectres de constantes de temps associés à ces impédances pour évaluer la pertinence de cette représentation pour l'analyse.

Les résultats d'identification concernant les spectres de constantes de temps et les diagrammes de Nyquist associés à l'activation et à la diffusion sont représentés sur la Figure 3.24, la Figure 3.26 et la Figure 3.27 pour un courant de 30 *A*.



(a) Diagramme de Nyquist **(b) Spectre de constantes de temps**

Figure 3.24. Résultats d'identification - Diagramme de Nyquist et spectres de constantes de temps des impédances d'activation des 3 AME à 30 *A*

Pour notre modèle, la coupure du diagramme d'impédance avec l'axe des réels vers les basses fréquences correspond à la valeur de l'impédance pour une fréquence nulle, soit R_{act_BF}. Ces valeurs sont, pour les trois impédances d'activation, égales à la valeur R_{act_QS} de la pente de la courbe de polarisation pour I= 30 A. Ce résultat est, rappelons-le, lié à la contrainte que nous avons rajoutée dans le processus d'identification pour forcer la cohérence entre les comportements statique et dynamique (Éq 3.4 pour que R_{act_BF}= R_{act_QS}). Comme R_{act_QS} ne dépend ni de I_0 (supprimé par l'opération de dérivation), ni de I_n (négligé dans notre cas car I_n << I), cette résistance ne dépend que du paramètre α, qui est considéré fixe par hypothèse (α= 0,5). Il est donc logique que les valeurs des trois impédances des AME en basse fréquence soient

identiques (les phénomènes dynamiques liées à l'activation sont indépendants du courant d'activation et quasi- indépendants du courant de crossover).

Grâce aux tracés des impédances d'activation dans le plan de Nyquist, on voit bien que les 3 AME ont des caractéristiques dynamiques d'activation proches les unes des autres (Figure 3.24(a)). La localisation des constantes de temps les plus significatives identifiées par l'algorithme pour chaque AME reste en effet dans les mêmes gammes de constantes de temps. On peut cependant, grâce aux spectres de constantes de temps, mieux percevoir que le comportement dynamique des trois AME est sensiblement différent (Figure 3.24(b)). L'AME 2 semble se distinguer par des constantes de temps légèrement plus rapides que celles de l'AME 1 et 3. Il semble cependant difficile de distinguer les changements de propriétés des AME à partir des spectres ou de l'impédance d'activation. Notons bien que conclure à des comportements dynamiques d'activation presque identiques pour les 3 AME ne signifie pas que les pertes par activation sont presque identiques.

Comparons maintenant les trois capacités globales estimées dans le Tableau 3.3. Ces capacités globales peuvent être assimilées aux phénomènes de double couche électrochimique (C_{dc}) qui correspond à l'accumulation de charges électriques de différents types (électrons et ions) à chaque interface électrode/membrane [117] [118]. En d'autres termes, la capacité double couche est supposée donner une image de la dynamique des phénomènes d'échanges à l'interface entre le catalyseur et la membrane.

Ces capacités sont estimées en supposant que les cellules R-C en série liées à l'activation peuvent être assimilées à une seule cellule R-C équivalente, car la forme de l'impédance correspondante est proche d'un demi-cercle parfait. La valeur de la capacité de chaque AME est presque similaire pour tous les courants. Une valeur moyenne de la capacité globale liée à chaque AME est indiquée dans le Tableau 3.3. Selon ce tableau, nous pouvons voir que les valeurs des capacités globales C_{dc} liées à l'AME 1 et l'AME 3 sont proches et supérieures à la valeur de la C_{dc} de l'AME 2. Les AME 1 et 3 ont les mêmes charges de platine, il semble cohérent de trouver des valeurs proches. En effet, plus la charge de platine est élevée, plus la surface active est grande impliquant une plus grande interface électrode/ membrane et par voie de conséquence la capacité à stocker des charges de part et d'autre de cette interface.

L'AME 2 possède quant à elle des charges de platine bien inférieures aux AME 1 et 3. On peut dire qu'il y'a une bonne corrélation entre les charges de platine et les valeurs des capacités double couche.

Tableau 3.3. Valeurs estimées de C_{dc}

Numéro de l'AME	Valeur estimée de C_{dc} (F)
AME 1 (50 μm – 0,5/ 0,5 mg_{Pt}/cm^2)	3,04
AME 2 (50 μm – 0,15/ 0,25 mg_{Pt}/cm^2)	1,74
AME 3 (27 μm – 0,5/ 0,5 mg_{Pt}/cm^2)	2,64

➢ *Spectres de diffusion*

En ce qui concerne tout d'abord les valeurs de l'impédance de diffusion à basses fréquences R_{diff_BF}, rappelons que nous avons forcé cette résistance de façon à ce qu'elle soit la plus proche possible de R_{diff_QS} (résistance représentant la contribution des pertes de diffusion dans la pente de la courbe de polarisation). Cela signifie qu'à courant fixe, cette résistance ne dépend donc que des valeurs des paramètres β et I_{lim}.

La contribution des phénomènes de la diffusion à la pente de la courbe de polarisation varie fortement en fonction du courant. Par exemple, si l'on se place à 50 A au niveau de la Figure 3.25, les 3 pseudos-diamètres de la diffusion seront très différents les uns des autres par rapport à un point de polarisation à 30 A. Cela illustre les difficultés pour interpréter les phénomènes de diffusion du point de vue dynamique. De manière générale, les phénomènes dynamiques de diffusion seront plus perceptibles à fort courant puisque les phénomènes d'activation (loi en $1/I$) sont de plus en plus faibles quand le courant augmente.

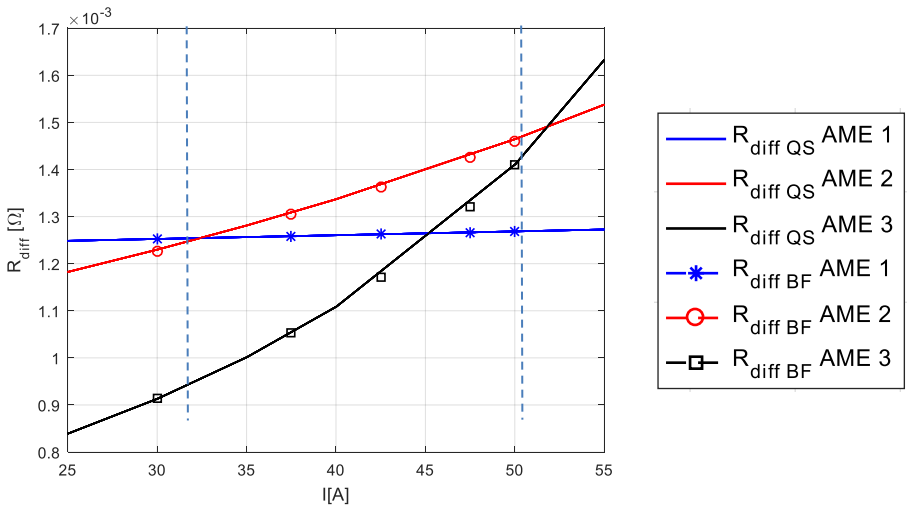
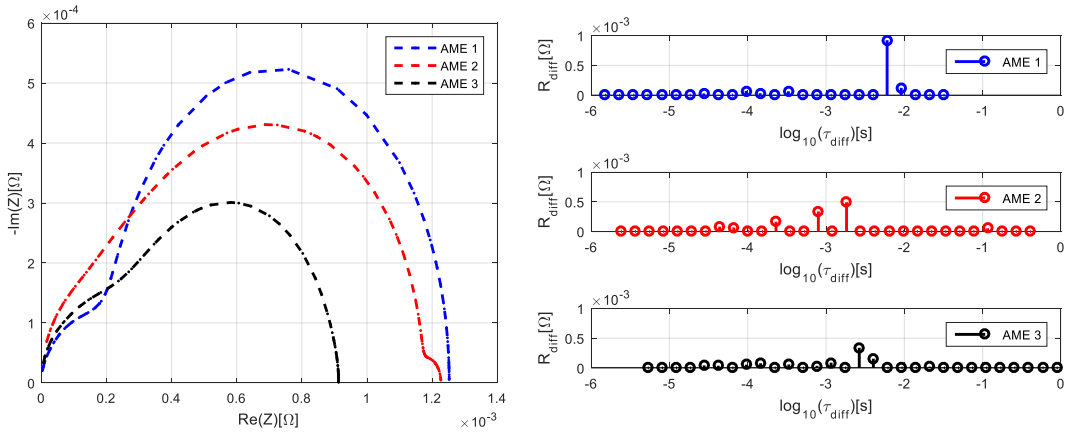


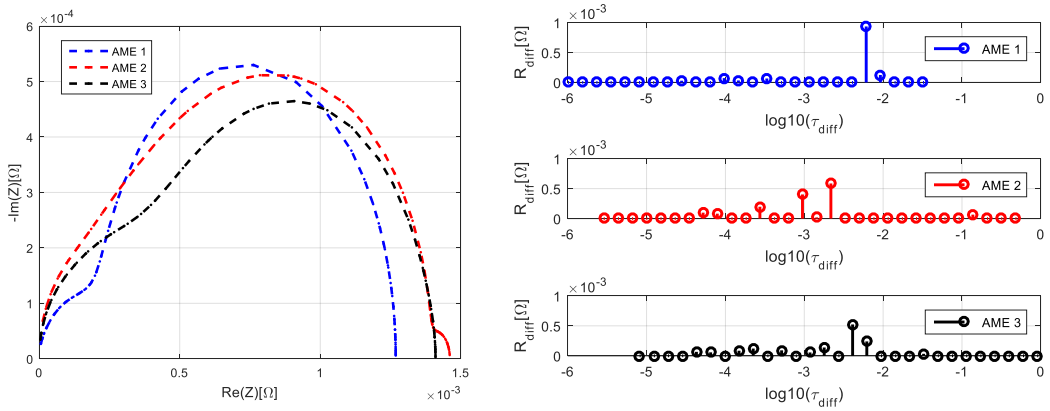
Figure 3.25. Zoom sur l'évolution de R_{diff_QS} en fonction du courant pour les 3 AME à 30 A et 50 A

Du point de vue de la forme des impédances et des spectres de constantes de temps liés à la diffusion, le comportement dynamique est très sensible au changement d'AME même si les pertes par diffusion ne sont pas très différentes entre les AME. La Figure 3.26 et la Figure 3.27 illustrent la comparaison des diagrammes de Nyquist et des spectres de constantes de temps des 3 AME à 30 *A* et 50 *A* respectivement.



(a) Diagramme de Nyquist **(b) Spectre de constantes de temps**

Figure 3.26. Résultats de l'identification - Diagramme de Nyquist et spectres de constantes de temps des impédances de diffusion des 3 AME à 30 *A*



(a) Diagramme de Nyquist **(b) Spectre de constantes de temps**

Figure 3.27. Résultats de l'identification - Diagramme de Nyquist et spectres de constantes de temps des impédances de diffusion des 3 AME à 50 *A*

Pour *I*= 30 *A*, les impédances de diffusion des 3 AME sont très différentes et laissent entrevoir la possibilité d'une forte sensibilité au changement de membrane. L'AME 3 semble particulièrement se distinguer des 2 autres. Cette membrane est de

composition et d'épaisseur différentes des AME 1 et 2. Cependant, pour I= 50 A, cette distinction devient impossible. Si l'on regarde les spectres de constantes de temps, l'AME 1 se distingue, quel que soit le courant de polarisation, par des constantes de temps plus lentes que les AME 2 et 3. L'AME 2 est quant à elle celle qui semble posséder les constantes de temps les plus rapides.

La complexité de l'interprétation des spectres de diffusion vient de la non-linéarité des pertes de diffusion qui engendre de grandes variations des dérivées (R_{diff_QS} et donc R_{diff_BF}). De plus, et contrairement aux phénomènes d'activation, nous pensons que les phénomènes de diffusion sont beaucoup plus susceptibles aux conditions de fonctionnement de la monocellule. On pense principalement à son état hydrique, dont dépendent fortement les caractéristiques de la diffusion. Celui-ci est difficilement maîtrisable et peut induire des conditions différentes lors de la caractérisation de la pile.

Même s'il n'est pas aisé de corréler le comportement des phénomènes de diffusion à l'épaisseur de la membrane, on sait que plus la membrane est fine, plus il y aura des échanges d'eau entre les deux électrodes. Ici, nous travaillons à canaux et GDL identiques et il apparait assez nettement un comportement différent de l'AME ayant la membrane la plus fine. Il est remarquable que notre approche montre une telle sensibilité allant dans le sens attendu.

Notons également que la dérivation par rapport au courant du terme lié aux pertes par diffusion, contrairement aux phénomènes d'activation, n'engendre pas de perte de sensibilité par rapport aux paramètres de la courbe de polarisation comme résumé dans le Tableau 3.4.

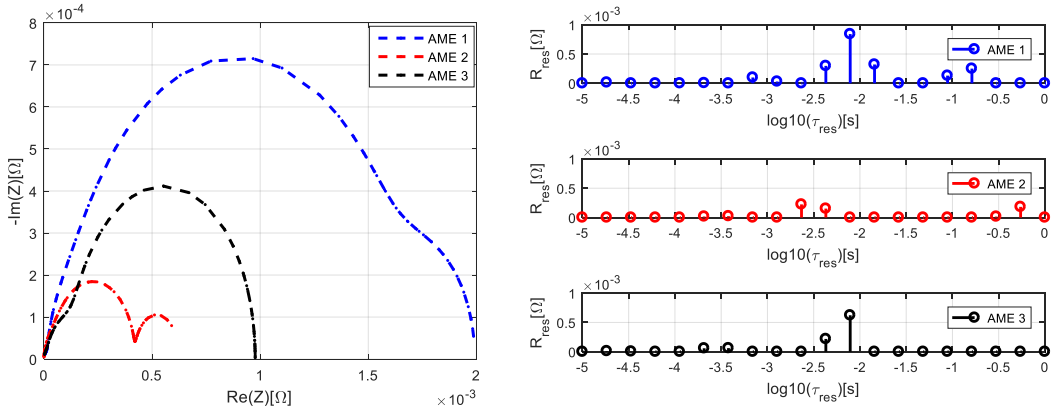
Tableau 3.4. Résumé des formules des dérivées des phénomènes d'activation et de diffusion par rapport au courant et hypothèses prises

R_{act_QS}	$-\frac{R.T}{\alpha.n.F}.\frac{1}{I+I_n}$	• I_0 disparait • α constant • I_n négligeable devant I
R_{diff_QS}	$\frac{R.T}{\beta.n.F}.\frac{1}{I_{lim}-I}$	• dépendance de β et de I_{lim}

➢ *Spectres de l'impédance résiduelle*

Les résultats obtenus en termes d'impédances pour les diagrammes de Nyquist et pour les spectres de constantes de temps du résidu pour les 3 AME sont montrés

sur la Figure 3.28 pour I= 30 A. Nous rappelons que les spectres de l'impédance résiduelle, contrairement aux spectres d'activation et de diffusion, ne sont pas contraints par des lois physiques.



(a) Diagramme de Nyquist **(b) Spectre de constantes de temps**

Figure 3.28. Résultats de l'identification - Diagrammes de Nyquist et spectres de constantes de temps de l'impédance résiduelle des 3 AME à 30 *A*

Cette impédance résiduelle, rajoutée pour permettre une cohérence entre courbes de polarisation et spectroscopies, semble comporter des informations intéressantes. Comme nous pouvons le constater, elle représente une contribution non négligeable dans l'impédance totale. De plus, cette impédance n'agit pas que sur les basses fréquences, mais contribue à l'impédance totale sur toute la gamme de fréquences. D'après les résultats obtenus, cette impédance apparaît comme très différente entre les AME 1, 2 et 3. Les AME 1 et 3 ont des caractéristiques théoriquement proches à l'exception de leur épaisseur de membrane. Leurs impédances résiduelles se rapprochent. La variation de cette impédance résiduelle est-elle liée à la quantité de platine ou à des phénomènes exogènes ? Nous proposerons dans le Chapitre 4 une tentative d'analyse des phénomènes impliqués dans cette impédance.

➢ *Conclusions sur l'analyse des spectres*

Les résultats obtenus pour cette campagne montrent que l'exploitation des SIE pour la caractérisation des différentes monocellules présente une complexité plus importante que l'exploitation des courbes de polarisation. Il semble difficile à travers les résultats présentés de faire clairement apparaitre le lien avec les changements de propriétés des AME. L'impédance d'activation, quasi identique pour les 3 AME, semble insensible aux changements de propriétés de l'AME. Nous avons vu que ceci ne semble pas incohérent par rapport à la disparition de I_0 dans l'opération de dérivation des pertes par activation. Les impédances de diffusion sont quant à elles très différentes pour les 3 AME, mais il est difficile de relier ces différences uniquement

aux propriétés intrinsèques des AME. L'impédance résiduelle, nécessaire à notre stratégie de modélisation, semble comporter des informations discriminantes mais à ce stade, difficile également de relier ces informations aux propriétés des monocellules. Malgré tout, il semble que les différences obtenues sur les impédances de diffusion soient à relier au rôle de la membrane dans les échanges hydriques (l'AME 3 se démarque ainsi des deux autres) et que les différences obtenues sur les impédances résiduelles soient à relier à la quantité de platine (l'AME 2 se distingue ainsi des deux autres).

3.4 Application aux données de vieillissement stack

3.4.1 Données expérimentales de la spectroscopie

3.4.1.1 Généralités concernant les données de la SIE

Dans cette partie, nous allons évaluer les performances de la méthode d'identification du modèle dynamique précédemment proposé sur les données issues des campagnes de vieillissement d'un stack. On utilise donc les mêmes campagnes de vieillissement que celles décrites dans la partie 2.4.1 du Chapitre 2. On rappelle également que toutes les campagnes ont été réalisées sur un stack de 6 cellules (SA= 178 cm^2) sous H_2/Air dans les conditions opératoires suivantes : T= 65 °C, $P_{H2/Air}$= 1,5/ 1,5 $bara$, $HR_{H2/Air}$= 50/ 50 %, $\lambda_{H2/Air}$= 1,5/ 2.

Lors de chaque caractérisation (faite à minima toutes les 100 à 150 h environ) pendant la campagne de vieillissement, la SIE est réalisée sur 23 paliers de courant (entre 20 kHz et 1 Hz). Cette SIE est entrelacée pour vérifier la stabilité des points mesurés. Au niveau de la spectroscopie, beaucoup de problèmes ont été rencontrés, notamment, les problèmes de coupure de l'axe des réels à hautes et basses fréquences.

Vu le nombre de données des SIE de cette partie, on ne s'intéressera principalement dans la présente étude qu'à la campagne 2. Ce choix est principalement dû à la qualité des données des SIE obtenues sur cette campagne. Le reste des résultats est présenté en annexes (Annexe III. 1 et Annexe III. 2)

3.4.1.2 Données expérimentales de la campagne 2 (P_{min})

Un exemple de spectroscopies d'impédance réalisées pendant la courbe de polarisation de la caractérisation 2 à t_0 est présenté sur la Figure 3.29. Sur le multi-spectre, on observe nettement, dans la partie haute fréquence de l'impédance, la présence d'une pente à 45° dans un plan de Nyquist orthonormé. Cette pente, qui n'existe pas dans les SIE de la monocellule (Partie 3.3 du Chapitre 3), a été constatée dans les multi-spectres des 3 campagnes. [28] [119] [120] [121] ont également prouvé cette distorsion en ligne droite du spectre à hautes fréquences. Cette pente est communément associée aux phénomènes de diffusion dans les milieux poreux. Elle est attribuée à l'effet de la porosité des électrodes qui correspondrait à un phénomène de diffusion sur une très fine couche.

T. Génévé [64] a démontré dans sa thèse que ce comportement à hautes fréquences pouvait être reproduit soit par l'impédance de Warburg [122] soit par une puissance non entière PNE (fixée à 0,5) [82] [90].

Une autre façon de modéliser l'impédance de Warburg consiste à l'association série de cellules R-C [88]. Le nombre de cellules est théoriquement infini, mais selon [89], une approximation convenable est atteinte pour 20 cellules.

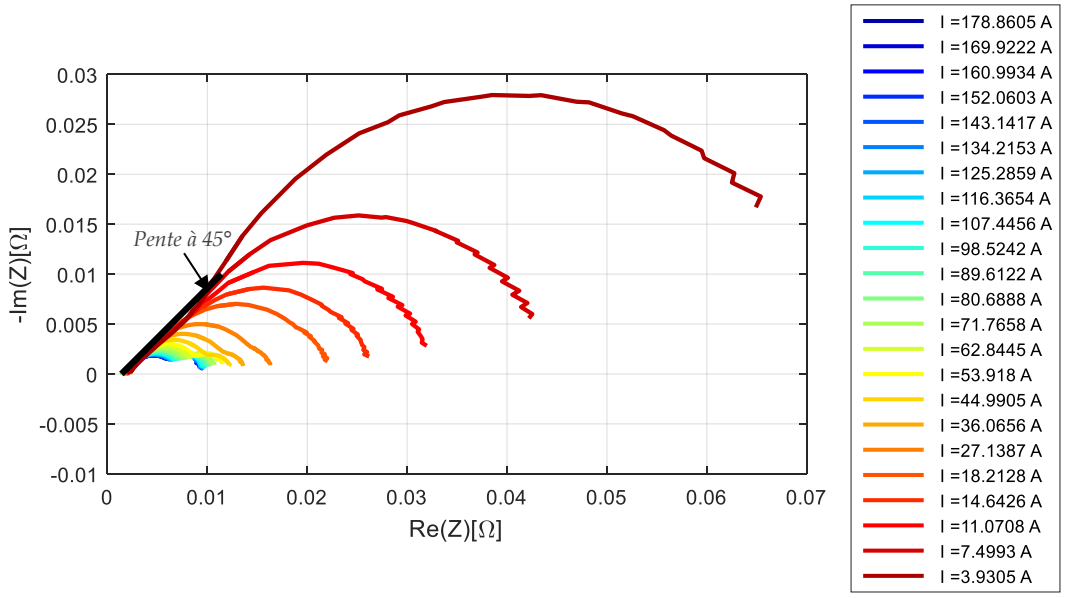


Figure 3.29. Exemple du multi-spectre de la campagne 2 (P_{min}) à t_0, et illustration de la pente à 45° dans le plan de Nyquist.

Pour tenter d'apprécier la présence d'un phénomène de vieillissement, nous suivons l'évolution de ces spectroscopies d'impédance au cours du temps pour la campagne 2. On présente sur la Figure 3.30 les résultats à I_{nom}= 178 A (1 A/cm^2).

Sur la même figure, on présente aussi les résistances à basse fréquence R_{BF} (marqueurs triangles) et les résistances R_{QS} (marqueurs ronds, obtenues par les dérivées de la courbe de polarisation aux points où la SIE a été réalisée) pour la campagne 2 (P_{min}). Rappelons que la résistance à basses fréquences R_{BF} est calculée à partir des paramètres du modèle dynamique identifié. Comme dans le cas de la monocellule, on remarque toujours qu'il n'y a pas de cohérence entre le comportement quasi-statique et le comportement dynamique à basses fréquences. Ce constat a été fait sur l'ensemble des caractérisations et des campagnes.

Une comparaison entre la SIE à t_0 et t_f pour les 3 campagnes est faite sur la Figure 3.31. Contrairement aux résultats obtenus à partir de l'identification des courbes de polarisation (Partie 2.4 du Chapitre 2), on ne peut pas, à première vue, constater une dégradation des performances directement par observation des données de la SIE des 3 campagnes. Les SIE obtenues au départ et à la fin de la campagne sont en effet très proches les unes des autres.

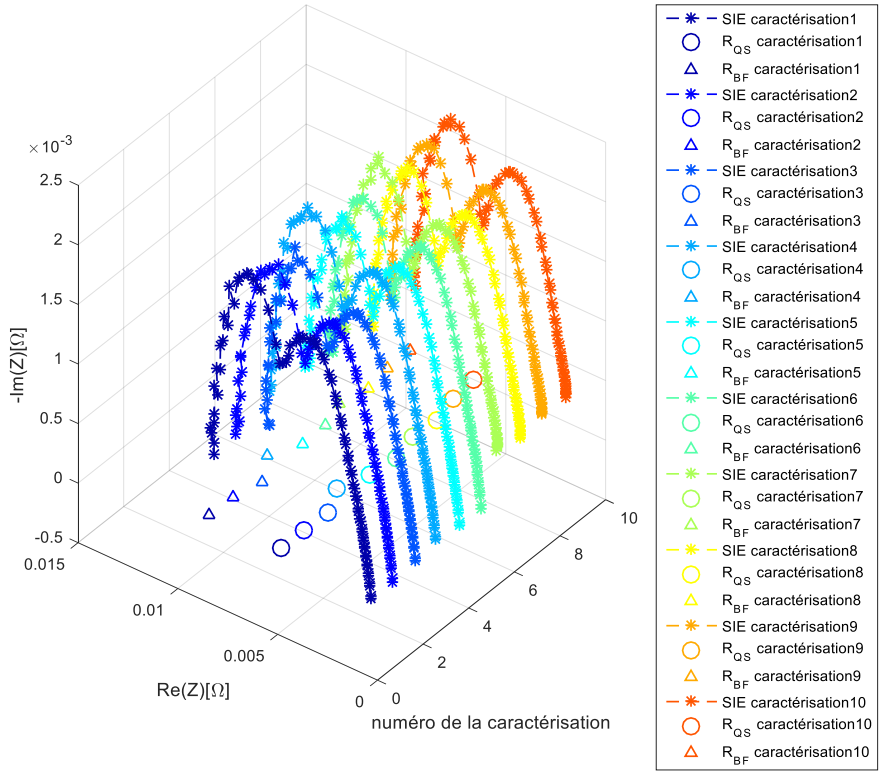
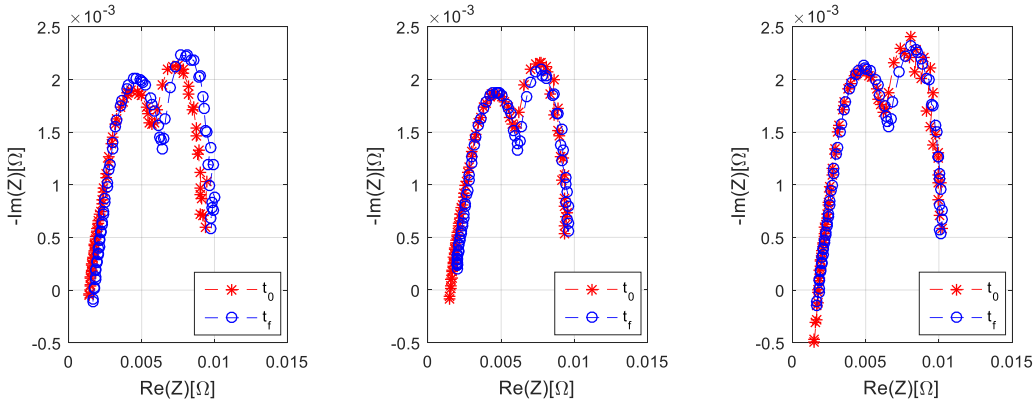


Figure 3.30. Evolution de la SIE en fonction du temps à I_{nom}= 178 A avec les résistances à basse fréquence R_{BF} (extraite *via* le modèle) et les résistances R_{QS} pour la campagne 2 (P_{min})



(a) Campagne 1 (profil complet) **(b) Campagne 2 (P_{min})** **(c) Campagne 3 (P_{max})**

Figure 3.31. Comparaison des SIE entre t_0 et t_f pour les 3 campagnes à I_{nom}= 178 A

Pour mieux analyser l'évolution de la SIE de la campagne 2 à 178 *A* (Figure 3.30), on présente l'évolution de R_{ohm} (estimée par SIE à haute fréquence), R_{BF}, et R_{QS} en fonction du temps à 178 *A* sur la Figure 3.32. Il est à noter que pour certaines caractérisations (caractérisations 7 à 10), le tracé de l'impédance dans le diagramme de Nyquist ne coupe pas l'axe des réels à hautes fréquences à cause d'une défaillance du câble de mesure. Pour pallier ce problème, une extrapolation du spectre avec une pente à 45° est faite afin d'obtenir la résistance ohmique pour nous permettre d'exploiter quand même ces points dans l'analyse de la campagne.

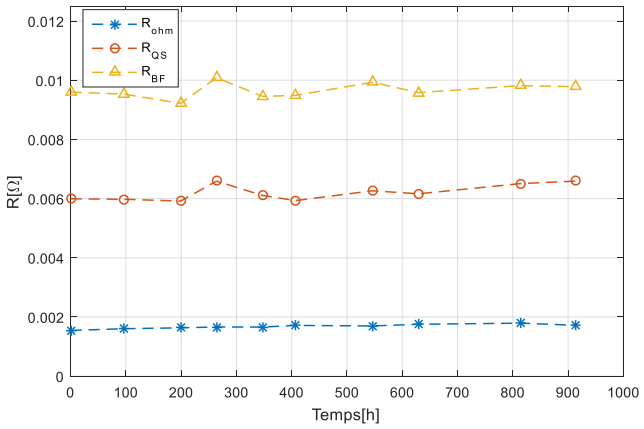


Figure 3.32. Evolutions de R_{ohm}, R_{BF} (extraite *via* le modèle) et R_{QS} pour la campagne 2 à 178 *A*.

Les 3 résistances augmentent en fonction du temps (11 % pour R_{ohm} entre t_0 et t_f, 10 % pour R_{QS} et 2 %pour R_{BF}). On peut donc en déduire une légère dégradation des propriétés ohmiques (attestée par l'augmentation de R_{ohm}) et diffusives (augmentation de la résistance R_{BF}) du stack [108] [123]. Rappelons que la résistance à basses fréquences R_{BF} est calculée à partir des paramètres du modèle dynamique identifié.

3.4.2 Résultats du modèle

3.4.2.1 Généralités concernant l'identification des données de la SIE

➢ *Configuration du circuit R-C*

La qualité du fitting est directement liée à la bonne configuration de notre modèle (nombre de cellules et positionnement des constantes de temps). Une attention particulière a été portée au positionnement des constantes de temps dépendamment des données expérimentales de la SIE.

Concernant le paramétrage de l'algorithme d'identification, la configuration choisie est la suivante :

- 30 cellules pour modéliser l'impédance de l'activation. Les constantes de temps sont distribuées sur l'intervalle [4 .10^{-5}/I ; 18/I].
- 30 cellules pour modéliser l'impédance de la diffusion. Les constantes de temps sont distribuées sur l'intervalle [3,2 .10^{-3}/I_{lim}-I ; 50/I_{lim}-I].
- 20 cellules pour modéliser l'impédance résiduelle. Les constantes de temps sont distribuées sur l'intervalle [1 .10^{-4} ; 0,1].

Comme déjà évoqué, l'algorithme d'identification se base sur un multi-spectre d'impédance. Plus le nombre de courants de la spectroscopie est important, plus les calculs sont complexes. Par ailleurs, l'identification peut être sensible aux valeurs aberrantes d'une spectroscopie (sur un seul courant) du multi-spectre.

3.4.2.2 Résultats du fitting

Sur la Figure 3.33, on superpose les données expérimentales du multi-spectre de la caractérisation 1 (campagne 2) avec les données obtenues via le modèle dynamique.

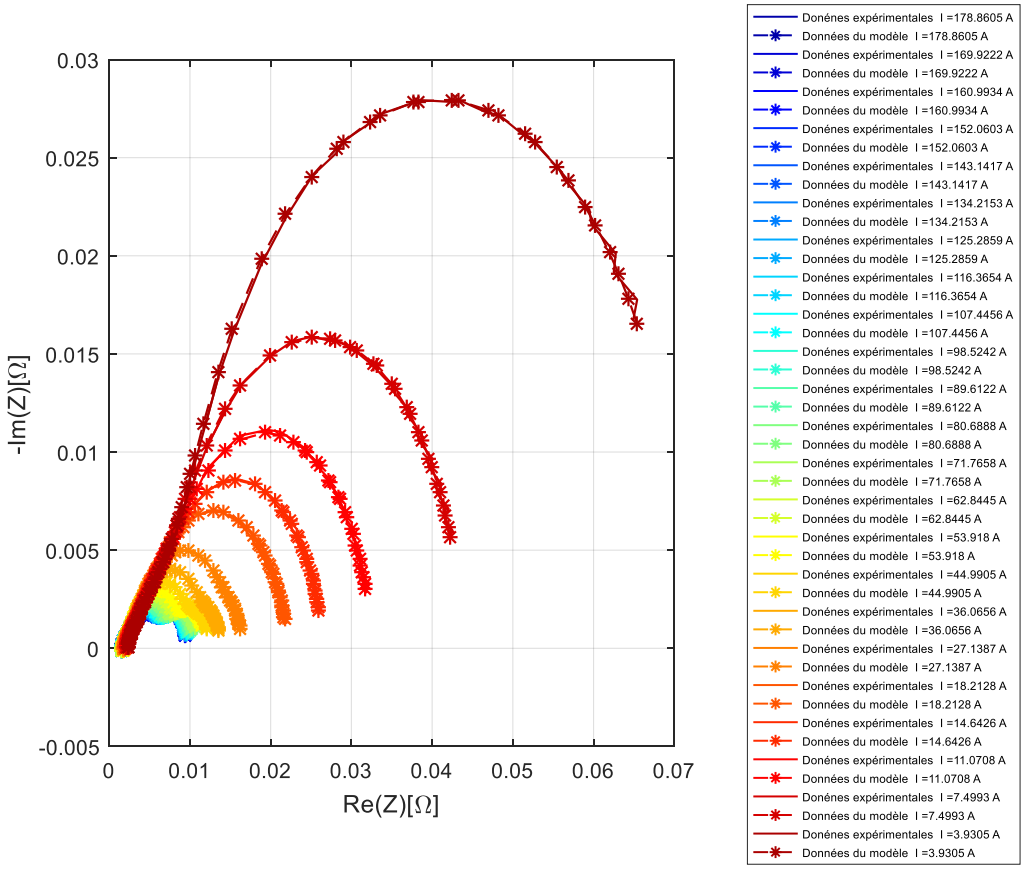


Figure 3.33. Données expérimentales et données du modèle pour tous les courants de la caractérisation 1, campagne 2 (P_{min})

On constate qu'un très bon fitting est obtenu pour toutes les caractérisations de la campagne 2. Cela prouve encore une fois la capacité de l'algorithme à toujours trouver une solution malgré le grand nombre de contraintes imposées. L'étape suivante consiste à séparer et analyser les impédances relatives à chaque phénomène physique.

3.4.2.3 Spectres d'impédances et de constantes de temps obtenus par identification

➢ *Comparaison entre campagnes à t_0*

Dans cette partie, on compare les spectres d'impédance globaux des 3 campagnes ainsi que les impédances d'activation, de diffusion et l'impédance résiduelle à t_0. L'objectif de cette démarche est de démontrer qu'on retrouve les mêmes impédances en se plaçant à état de santé similaire. Ainsi, cette démarche peut encore une fois prouver la robustesse de la méthode et contribuer à sa calibration.

En comparant les SIE des 3 campagnes à t_0 et à I_{nom}= 178 A (Figure 3.34), on remarque que les SIE des campagnes 1 et 2 sont les plus proches. Quant à la SIE de la campagne 3, des différences par rapport aux autres campagnes apparaissent à hautes fréquences (au niveau de R_{ohm} et L_{elec}) et à basses fréquences (R_{BF}).

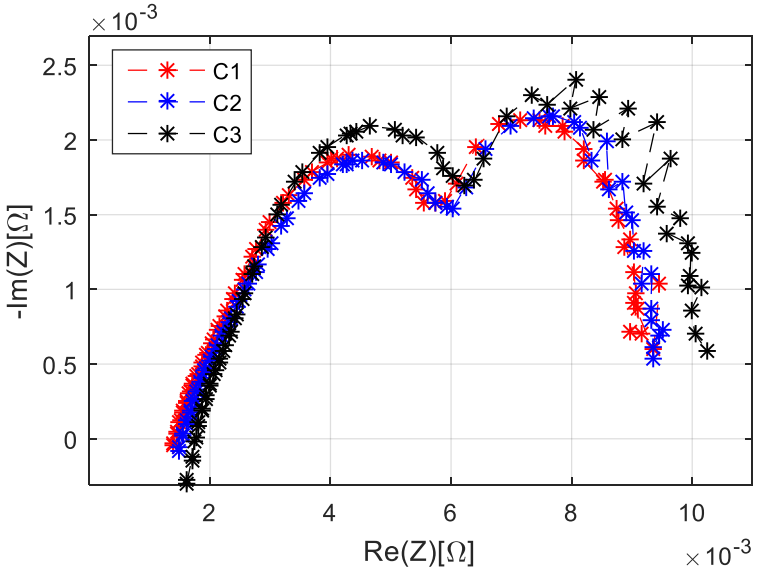
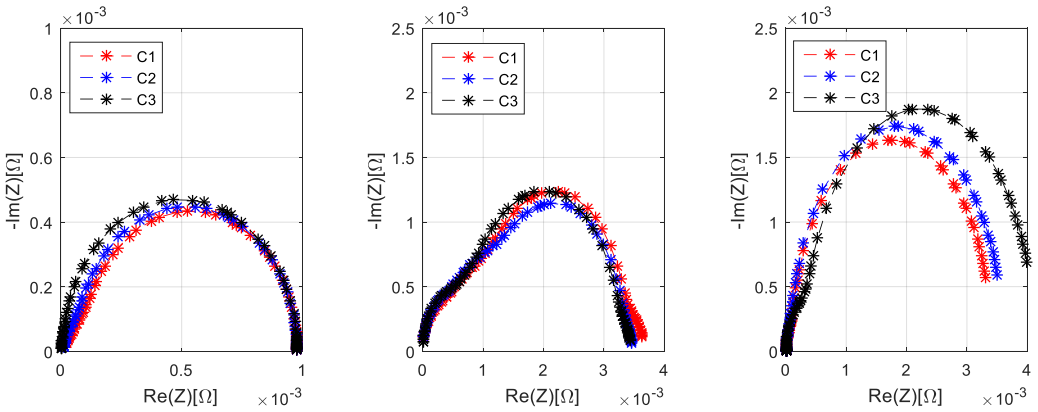


Figure 3.34. Comparaison des SIE des 3 campagnes à t_0 à I_{nom}= 178 A

Après identification de chaque SIE de la Figure 3.34, on compare les impédances (d'activation, de diffusion et l'impédance résiduelle) entre campagnes à t_0 sur les diagrammes de Nyquist (voir Figure 3.35).



(a) Impédance d'activation **(b) Impédance de diffusion** **(c) Impédance résiduelle**

Figure 3.35. Comparaison de (a) l'impédance d'activation, (b) l'impédance de diffusion et (c) l'impédance résiduelle entre campagnes à I_{nom}= 178 A à t_0

A l'exception de l'impédance résiduelle de la campagne 3 (dont la SIE est différente des campagnes 1 et 2), nous avons vu que les impédances (d'activation et de diffusion) dans le diagramme Nyquist à t_0 des 3 campagnes sont très proches. Ce résultat est rassurant puisqu'il permet, encore une fois, de bien calibrer l'approche et vérifier sa reproductibilité sur trois stacks neufs de mêmes caractéristiques.

Dans le reste de l'étude concernant l'analyse les spectres d'impédance et de constantes de temps obtenus par identification, on s'intéressera à l'évolution de ces derniers au cours du temps. **Notre analyse se focalisera principalement sur les résultats d'identification de la campagne 2 (P_{min}).**

- *Spectres d'activation*

On présente les impédances dans le diagramme de Nyquist et les spectres de constantes de temps de l'activation des caractérisations de la campagne 2 (P_{min}) à I_{nom}= 178 A sur la Figure 3.36 et la Figure 3.37. Comme dans le cas de la monocellule, les impédances d'activation ont la forme de demi-cercles quasi parfaits.

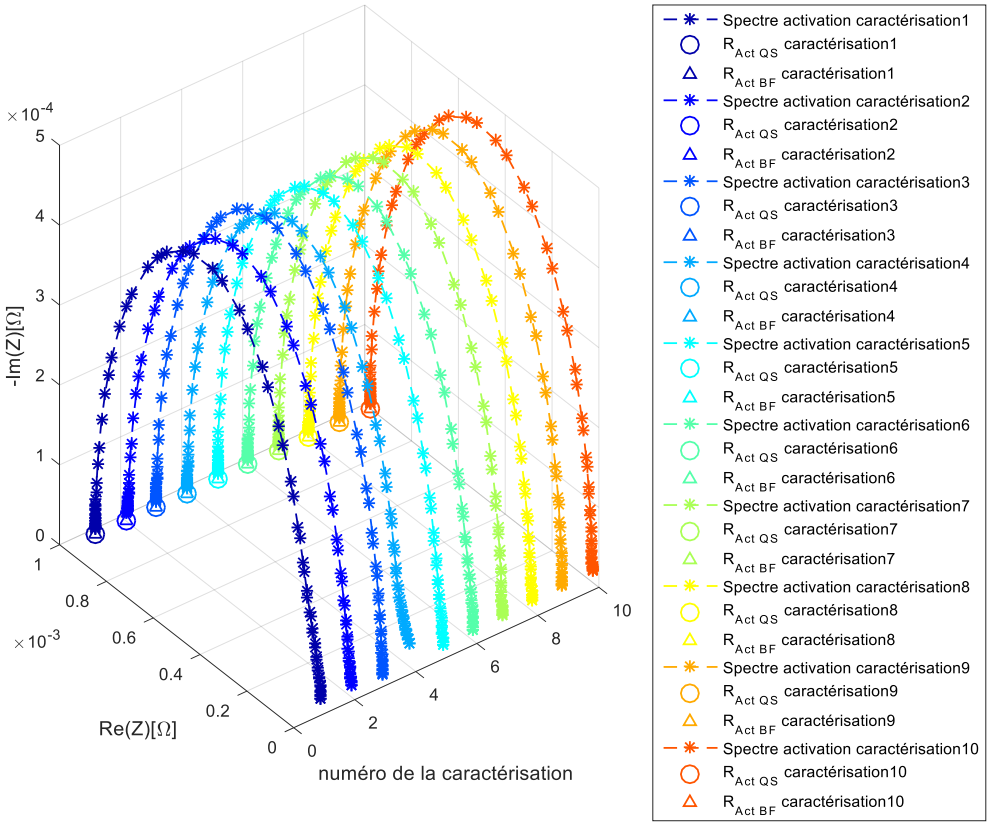


Figure 3.36. Evolution des impédances d'activation identifiées dans le plan de Nyquist à I_{nom}= 178 *A*.

Comme évoqué précédemment, R_{act_QS} ne dépend que du courant de polarisation (α= 0,5 et I_n négligé). En conséquence, pour un courant donné, il est normal d'avoir la même valeur de R_{act_BF} pour toutes les caractérisations.

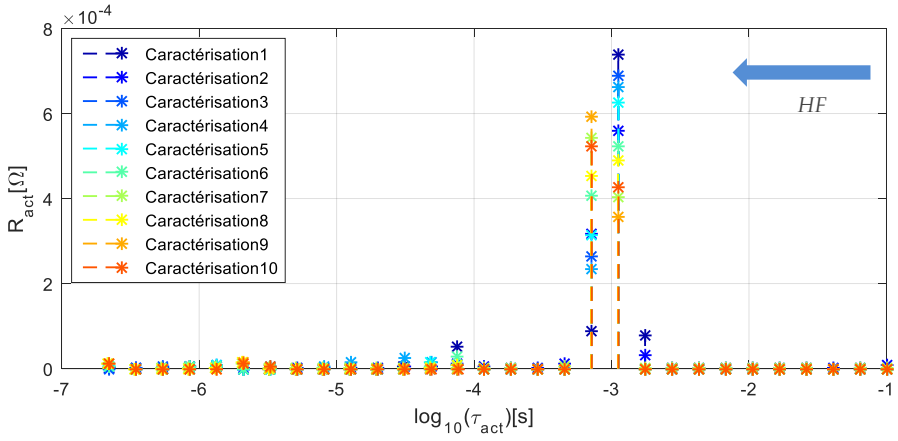


Figure 3.37. Tracés du spectre de constantes de temps d'activation à I_{nom}= 178 *A*.

L'évolution du spectre de constantes de temps (Figure 3.37) n'est pas réellement marquée en fonction du temps. En effet, outre le fait que la somme des résistances du spectre de l'activation est égale pour toutes les caractérisations (contrainte imposée au modèle) pour un courant donné, les constantes de temps significatives se concentrent dans la même zone fréquentielle. Afin de mener plus d'investigations sur l'évolution de l'impédance liée à l'activation, on calcule l'évolution de la capacité double couche C_{dc}.

La Figure 3.38 montre l'évolution de la valeur de la capacité double couche en fonction du temps pour tous les courants de la SIE.

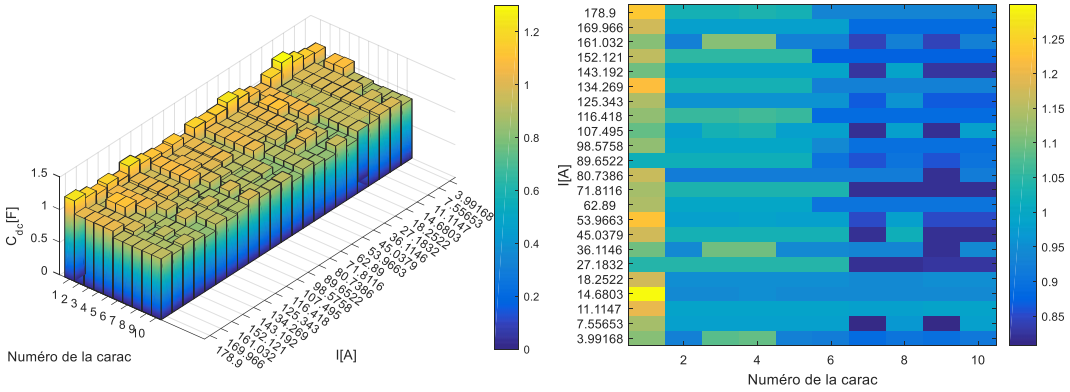
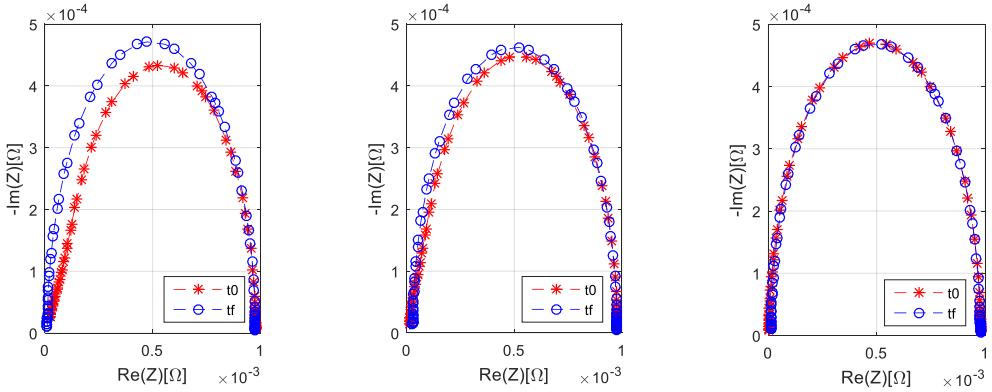


Figure 3.38. Evolution de la valeur de la capacité double couche C_{dc} pour tous les courants de la campagne 2.

Globalement, la valeur de la C_{dc} diminue en fonction du temps, cette diminution pouvant être interprétée comme une dégradation éventuelle de l'état de santé des interfaces membrane/ couche active.

Comparons maintenant les diagrammes de Nyquist d'activation pour les 3 campagnes de vieillissement à t_0 et t_f (voir Figure 3.39). Comme nous pouvons le remarquer sur cette figure, les résultats pour la campagne 3 sont ceux pour lesquels la différence entre t_0 et t_f est la moins importante. Ceci peut paraître paradoxal puisque cette campagne à puissance maximale a été, dans le chapitre précédent, identifiée comme étant la plus dégradante pour le stack (par rapport aux pertes). Même si nous raisonnons ici sur des phénomènes dynamiques, qui ne sont pas une image des pertes mais de la dynamique de ces dernières, il nous semblait tout de même logique que la dynamique soit elle aussi impactée par le vieillissement. Cela ne semble pas être le cas ici.



(a) Campagne 1 (profil complet) **(b) Campagne 2 (P_{min})** **(c) Campagne 3 (P_{max})**

Figure 3.39. Comparaison entre les diagrammes de Nyquist d'activation à t_0 et t_f pour les 3 campagnes à I_{nom}= 178 A.

La Figure 3.40 résume l'évolution de la capacité double couche C_{dc} entre t_0 et t_f pour les 3 campagnes de vieillissement à I_{nom}= 178 A.

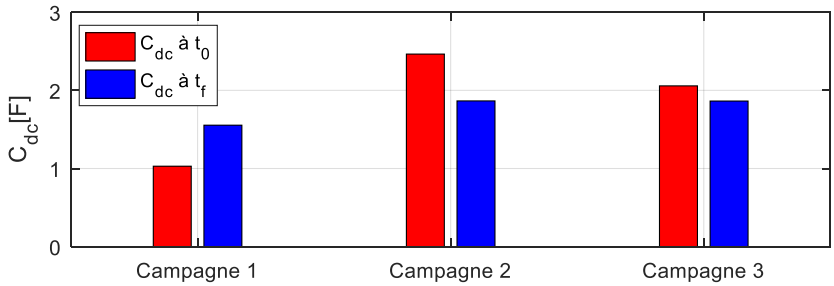


Figure 3.40 Evolution de la valeur de la C_{dc} entre t_0 et t_f pour toutes les campagnes de vieillissement à I_{nom}= 178 A

Le diagramme de Nyquist d'activation de la campagne 1 à t_0 n'est pas sous forme d'un demi-cercle parfait, donc la valeur obtenue de la C_{dc} de la campagne 1 à t_0 pourrait ne pas être représentative.

La difficulté de considérer l'évolution de la C_{dc} comme indicateur pour le suivi de l'état de santé de la pile réside dans le fait qu'on assimile les diagrammes d'impédance de l'activation à des demi-cercles parfaits. Le fait de prendre cette hypothèse nous oblige à poser la configuration la plus optimale des cellules R-C dépendamment de la complexité des données expérimentales afin d'approcher l'impédance d'activation à un demi-cercle, chose qui n'est pas évidente à faire sans *a priori*.

A ce jour, on ne peut confirmer la validité de cet indicateur pour le suivi de l'état de santé de la pile même si ces premiers résultats sont plutôt encourageants.

➢ *Spectres de diffusion*

On présente l'impédance de diffusion dans le diagramme de Nyquist des caractérisations de la campagne 2 (P_{min}) à I_{nom}= 178 A sur la Figure 3.41.

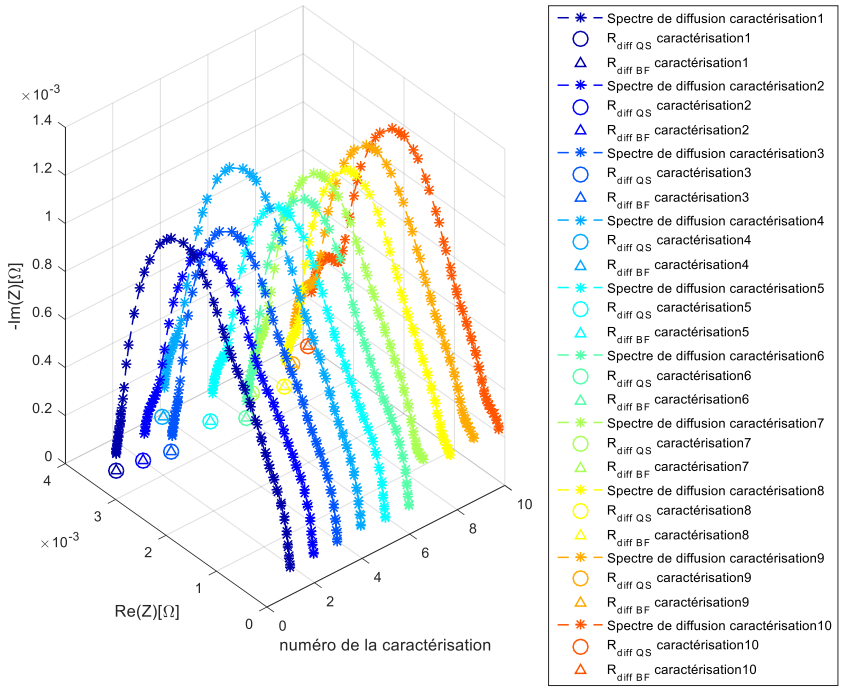


Figure 3.41. Evolution de l'impédance de diffusion dans le diagramme de Nyquist à I_{nom}= 178 A (Campagne 2).

Les spectres de diffusion sont plus compliqués à analyser à cause notamment de l'état hydrique variable au cours du temps. Pour investiguer plus sur ces phénomènes, on étudie l'évolution de leurs spectres de constantes de temps (Figure 3.42).

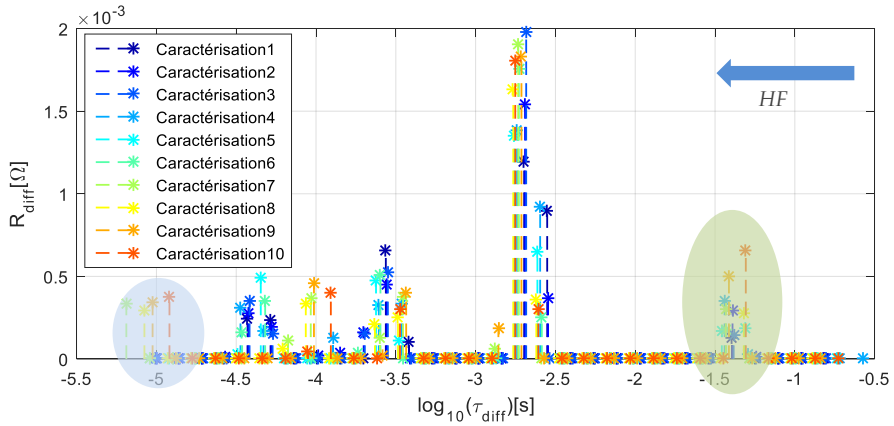
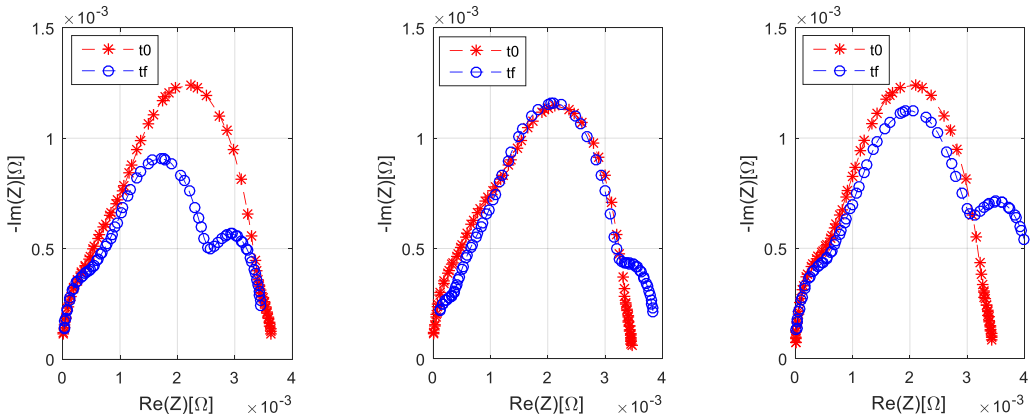


Figure 3.42. Evolution du spectre de constantes de temps de diffusion à I_{nom}= 178 A pour la campagne 2.

On constate sur les diagrammes de Nyquist de diffusion l'apparition de deux zones de constantes de temps : une à basses fréquences (aire verte sur la Figure 3.42), et une autre à hautes fréquences (aire bleue sur la Figure 3.42). On retrouve le même comportement au niveau des autres campagnes de vieillissement (voir Figure 3.43) traduit par l'apparition de deux pseudos demi-cercles (à basses et hautes fréquences). Ce phénomène est appréciable essentiellement sur les forts courants, pour lesquels les phénomènes de diffusion sont prépondérants.

L'observation des impédances de diffusion entre t_0 et t_f (Figure 3.34) montre de grandes différences de comportement entre le début et la fin de la campagne. Les phénomènes dynamiques de diffusion sont nettement impactés au cours du temps.



(a) Campagne 1 (profil complet) **(b) Campagne 2 (P_{min})** **(c) Campagne 3 (P_{max})**

Figure 3.43. Comparaison entre les diagrammes de Nyquist de diffusion à t_0 et t_f pour les 3 campagnes à I_{nom}= 178 A

A la vue de ces résultats, il semble difficile là encore de corréler les résultats obtenus avec le vieillissement des stacks. Les impédances ne permettent pas de mettre en évidence la sévérité du vieillissement lors des campagnes par exemple. On relève bien une sensibilité des impédances au temps de fonctionnement mais analyser l'origine de ces différences reste complexe. L'apparition d'une constante de temps aux basses fréquences pourrait malgré tout témoigner d'une modification des propriétés des GDL avec une tendance à l'engorgement plus importante qu'en début de vie et donc une constante de diffusion pour les gaz en augmentation.

Par ailleurs, nous pouvons noter un grand nombre de constantes de temps identifiées (5 ou 6 par campagne) à hautes fréquences. Nous pouvons expliquer ce résultat par le fait que l'algorithme d'optimisation essaie d'approximer la pente à 45° à haute fréquence par des couples R-C.

➢ *Spectres de l'impédance résiduelle*

Toujours pour la campagne 2, on trace maintenant le diagramme de Nyquist de l'impédance résiduelle (Figure 3.44) ainsi que le spectre des constantes de temps de cette impédance (Figure 3.45).

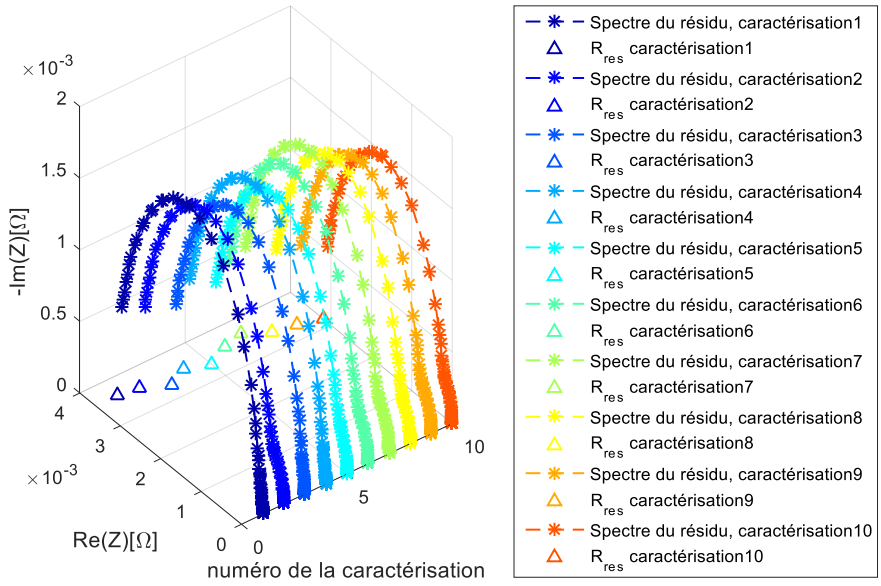


Figure 3.44. Evolution de l'impédance résiduelle dans le diagramme de Nyquist à I_{nom}= 178 *A*

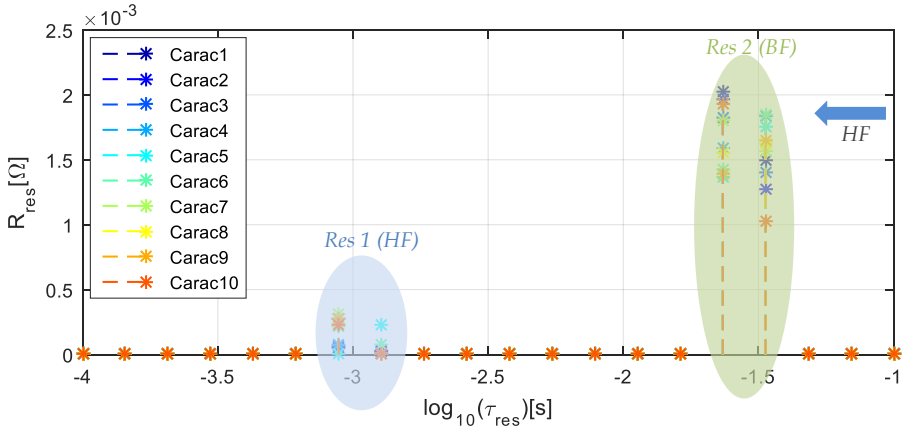
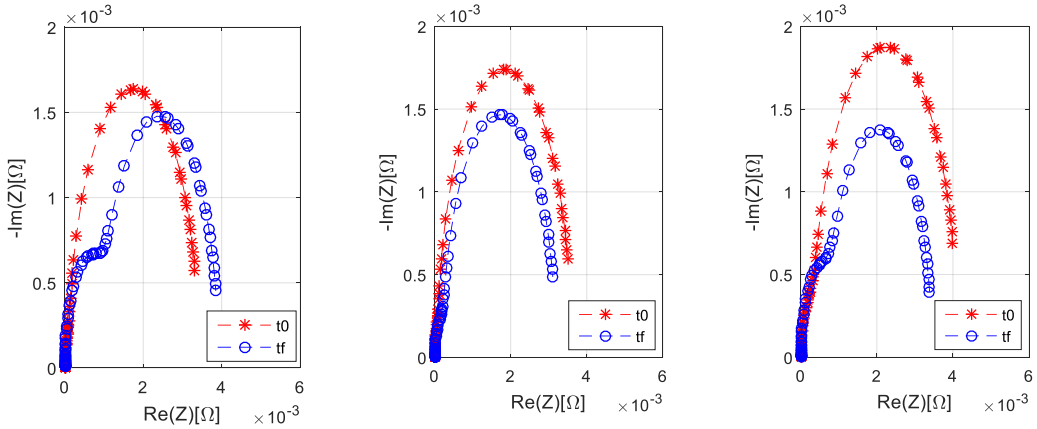


Figure 3.45. Evolution du spectre de constantes de temps de l'impédance résiduelle à I_{nom}= 178 *A*

On remarque sur la Figure 3.45 que le spectre de constantes de temps de l'impédance résiduelle fait apparaître deux zones bien distinctes en termes de valeurs des constantes de temps identifiées. Ces deux zones correspondent à des dynamiques

différentes, l'une étant caractérisée par des phénomènes lents et l'autre par des phénomènes rapides. Ces parties de l'impédance résiduelle seront analysées plus en détails dans le Chapitre 4 afin de séparer et reconstruire l'impédance relative à chaque partie.

Les impédances résiduelles en début et fin des 3 campagnes (Figure 3.46) sont différentes. Les changements les plus notables ont lieu dans la partie haute fréquence du diagramme (faibles valeurs de constantes de temps) et correspondent aux raies spectrales HF dans les spectres de constantes de temps.



(a) Campagne 1 (profil complet) **(b) Campagne 2 (P_{min})** **(c) Campagne 3 (P_{max})**

Figure 3.46. Comparaison entre les diagramme de Nyquist de l'impédance résiduelle à t_0 et t_f pour les 3 campagnes à I_{nom}= 178 A

➢ *Conclusion sur les spectres d'impédances et de constantes de temps des campagnes de vieillissement*

Nous avons pu constater que les spectres d'impédance et de constantes de temps sont sensibles au vieillissement. Toutefois, l'interprétation de l'évolution de ces derniers au cours du temps reste assez délicate.

Même si l'on n'arrive pas à clairement mettre en évidence des indicateurs ou signatures permettant de suivre le vieillissement au cours du temps à travers l'évolution des spectres ou des constantes de temps, les premiers résultats et pistes de l'approche sont assez encourageants.

Par ailleurs, encore une fois, la reproductibilité et la robustesse de la méthode ont été prouvées en caractérisant trois stacks neufs. Certes, en début de vie, les résultats de l'approche montrent que ces trois stacks sont par rapport aux impédances de diffusion et d'activation très similaires. Seule l'impédance résiduelle semble différente, ce qui laisse supposer ici encore une influence des conditions opératoires et/ ou de l'état hydrique de la pile.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons proposé un processus d'identification d'un modèle dynamique à partir de données issues de spectroscopies d'impédance. La spécificité de l'approche proposée est d'exploiter conjointement les deux caractérisations principales d'une pile à combustible, à savoir la courbe de polarisation et les SIE.

L'apport de cette approche est d'améliorer la cohérence entre la courbe V-I et la SIE en intégrant dans les définitions des impédances d'activation et de diffusion des lois et des paramètres identifiés utilisés dans la définition du modèle quasi-statique étudié dans le Chapitre 2.

Le second apport consiste à forcer l'égalité entre la pente de la contribution de chaque perte de la courbe V-I et la résistance à basse fréquence (coupure de l'axe des réels à basses fréquences) du spectre d'impédance. Il en résulte l'apparition d'une partie d'impédance résiduelle, nécessaire pour permettre cette égalité, afin de garantir qu'à fréquence nulle, les modèles statique et dynamique sont en cohérence.

Cette stratégie globale assure la séparation des différents phénomènes liés à la pile à combustible (activation et diffusion) dans le domaine dynamique en exploitant simultanément les données de plusieurs SIE.

Le modèle utilisé se base sur des ensembles de cellules R-C série, chaque ensemble étant assigné à la modélisation d'un phénomène particulier. Le modèle dynamique ainsi formulé propose également une façon originale pour représenter les impédances liées à chaque phénomène grâce à la représentation par des spectres de constantes de temps. Il est ainsi possible de mettre en évidence plus facilement qu'avec les diagrammes de Nyquist des différences dans les valeurs des constantes de temps des phénomènes impliqués.

A l'instar du Chapitre 2, l'approche suivie dans ce chapitre était d'appliquer la méthode sur des données d'une monocellule avec différents jeux d'AME avant de l'appliquer sur des données de vieillissement provenant d'un stack 6 cellules. Le modèle dynamique nous a permis de séparer les contributions dynamiques de l'activation, de la diffusion et de l'impédance résiduelle. Toutefois, il semble difficile à partir des résultats obtenus de clairement interpréter la sensibilité, pourtant constatée, de cette méthode aux caractéristiques et à l'état de santé de la pile. Les dynamiques de diffusion sont très variables et semblent sensibles à d'autres phénomènes que les propriétés intrinsèques de la PAC. L'impédance résiduelle constitue quant à elle un artefact de modélisation qui contient des informations qu'il faut apprendre à extraire

et à analyser. Cette dernière semble également sensible à des sollicitations extrinsèques à la pile qu'il faut caractériser. C'est ce que nous tenterons de réaliser dans le chapitre suivant.

L'exploitation des impédances et des spectres de constantes de temps liés aux phénomènes dynamiques reste donc inachevée et des expériences supplémentaires doivent être réalisées pour déterminer et interpréter leur sensibilité à d'autres caractéristiques intrinsèques (telles que la géométrie des canaux de diffusion des gaz par exemple) ou à différentes conditions opératoires (telles que l'alimentation en gaz (H_2/ O_2 ou H_2/ Air), la température, la stœchiométrie où l'humidité relative).

Chapitre 4

Eléments d'analyse de l'impédance résiduelle

Table des matières

4.1 Introduction 166
4.2 Revue des différentes pistes d'explication proposées dans la littérature 167
4.3 Analyse de l'impédance résiduelle 171
4.3.1 Cas des Mono-cellules étudiées 171
4.3.2 Cas des campagnes de vieillissement d'un stack 177
4.4 Etude de sensibilité de l'impédance résiduelle dans le cas du stack 181
4.4.1 Sensibilité à $I_{\lambda min}$ 181
4.4.2 Sensibilité à la variation de la pression 184
4.4.3 Sensibilité à un assèchement 185
4.5 Conclusion 188

4.1 Introduction

Dans les chapitres 2 et 3, nous avons proposé des méthodes basées « modèle » afin d'évaluer les performances d'une pile à combustible à partir de ses caractérisations principales (à savoir la courbe V-I et la SIE). Une approche globale d'identification a été mise en place pour garantir un maximum de cohérence entre ces deux types de caractérisations. Cette cohérence a pu être assurée en travaillant sur du multispectre et en introduisant la notion d'impédance résiduelle. Cette dernière nous a permis de réaliser une séparation des phénomènes dynamiques de diffusion et d'activation tout en garantissant une cohérence avec les informations issues des pentes de la courbe de polarisation.

L'interprétation de cette impédance résiduelle soulève cependant bien des interrogations. Elle constitue certes un artéfact que nous utilisons pour combler une information manquante dans notre modèle mais ne véhicule-t-elle pas des informations pertinentes pouvant être utiles à la compréhension de certains phénomènes, ou utiles au diagnostic ? A quels phénomènes physiques peut-elle être reliée ?

Nous verrons au cours de la partie bibliographique de ce chapitre que plusieurs manifestations basses fréquences particulières ont été constatées lors de l'exploitation des spectroscopies d'impédance. Ces dernières sont associées à plusieurs types de phénomènes comme l'oscillation des gaz dans les canaux, la prise en compte de certains mécanismes de réaction liés à la formation du peroxyde d'hydrogène ou à la dissolution du platine par exemple. Une revue sur les différentes investigations menées dans la littérature sur ce thème sera proposée au début de ce chapitre.

L'impédance résiduelle ne saurait en aucun cas modéliser ces phénomènes puisqu'elle est identifiée à partir de mesures trop peu basses fréquences pour les solliciter pleinement. Elle est cependant un lien entre la partie basse fréquence de la spectroscopie et la courbe de polarisation. Récemment, de nombreux articles ont mis en évidence l'existence de ce biais et les limites des modèles d'impédance classiques à le prendre en compte. Le comportement de l'impédance résiduelle est donc sans doute relié indirectement aux phénomènes précédemment cités. Il nous faut cependant identifier ces liens.

Nous avons dans le Chapitre 3 montré comment cette impédance résiduelle était utilisée à des fins d'identification sans pousser son analyse. Nous allons dans ce chapitre proposer de combler ce manque en tentant d'analyser plus précisément le comportement de cette impédance en fonction de divers facteurs.

En effet, en se basant sur la méthode des spectres de constantes de temps, une décomposition de l'impédance résiduelle sera faite moyennant une séparation fréquentielle des raies qui la représente. Cette méthode sera détaillée dans ce chapitre, et par la suite, appliquée aux données générées dans le chapitre 3 à partir des essais sur les monocellules, ainsi que sur les données issues des campagnes de vieillissement sur stack.

Une étude de sensibilité de l'impédance résiduelle sera également réalisée. Cette étude sera menée sur le stack utilisé dans les campagnes de vieillissement. Elle concernera le comportement de l'impédance résiduelle face au changement du mode d'asservissement du débit et de la stœchiométrie au courant demandé, ainsi qu'au changement de certaines conditions opératoires.

De premières conclusions seront dégagées à l'issue de cette étude. Ces conclusions suggèrent que plusieurs phénomènes seraient à l'origine de cette impédance, et seule la décomposition fréquentielle permet de les séparer et d'évaluer la contribution de chacun d'eux. Ce chapitre est clairement exploratoire.

4.2 Revue des différentes pistes d'explication proposées dans la littérature

Plusieurs pistes ont été abordées dans la littérature expliquant le biais modélisant la différence entre la résistance quasi-statique (R_{QS}) et la résistance basse fréquence mesurée sur la SIE (R_{BF}) d'une part, et l'existence d'une boucle inductive en basses fréquences sur certaines SIE d'autre part. Ces deux aspects peuvent être liés et leurs interprétations restent controversées dans la littérature.

Dans cette partie, une revue des principales hypothèses recensées dans la littérature est proposée.

- *Oscillations dans les canaux*

Les oscillations de courant en basses fréquences imposées par la SIE engendrent des oscillations de la concentration en gaz actifs (plus spécialement dans le compartiment cathodique). Ces oscillations sont difficiles à éviter avec un contrôle classique de la concentration des gaz. Cela affecte l'impédance locale le long des canaux et ainsi la réponse dynamique globale de la pile. Cette piste a été mise en évidence par Schneider et al [124] [125]. Selon les auteurs, cette oscillation ne pourrait être exclue de l'interprétation de la SIE à basses fréquences (en dessous de 10 *Hz*) même en utilisant des stœchiométries élevées.

Plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature pour modéliser ce phénomène [126] [127]. Chandesris et al [128] montrent que l'impédance des canaux pourrait être modélisée par l'ajout d'une cellule R-C (Figure 4.1).

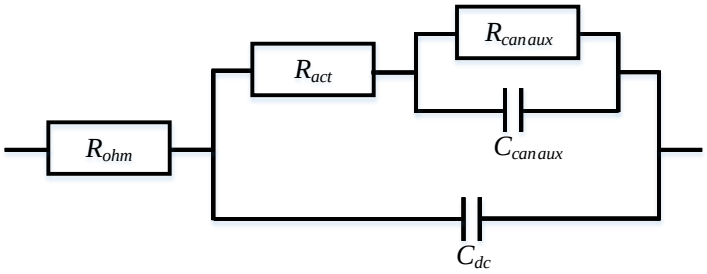


Figure 4.1. Modèle proposé par Chandesris et al [128]

L'impédance de la cellule R-C associée aux canaux est inversement proportionnelle à la stœchiométrie à la cathode. Selon [128], les valeurs de la résistance et de la capacité liées à la cellule modélisant l'impédance impliquée évoluent selon les équations Éq 4.1 et Éq 4.2 :

$$R_{canaux} = \frac{\gamma . R_{act}}{2.\lambda_{o_2} - 1} \qquad \textbf{Éq 4.1}$$

$$C_{canaux} = \frac{2.\lambda_{O_2} - 1}{\gamma . R_{actact}} . \frac{V}{2.Q} \qquad \textbf{Éq 4.2}$$

où :

γ : Deuxième paramètre de Tafel

λ_{O2} : Stœchiométrie de l'oxygène

V : Volume des canaux de la cathode (m^3)

Q : Débit d'air (m^3/s).

Les interactions avec l'asservissement des débits de gaz aux valeurs du courant à basses fréquences ne peuvent pas être exclues, et chaque banc d'essais a ses propres réglages pour la régulation des débits des gaz. En effet, le choix du réglage n'est pas évident. Plus la fréquence est élevée (plusieurs *Hz*), plus nous avons tendance à caler le débit sur la valeur moyenne du courant. Pour les fréquences intermédiaires (quelques centaines de *mHz*), et les basses fréquences (quelques dizaines de *mHz*), le débit devrait suivre l'évolution de la consigne en courant (voir Figure 4.2). Ceci peut engendrer des déphasages ou déformations de la consigne du débit par rapport à celle du courant et remet en question le caractère non intrusif de la SIE.

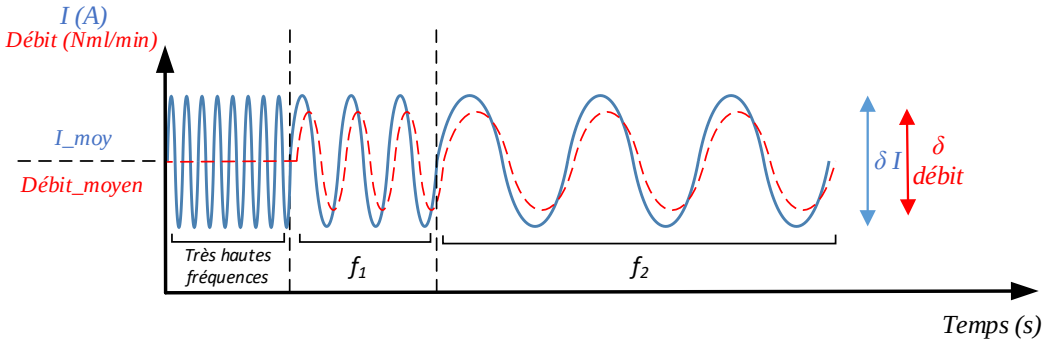


Figure 4.2. Ondes du courant et des débits lors de la réalisation de la spectroscopie.

A cela s'ajoute la variation de la stœchiométrie au cours du tracé de la courbe de polarisation. En fait, pendant le tracé des courbes de polarisation, les débits de gaz sont adaptés en fonction du courant débité par la pile. Les masses d'eau sont, à leurs tours, adaptées aux débits pour maintenir l'humidité constante. La valeur de la stœchiométrie minimale λ_{min} indique la densité de courant à partir de laquelle les débits sont maintenus constants $I_{\lambda min}$. La limite basse des régulateurs de débit liquide des CEM (évaporateurs contrôlés) impose la stœchiométrie minimale. Pour résumer, on peut distinguer deux zones lors de la caractérisation de la pile : au-dessus de $I_{\lambda min,}$ les caractérisations sont faites à débit asservi à la valeur du courant et à stœchiométrie fixe ; en dessous, le débit est maintenu à une valeur fixe et donc la stœchiométrie est variable selon la valeur du courant demandé.

➢ *Mécanismes réactionnels*

Dans [120], les auteurs ont enquêté sur le biais aux basses fréquences. Ils expliquent le comportement BF de l'impédance de la pile par un mécanisme réactionnel de réduction de l'oxygène (*Oxygen Reduction Reaction ORR*). Ils suggèrent que cette boucle est spécifique à la présence d'au moins deux étapes électrochimiques dans le mécanisme de l'ORR mettant en jeu les espèces OH_{ads} et O_2H_{ads}.

Cette hypothèse a été également étudiée dans [129]. Les auteurs ont développé deux modèles mécanistiques de l'impédance de la cathode permettant de reproduire la boucle BF. Ces modèles incluent la formation du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 comme intermédiaire de la réaction de l'ORR et/ ou l'oxydation du platine.

➢ *Oxydation du platine*

Lors de la réaction d'oxydation du platine, un recouvrement superficiel d'oxyde de platine *PtO* est formé. Il a été proposé que la formation du *PtO* ait une influence sur la boucle inductive. En plus du modèle mécanistique développé dans [129], l'hypothèse de l'oxydation du platine a été également traitée dans [130], un modèle physique reproduisant la boucle inductive en basses fréquences a été proposé incluant

l'oxydation du platine. Les auteurs, ainsi, suggèrent que la couche d'oxyde a une contribution importante dans l'impédance totale de la pile et ne peut être négligée dans la modélisation.

Très récemment, des travaux menés au laboratoire Laplace [131] ont confirmé qu'il était possible de reproduire la boucle inductive aux basses fréquences en introduisant dans le modèle d'impédance l'oxydation du platine.

- *Variation de l'hydratation de la membrane*

Schneider et al. [132] explique que la formation de cette boucle inductive est associée à l'oscillation de la résistance de la membrane en conséquence du changement du taux de production d'eau à la cathode. En effet, le courant alternatif utilisée pendant la SIE influe sur l'état hydrique de la membrane, ainsi sur sa résistivité aux basses fréquences. Ce phénomène, modélisé par l'apparition d'une constante de temps caractérisant la variation de l'hydratation de la membrane, conduirait à un décalage entre la résistance (R_{BF}) et la pente de la V-I (R_{QS}). Les travaux de Holmström et Wiezell [133] [134] vont dans ce sens en montrant que la variation de l'état hydrique de la membrane influence la réponse de la pile surtout aux basses fréquences (1 *Hz* jusqu'à 5 *mHz*). Selon les auteurs, la boucle aux basses fréquences se composerait d'une partie capacitive attribuée à l'assèchement de la membrane (côté anodique spécialement) et une partie inductive produite par la réhydratation de la membrane du côté anodique suite à l'ORR qui a lieu à la cathode.

- *Empoisonnement par du CO*

Les travaux traitant cette piste sont assez rares dans la littérature. Dans les deux articles [135] [136], les auteurs injectent un mélange de $H_2 + CO$ à l'anode et évaluent les performances la pile en la caractérisant par des SIE. Ils ont développé, par la suite, des modèles d'impédance permettant de prendre en compte la contamination par *CO*.

Des investigations concernant les phénomènes basses fréquences constatés sur d'autres types de piles (*Direct Methanol Fuel Cell DMFC et Phosphoric Acid Fuel Cell PAFC*) ont été menées par Pivac et al [84].

4.3 Analyse de l'impédance résiduelle

Dans cette partie, en se basant sur la notion de spectres de constantes de temps utilisée dans le Chapitre 3, nous allons essayer d'approfondir l'ensemble des phénomènes pouvant expliquer le comportement et l'évolution de cette impédance résiduelle. Pour ce faire, nous utiliserons une analyse approfondie des données générées lors du précèdent chapitre (Chapitre 3) concernant la monocellule (différents AME) et le stack (campagnes de vieillissement).

4.3.1 Cas des Monocellules étudiées

En analysant la différence $\Delta R(I)$ entre les résistances R_{BF} and R_{QS} en fonction du courant pour tous les AME (Figure 4.3), on observe globalement que ΔR évolue quasiment de la même façon pour les 3 AME. Cette évolution semble être liée à une fonction de type K/I.

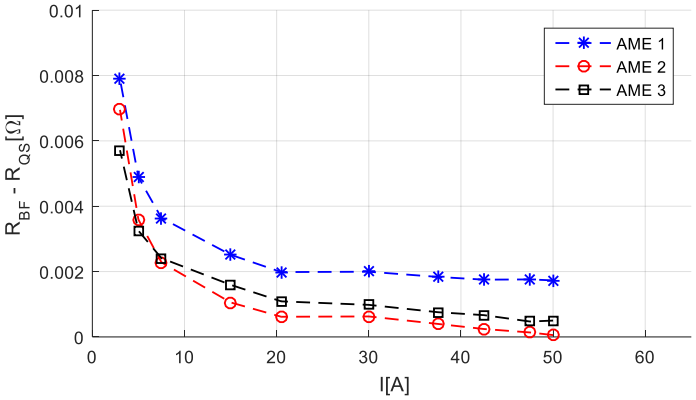
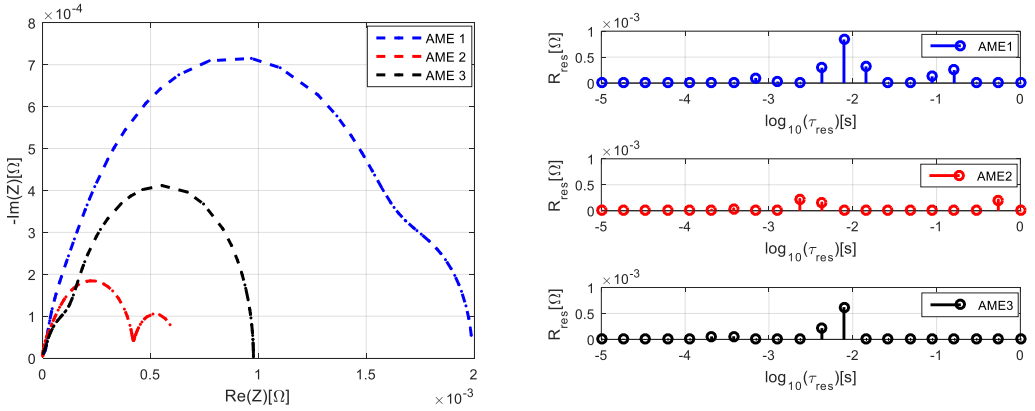


Figure 4.3. Tracé de la différence $\Delta R(I)$ entre $R_{BF}(I)$ et $R_{QS}(I)$ en fonction du courant pour les 3 AME.

La seule analyse quasi-statique de cette résistance n'est pas suffisante pour une compréhension complète des phénomènes pouvant être impliqués. Afin de mieux enquêter sur l'impédance résiduelle, on s'intéressera à sa signature dynamique par l'intermédiaire de son spectre de constantes de temps afin de pouvoir séparer les phénomènes mis en jeu selon leurs dynamiques.

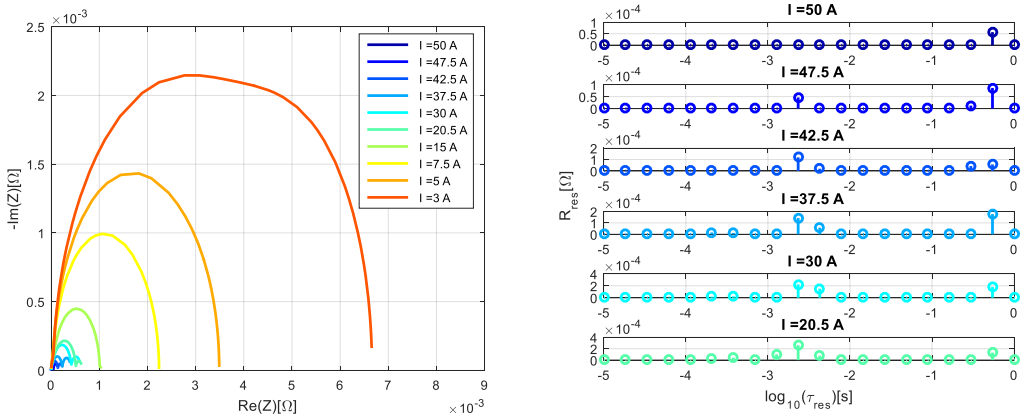
Les résultats obtenus en termes de spectres d'impédance et de spectres de constantes de temps du résidu pour les 3 AME sont tracés sur la Figure 3.28 pour I= 30 A. Nous rappelons que les spectres de l'impédance résiduelle, contrairement aux spectres d'activation et de diffusion, ne sont pas associés à des lois physiques particulières. Ils ne sont en particulier pas reliés explicitement aux courants de polarisation autour desquels sont réalisées les spectroscopies d'impédance.



(a) Diagramme de Nyquist **(b) Spectre de constantes de temps**

Figure 4.4. Diagramme de Nyquist et spectres de constantes de temps de l'impédance résiduelle des 3 AME à 30 *A*

Un exemple du diagramme de Nyquist de l'impédance résiduelle de l'AME 2 et de son spectre de constantes de temps pour plusieurs valeurs de courant est présenté sur la Figure 4.5. En observant les diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist, nous pouvons remarquer que les impédances résiduelles ont une évolution ordonnée en fonction de la valeur du courant de polarisation. Plus le courant de polarisation est faible, plus l'amplitude de l'impédance associée dans le plan de Nyquist est importante. En observant les spectres de constantes de temps, on remarque que l'impédance résiduelle semble composée de deux parties : une partie à hautes fréquences (constantes de temps rapides) et une autre à basses fréquences (constantes de temps lentes). Notons que cette remarque reste valable pour l'ensemble des points de courants autour desquels la SIE a été réalisée.



(a) Diagrammes de Nyquist de l'impédance résiduelle **(b) Spectre de constantes de temps**

Figure 4.5. (a) Diagrammes de Nyquist de l'impédance résiduelle pour tous les courants et (b) spectres de constantes de temps des courants [50 ; 47,5 ; 42,5 ; 37,5 ; 30 ; 20,5] *A* pour l'AME 2

Partant du spectre de constantes de temps de l'impédance résiduelle, nous proposons donc de séparer le spectre en deux zones fréquentielles. L'idée consiste à isoler les raies représentatives des constantes de temps liées aux parties hautes fréquences (appelées ici 'Res 1(HF)') des constantes de temps liées aux parties basses fréquences (appelées ici 'Res 2(BF)'), puis à reconstruire le diagramme de Nyquist pour chaque domaine fréquentiel isolé comme illustré sur la Figure 4.6. Comme nous l'avons évoqué dans la partie bibliographique, nous pensons que la partie basse fréquence de cette impédance pourrait être reliée aux phénomènes d'oscillation des gaz dans les canaux qui se manifestent à des dynamiques plutôt lentes.

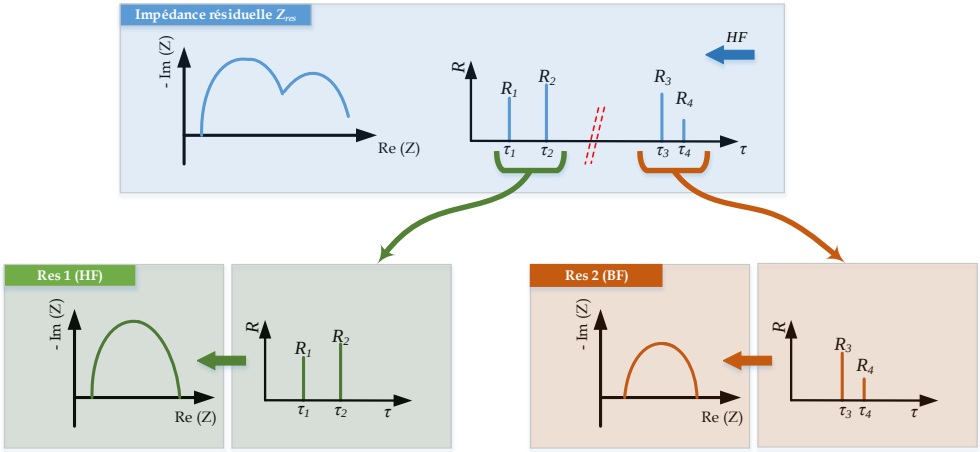


Figure 4.6. Processus de séparation des impédances résiduelles à basses et hautes fréquences.

Ce processus a été appliqué à l'ensemble des AME. Un exemple de ce processus appliqué à l'AME 2 à *I*= 30 *A* est illustré sur la Figure 4.7 et la Figure 4.8.

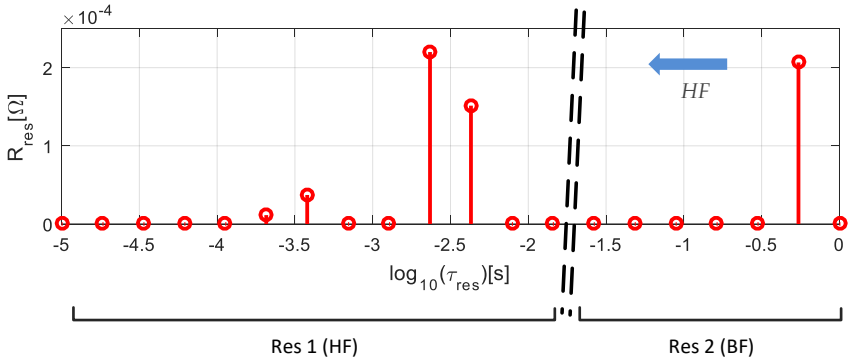
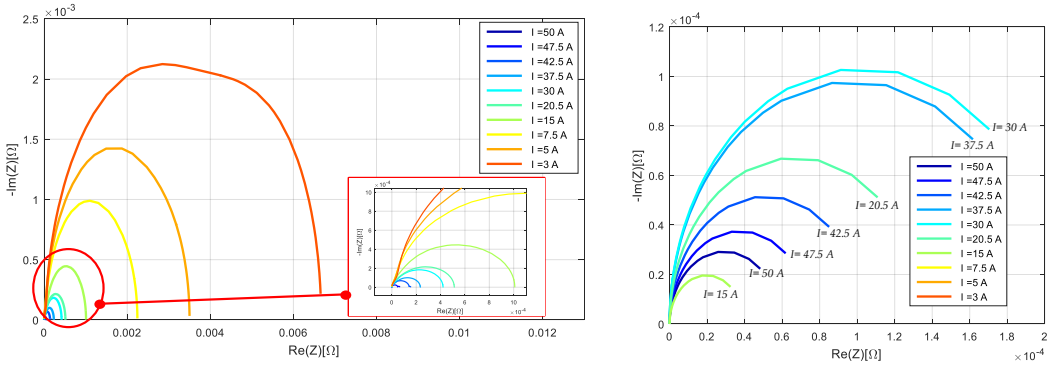


Figure 4.7. Exemple de séparation de la zone hautes fréquences (Res 1) et de la zone basses fréquences (Res 2) appliqué au spectre des constantes de temps de l'AME 2 à I=30 A.

Une fois la séparation des zones réalisée, on présente sur la Figure 4.8 le tracé de l'impédance reconstruite pour chaque zone dans le plan de Nyquist. Comme nous

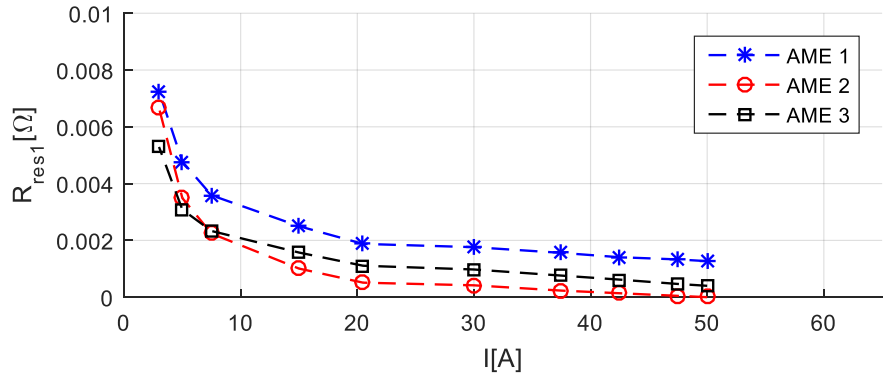
pouvons l'observer, les impédances HF et BF ont des comportements très différents. La partie HF met en évidence une impédance type demi-cercle dont le rayon varie inversement proportionnellement au courant. La partie BF évolue quant à elle plus aléatoirement.



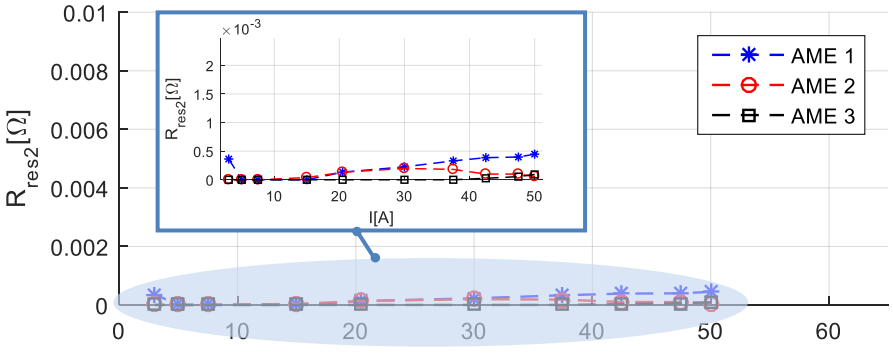
(a) Res 1 (HF) **(b) Res 2 (BF)**

Figure 4.8. Evolution de l'impédance résiduelle (a) à hautes fréquences (Res 1) et (b) à basses fréquences (Res 2) en fonction du courant pour l'AME 2.

Afin d'expliquer les tendances de chaque partie de l'impédance résiduelle, nous traçons les évolutions des résistances BF de l'impédance des deux zones en fonction du courant (Figure 4.9). Nous constituons ainsi un indicateur qui, certes, ne prend seulement en compte que la résistance BF des impédances, mais qui permet d'opter pour une vision plus synthétique de ces diagrammes d'impédance.



(a) R_{res1} (HF)

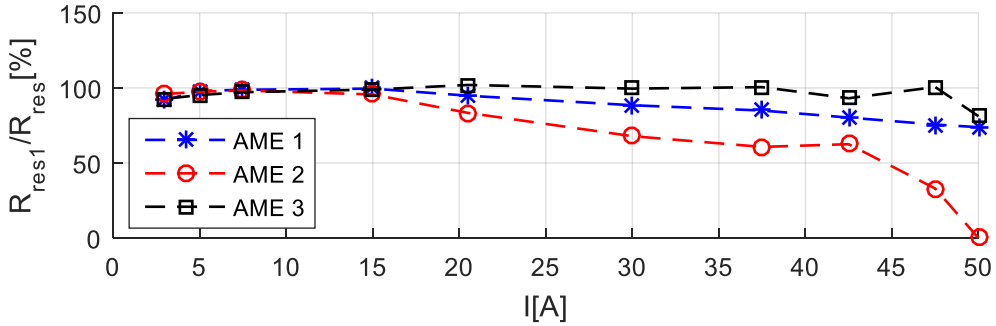


(b) R_{res2} (BF)

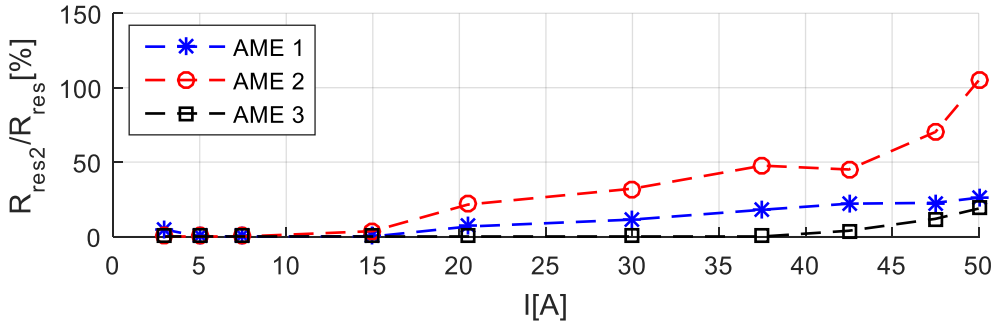
Figure 4.9. Evolution de la résistance à basses fréquences pour (a) Res 1 et (b) Res 2 en fonction du courant pour les 3 AME.

Comme nous pouvons le constater sur la Figure 4.9(a), la résistance de la première zone (R_{res1} *HF*) varie de manière inversement proportionnelle au courant et ce quel que soit l'AME considéré. Ce comportement n'est pas sans rappeler celui des phénomènes relatifs à l'oxydation du platine dont on sait qu'ils suivent eux aussi une loi de décroissance liée à l'inverse du courant de polarisation [131] de la même manière que les phénomènes d'activation. Ce lien semble logique : les phénomènes d'activation dépendent de la surface active du platine (comme démontré dans le Chapitre 2 traitant le modèle quasi-statique) et l'oxydation du platine modifie la surface active en fonction du courant. Les différences de valeurs entre les indicateurs des 3 AME nous semblent délicates à interpréter. Malgré tout, il apparait que ce sont les AME (1 et 3) ayant les plus fortes charges en platine qui présentent les plus grandes résistances R_{res1}. L'AME 2 bien moins chargée serait donc moins affectée par les phénomènes d'oxydation du platine.

Quant à la résistance de la seconde zone (R_{res2} BF), elle présente, comme le montre la Figure 4.9(b), une évolution très différente. Ce second indicateur est plus difficilement interprétable à partir de ces résultats. Il est à noter que les valeurs de R_{res2} sont assez proches pour les 3 AME. Si l'on regarde les contributions respectives de R_{res1} et R_{res2} à la résistance globale R_{res} (Figure 4.10), nous constatons que l'AME 2 semble se distinguer des 2 autres sans que nous ayons d'explication à proposer. Pour les AME 1 et 3, la contribution de R_{res2} est relativement faible (< 25 %) pour les courants inférieurs à 40 A. Il nous semble donc que la partie BF de l'impédance résiduelle est, pour cette gamme de courant, très peu représentative du comportement de la monocellule. Ce point est intéressant puisqu'il est à relier au mode de fonctionnement de la mono cellule qui est, rappelons-le, alimentée en H_2/O_2. Nous savons que, pour ce type d'alimentation, les phénomènes d'oscillation sont faibles par rapport par exemple à une alimentation en H_2/Air [137]. Nous pourrons vérifier, plus tard, si ces contributions sont différentes pour le stack, qui lui fonctionne en H_2/Air justement. Nous sommes donc tentés de relier ce résidu Res 2 aux phénomènes d'oscillations dans les canaux.



(a) Evolution de R_{res1}/R_{res} [%]



(b) Evolution de R_{res2}/R_{res} [%]

Figure 4.10. Evolution des pourcentages de R_{res1} et de R_{res2} par rapport à R_{res} en fonction du courant pour les 3 AME

Pour conclure cette partie (concernant la monocellule), notre approche de modélisation indique que cette impédance résiduelle est nécessaire pour décrire correctement les phénomènes dynamiques impliqués dans le fonctionnement d'une pile.

L'interprétation de sa signification physique reste cependant à améliorer. Afin de compléter ces tentatives d'explications formulées sur monocellule, nous allons nous intéresser à cette impédance lors des campagnes de vieillissement sur un stack. Nous profiterons spécifiquement de certaines mesures réalisées lors de plans d'expériences pour évaluer plus tard la sensibilité de cette impédance à certains paramètres opératoires.

4.3.2 Cas des campagnes de vieillissement d'un stack

On rappelle que toutes les campagnes ont été réalisées sur un stack de 1 kW composé de 6 cellules (SA= 178 cm^2) fonctionnant en H_2/Air dans les conditions opératoires suivantes : T= 65 °C, $P_{H2/Air}$= 1,5/ 1,5 $bara$, $HR_{H2/Air}$= 50/ 50 %, $\lambda_{H2/Air}$= 1,5/ 2. Notons que le fonctionnement H_2/Air constitue un facteur favorisant pour l'apparition des phénomènes d'oscillation des gaz dans les canaux [137].

Le choix a été fait de travailler à débit constant en dessous de $I_{\lambda min}$= 60 A, aussi bien lors des profils que lors des caractérisations.

Dans un premier temps, on présente, sur la Figure 4.11, le résultat brut de l'évolution de la résistance basse fréquence de l'impédance résiduelle R_{res} en fonction du courant pour la campagne 2 (P_{min}). L'évolution de R_{res} est très similaire à celle obtenue dans le cas de la monocellule. Cette résistance évolue quasi-inversement par rapport au courant. L'ensemble de ces constats est valable pour toutes les caractérisations et toutes les campagnes.

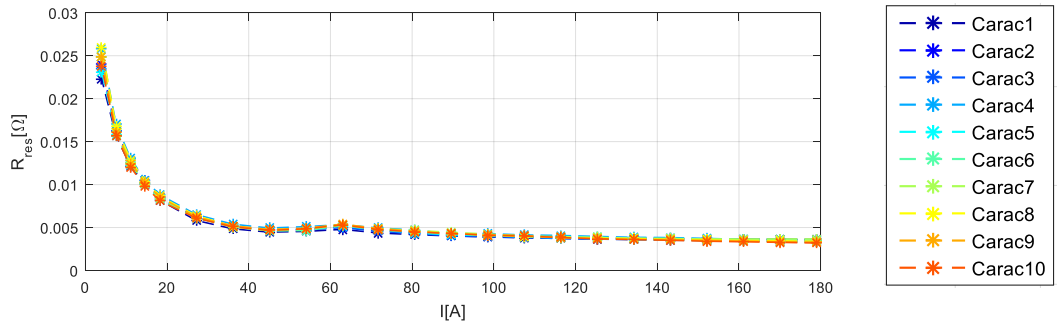
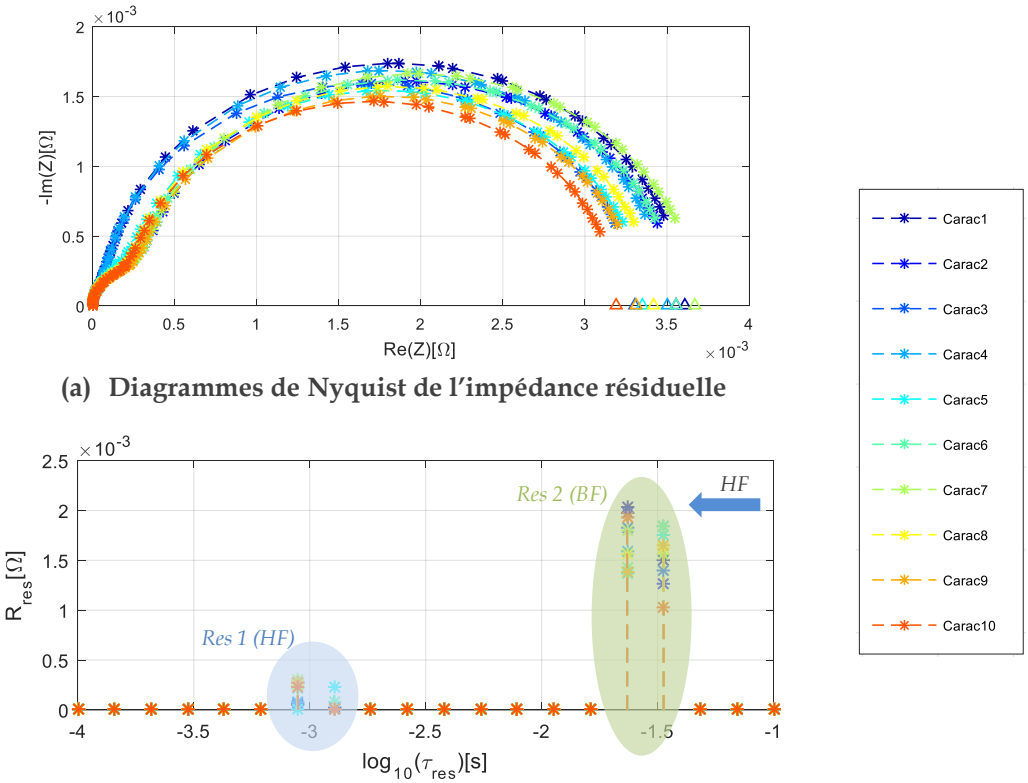


Figure 4.11. Evolution de R_{res} en fonction du courant pour la 2ème campagne (T= 65 °C, $P_{H2/Air}$= 1,5/ 1,5 $bara$, $HR_{H2/Air}$= 50/ 50 %, $\lambda_{H2/Air}$= 1,5/ 2).

En analysant les diagrammes de Nyquist et les spectres de constantes de temps de l'ensemble des caractérisations de la campagne 2 (P_{min}), deux parties fréquentielles se dégagent, comme dans le cas de la monocellule. Un exemple de caractérisation de la 2ème campagne à 178 A est donné sur la Figure 4.12.

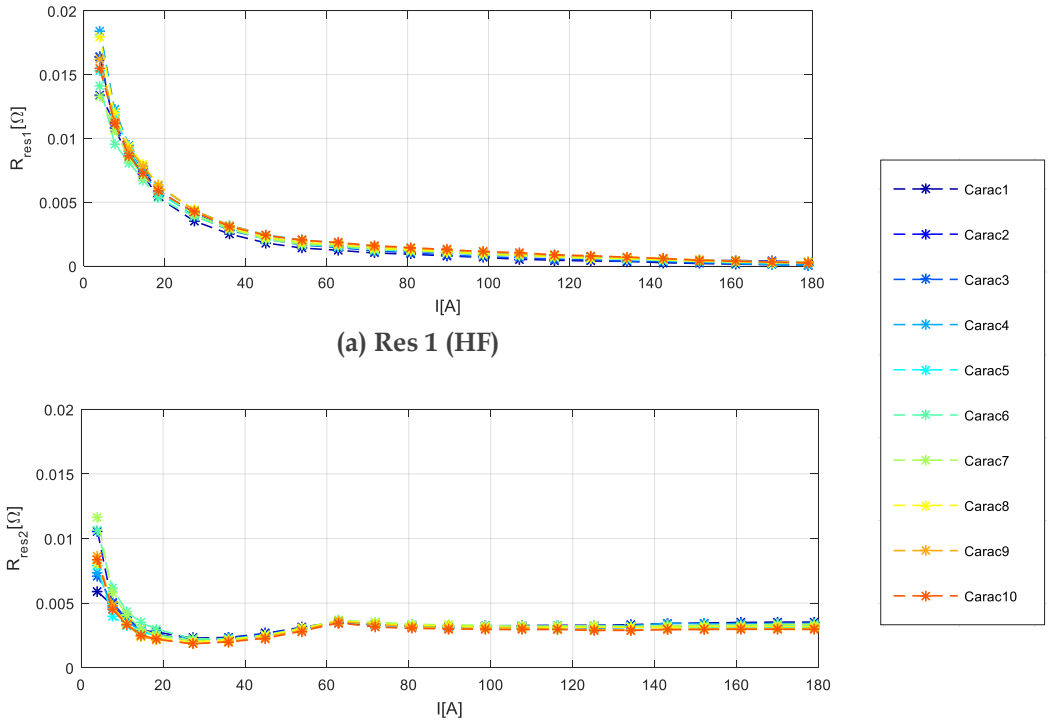


(a) Diagrammes de Nyquist de l'impédance résiduelle

(b) Spectre de constantes de temps de l'impédance résiduelle

Figure 4.12. Diagrammes de Nyquist et spectres de constantes de temps de l'impédance résiduelle de l'ensemble des caractérisations de la 2ème campagne à I_{nom}= 178 A

En suivant le processus de séparation de l'impédance résiduelle déjà utilisé auparavant, on isole les contributions fréquentielles des différentes parties de cette dernière. La Figure 4.13 montre les évolutions de R_{res1} (HF) et R_{res2} (BF).



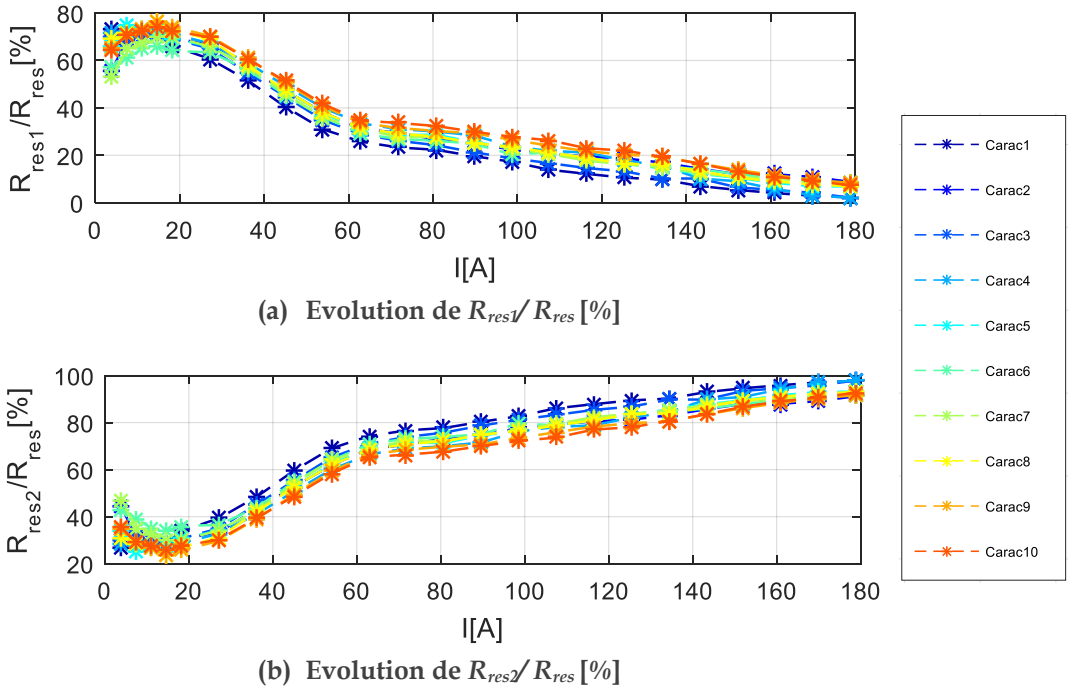
(a) Res 1 (HF)

(b) Res 2 (BF)

Figure 4.13. Evolution de R_{res1} (HF) et R_{res2} (BF) en fonction du courant pour toutes les caractérisations de la campagne 2.

On remarque que R_{res1} (HF) possède une évolution en $1/I$, tout comme l'évolution constatée sur les monocellules. La partie résiduelle à basses fréquences présente quant à elle un point d'inflexion. En analysant les conditions opératoires, nous constatons que ce point d'inflexion est relié à la valeur de $I_{\lambda min}$= 60 A, qui détermine la valeur du courant de polarisation pour laquelle les conditions de pilotage du banc changent (passage de stœchiométrie constante et débit régulé pour $I > 60$ A à stœchiométrie variable et débit constant pour $I < 60$ A). Ce constat est valable pour toutes les caractérisations. La partie BF présente donc une sensibilité accrue aux conditions d'exploitation de la pile, ce qui conforte l'hypothèse que cette partie de l'impédance soit sensible à la gestion des gaz (donc potentiellement aux phénomènes d'oscillation des gaz dans les canaux).

Il est également à remarquer que les contributions des parties R_{res1} et R_{res2} à la valeur de R_{res} sont différentes par rapport à celles obtenues dans le cas des monocellules (voir Figure 4.14). En effet, dès les faibles courants, la contribution de R_{res2} est plus importante que dans le cas des monocellules.



(a) Evolution de R_{res1}/R_{res} [%]

(b) Evolution de R_{res2}/R_{res} [%]

Figure 4.14. Evolution des pourcentages de R_{res1} et de R_{res2} par rapport à R_{res} en fonction du courant pour toutes les caractérisations de la 2ème campagne.

On rappelle que l'une des différences majeures des essais stack par rapport aux essais monocellules est le fonctionnement sous H_2/ Air. Cette variante peut expliquer les différences en termes de contribution de R_{res2} (BF), si l'on suppose que la partie de l'impédance résiduelle basse fréquence est liée aux phénomènes des oscillations dans les canaux (l'une des conclusions de la partie concernant les monocellules).

En effet, il a été constaté dans plusieurs études [95] [137] que lorsque l'oxygène pur est utilisé au lieu de l'air, il apparait que l'oscillation dans les canaux est de moindre importance. Une illustration de ce phénomène issue de [137] est montrée sur la Figure 4.15. Sur cette figure, les auteurs comparent les courbes de polarisation faites sous H_2/O_2, H_2/Air et H_2/Héliox[6], les dérivées de ces courbes à 0,8 A/cm² sont par la suite placées dans le diagramme de Nyquist avec les SIE faites à la même densité de courant.

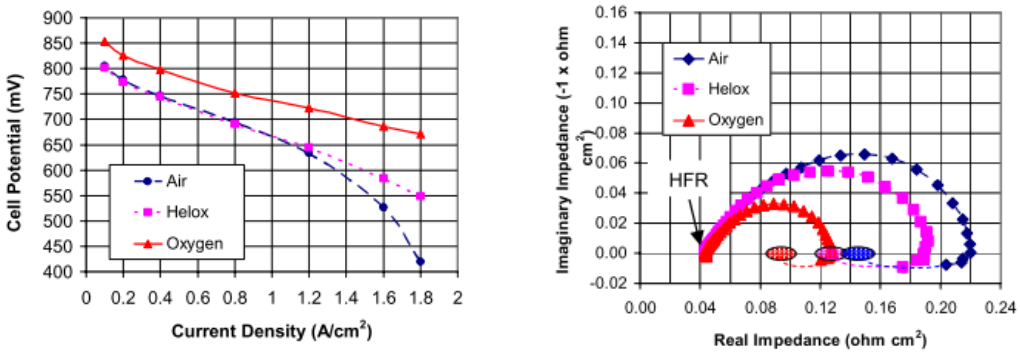


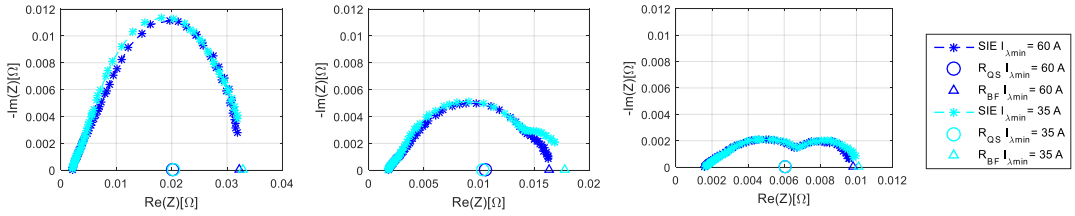
Figure 4.15. Illustration de l'impédance résiduelle sur des SIE à 0,8 A/cm^2 faites sous air, Héliox[6] et oxygène [137]. L'AME utilisé est de surface active de 5 cm^2 (25 microns, 0,4/ 0,4 mg_{Pt}/cm^2).

4.4 Etude de sensibilité de l'impédance résiduelle dans le cas du stack

Suite aux précédents résultats, on évaluera dans un premier temps la sensibilité de l'impédance résiduelle à la variation de $I_{\lambda min}$, donc implicitement à la variation de la stœchiométrie (sur une zone de courant). Dans un temps second, une évaluation de la sensibilité par rapport à la variation de pression sera menée. Et finalement, l'impact d'un assèchement sur l'impédance résiduelle sera évalué.

4.4.1 Sensibilité à $I_{\lambda min}$

Dans cette partie, on teste la sensibilité de la résistance liée à l'impédance résiduelle au changement de $I_{\lambda min}$ qui prendra ici deux valeurs (60 A ; 35 A). Tout d'abord, on compare les diagrammes de Nyquist de 3 SIE faites à 3 niveaux de courant différents (11 A ; 27 A ; 107 A). Les résultats sont présentés sur la Figure 4.16.



(a) 11 A **(b) 27 A** **(c) 107 A**

Figure 4.16. Comparaison des diagrammes de Nyquist de 3 SIE faites à 11 A, 27 A et 107 A

[6] Héliox ou Hélox est un mélange d'oxygène (~21 %) et d'hélium (~79 %).

Ces premiers résultats suggèrent qu'à 11 *A* et 107 *A*, les diagrammes de Nyquist obtenus pour les deux valeurs de $I_{\lambda min}$ sont assez proches. En revanche, à 27 *A*, les diagrammes de Nyquist sont différents à basses fréquences. Afin d'affiner l'analyse des différences remarquées à 27 *A*, on trace l'évolution de R_{res} en fonction du courant sur la Figure 4.17. Nous pouvons sur cette figure observer les points d'inflexion déjà constatés. Ces derniers sont précisément corrélés avec les valeurs de $I_{\lambda min}$, ce qui démontre la sensibilité de l'impédance résiduelle aux procédés d'alimentation en gaz.

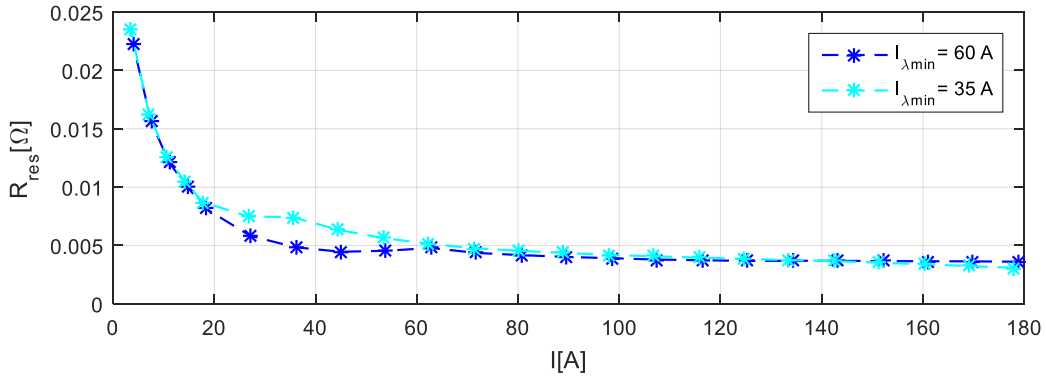


Figure 4.17. Comparaison de l'évolution de R_{res} entre $I_{\lambda min}$= 60 *A* et $I_{\lambda min}$= 35 *A* en fonction du courant (*T*= 65 °*C*, $P_{H2/Air}$= 1,5/ 1,5 *bara*, $HR_{H2/Air}$= 50/ 50 %, $\lambda_{H2/Air}$= 1,5/ 2).

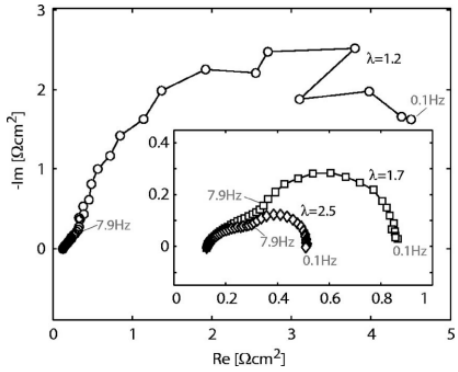
Pour une meilleure analyse, les courbes de la Figure 4.17 peuvent être décomposées en plusieurs parties, chacune spécifiant les conditions de pilotage du banc d'essais en fonction du courant, comme le montre le Tableau 4.1.

Tableau 4.1. Décomposition de l'évolution de R_{res} en fonction des gammes de courant

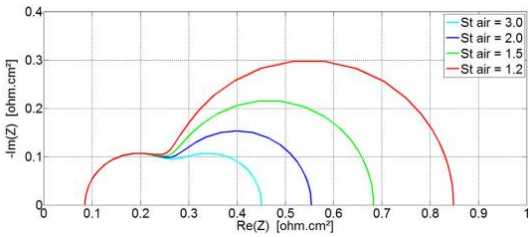
	178 *A* → 60 *A*	**60 *A* → 35 *A***	**35 *A* → 0 *A***
$I_{\lambda min}$= 60 *A*	• λ constant • Débit asservi	• λ variable • Débit constant	
$I_{\lambda min}$= 35 *A*	• λ constant • Débit asservi		• λ variable • Débit constant
Conclusions	Même mode de contrôle, donc mêmes valeurs de R_{res}.	La stœchiométrie de la configuration $I_{\lambda min}$= 60 *A* augmente réduisant dans un 1er temps la valeur de R_{res}.	La stœchiométrie évolue pour la configuration $I_{\lambda min}$= 35 *A* faisant réduire R_{res} dans un 1er temps. Les mêmes valeurs de R_{res} sont obtenues une fois que les évolutions de λ se rejoignent pour le même débit.

La Figure 4.17 et le Tableau 4.1 mettent en évidence l'impact du mode de contrôle des débits et des stœchiométries sur l'impédance résiduelle. Ce constat a été rapporté

dans plusieurs études [124] [128] (voir Figure 4.18). Une forte stœchiométrie stabiliserait les oscillations dans les canaux réduisant ainsi l'impédance résiduelle. L'impact de la stœchiométrie a été pris en compte dans le modèle développé dans [128].



(a) SIE à 100 *A* d'une pile de surface active de 200 *cm²* fonctionnant en *H₂*/ Air [124]

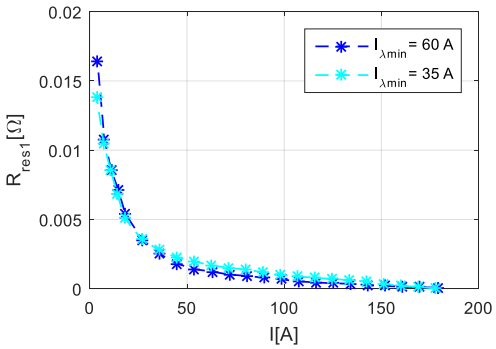


(b) SIE à 0,4 A/cm² d'un stack PEMFC de surface active de 220 *cm²* (*H₂*/ Air) [128]

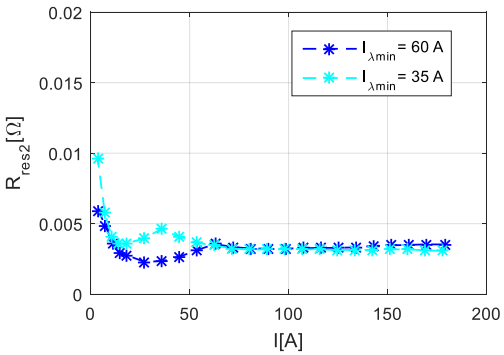
Figure 4.18. Evolution de la SIE en fonction de la variation de la stœchiométrie

D'après l'analyse de sensibilité à la variation de $I_{\lambda min}$, on s'est assuré de l'impact de la stœchiométrie sur l'impédance résiduelle. Ce constat confirme l'existence d'une partie de cette impédance représentant les phénomènes d'oscillation dans les canaux, étant donné que ces derniers sont fortement dépendants de la stœchiométrie. La problématique révélée maintenant est de savoir si seul ce phénomène est à l'origine de la variation de l'impédance résiduelle constatée auparavant et s'il est possible d'isoler son impact.

Pour en savoir plus, on procède à une séparation fréquentielle des deux parties de R_{res}. Les résultats de cette séparation sont tracés sur la Figure 4.19.



(a) Res 1 (HF)



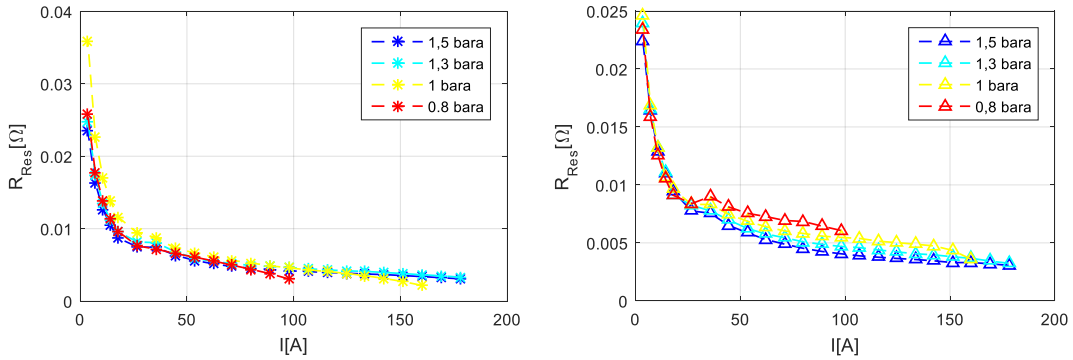
(b) Res 2 (BF)

Figure 4.19. Comparaison de l'évoluttion de R_{res1} et R_{res2} en fonction du courant à $I_{\lambda min}$= 60 *A* et $I_{\lambda min}$= 35 *A*

Il est à noter que R_{res1} (HF) reste quasiment invariant, et indépendant au changement de $I_{\lambda min}$. L'allure de cet indicateur est la même que celle constatée lors des essais avec les monocellules. Il est intéressant de constater que seul R_{res2} (BF) est impacté par le changement de $I_{\lambda min}$ puisque l'on voit nettement que c'est cette quantité qui porte les points d'inflexion précédemment constatés. Ce constat plaide, encore une fois, en faveur des conclusions faites dans la partie 'monocellules', à savoir que seul R_{res2} est sensible aux alimentations en gaz.

4.4.2 Sensibilité à la variation de la pression

Dans cette section, on compare l'évolution de R_{res} en fonction de la pression des gaz (des deux côtés) à deux températures (65 °*C* et 80 °*C*). 4 valeurs de pression ont été testées : 1,5 *bara* ; 1,3 *bara* ; 1 *bara* ; 0,8 *bara*. Le reste des conditions opératoires reste invariant : $HR_{H2/Air}$= 50/ 50 %, $\lambda_{H2/Air}$= 1,5/ 2, $I_{\lambda min}$= 35 *A*.



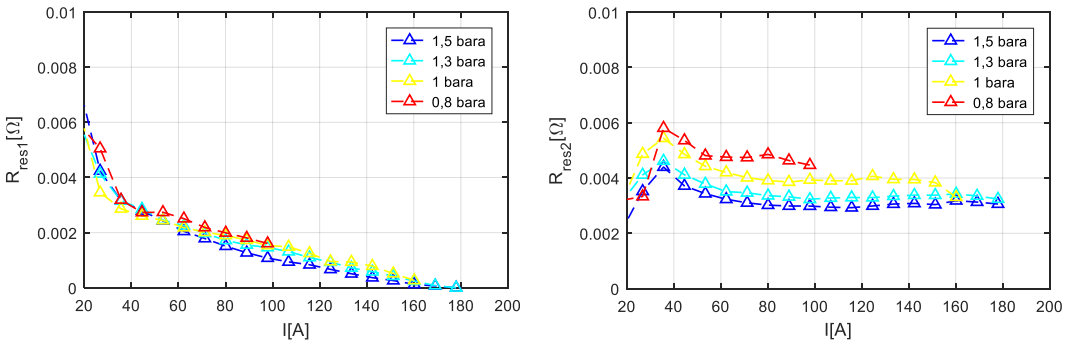
(a) 65 °*C* **(b) 80 °*C***

Figure 4.20. Evolution de R_{res} en fonction du courant à des pressions différentes pour deux températures (65 °*C* et 80 °*C*), ($HR_{H2/Air}$= 50/ 50 %, $\lambda_{H2/Air}$= 1,5/ 2, $I_{\lambda min}$= 35 *A*).

R_{res} est plus sensible à la pression quand on fonctionne à 80 °*C*. En effet, sur la Figure 4.20(b), deux remarques se dégagent :

- plus la pression augmente, moins R_{res} devient sensible à la stœchiométrie minimale ($I_{\lambda min}$= 35 *A*) jusqu'à ce que la valeur de la pression atteigne 1,5 *bara* où cette dépendance disparait quasiment
- plus la pression augmente, plus R_{res} a tendance à diminuer. Cela est peut-être dû à la concentration des gaz qui augmente dans les canaux.

La diversité des données et le placement des raies en fonction du courant de la SIE empêchent la bonne séparation des raies HF et BF de R_{res} pour les bas courants. La séparation des différentes zones fréquentielle est donc faite dans la gamme de 20 *A* à 178 *A*. Les évolutions de R_{res1} (HF) et R_{res2} (BF) dans cette gamme de courant sont présentées sur la Figure 4.21.



(a) Res 1 (HF) **(b) Res 2 (BF)**

Figure 4.21. Evolution de R_{res1} et R_{res2} en fonction du courant à des pressions différentes ($HR_{H2/Air}$= 50/ 50 %, $\lambda_{H2/Air}$= 1,5/ 2, $I_{\lambda min}$= 35 A, T= 80 °C).

La résistance R_{res2} (BF) est plus impactée par la variation de la pression, ce qui favorise l'hypothèse que cette quantité est sensible à l'oscillation de la concentration des gaz dans les canaux. En fait, plus la pression augmente, moins les oscillations de gaz dans les canaux sont importantes, et plus, par conséquent, l'impédance associée diminue. En revanche, R_{res1} varie peu en fonction de la pression et suit toujours une évolution en $1/I$. Les phénomènes d'oxydation du platine sont toujours privilégiés pour en expliquer l'allure.

4.4.3 Sensibilité à un assèchement

Dans cette partie de ce chapitre, on s'intéresse à l'analyse de la sensibilité de l'impédance résiduelle à un assèchement. Pour ce faire, on utilisera les données de la première campagne de vieillissement dont deux caractérisations ont été réalisées dans des conditions d'assèchement. La Figure 4.22 montre les données de la SIE de la première campagne à 178 A.

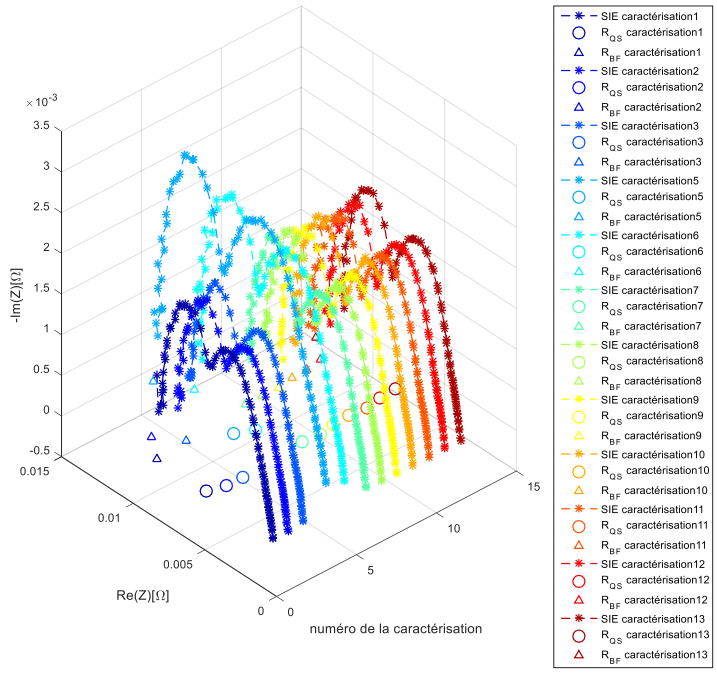


Figure 4.22. Evolution de la SIE, la résistance à basse fréquence R_{BF} et la résistance R_{QS} en fonction du temps à I_{nom}= 178 A pour la 1ère campagne (Profil complet)

Outre les valeurs élevées de la résistance ohmique des caractérisations 5 et 6 à cause de l'assèchement, ces caractérisations se distinguent également par une résistance BF assez élevée par rapport aux autres caractérisations (même constat pour tous les courants de la SIE). Après séparation de l'impédance résiduelle du reste des impédances, on trace R_{res} en fonction du courant pour quelques caractérisations de la 1ère campagne.

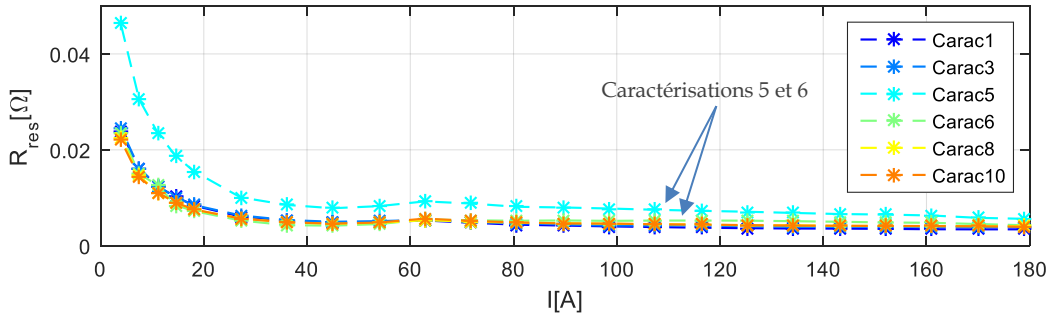
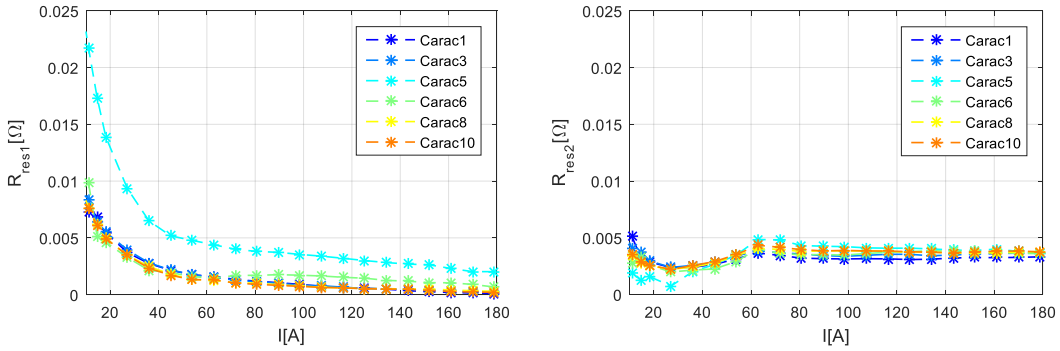


Figure 4.23. Evolution de R_{res} en fonction du courant pour la 1ère campagne (T= 65 °C, $P_{H2/Air}$= 1,5/ 1,5 $bara$, $HR_{H2/Air}$= 50/ 50 %, $\lambda_{H2/Air}$= 1,5/ 2, $I_{\lambda min}$= 60 A).

Comme la résistance BF de la SIE, les valeurs de R_{res} des caractérisations 5 et 6 restent élevées par rapport à celles des autres caractérisations, comme le montre la

Figure 4.23. Une séparation fréquentielle de R_{res} est réalisée et présentée sur la Figure 4.24.



(a) Res 1 (HF) **(b) Res 2 (BF)**

Figure 4.24. Evolution de R_{res1} (HF) et R_{res2} (BF) en fonction du courant pour quelques caractérisations de campagne 1.

Il est clair, à partir des résultats présentés, que R_{res1} (HF) est plus sensible à un assèchement que R_{res2} (BF). Ce constat plaiderait en faveur de l'hypothèse de l'influence de l'oxydation du platine, dont on sait qu'elle pourrait être sensible à un assèchement. Malgré la complexité de l'interprétation, comme on l'a vu dans le Chapitre 2, les phénomènes d'activation semblent être impactés par un assèchement. Ce lien semble logique : les phénomènes d'activation dépendent de la surface active du platine et l'oxydation du platine modifie la surface active en fonction du courant.

En revanche, la non sensibilité de R_{res2} (BF) à un assèchement confirme l'hypothèse que cette partie de l'impédance résiduelle soit plus vraisemblablement reliée aux phénomènes d'oscillation des gaz dans les canaux, ces derniers n'ayant que peu de raisons d'être influencés par un assèchement de la pile.

4.5 Conclusion

Les spectres d'impédance reflètent le comportement dynamique intrinsèque de la pile. Cependant, un biais entre la pente locale de la courbe de polarisation R_{QS} et la résistance basse fréquence du spectre d'impédance R_{BF} est systématiquement observé dans le cas de la monocellule comme dans le cas du stack. L'impédance résiduelle considérée dans le modèle permet d'absorber ce décalage tout en garantissant une cohérence entre les mesures de spectroscopie et les courbes de polarisation.

L'interprétation de cette impédance est cependant délicate et un certain nombre d'analyses complémentaires ont été réalisées dans ce chapitre pour favoriser notre compréhension.

Après une étude bibliographique des phénomènes pouvant expliquer en partie l'origine de cette impédance, un processus de séparation fréquentielle a été mis en place afin de tenter de séparer les contributions de chaque phénomène impliqué. La séparation du spectre de constantes de temps de l'impédance résiduelle a permis de mettre en évidence une sensibilité particulière de la partie basse fréquence aux conditions d'alimentation en gaz. Nous avons plus spécifiquement pu montrer que cet indicateur est sensible à la nature des gaz alimentant la pile. La sensibilité accrue de l'indicateur en alimentation H_2/Air renforce l'hypothèse d'un lien avec les phénomènes d'oscillation des gaz dans les canaux. La partie haute fréquence présente quant à elle toujours la même forme, que l'on soit en monocellule ou en stack et quels que soient les gaz d'alimentation. Ce comportement nous incite à y associer un comportement lié aux réactions d'oxydation du platine.

Outre la contribution de la méthode à élucider les différents phénomènes entrant en jeu dans le comportement dynamique de la pile, elle permet d'ouvrir des perspectives concernant les informations pouvant être englobées dans l'impédance résiduelle. Jusqu'à présent, les spectres et les impédances correspondant à la partie résiduelle ne peuvent pas être utilisés, avec notre niveau de connaissances actuel, pour déterminer davantage de paramètres du modèle, mais offrent des perspectives prometteuses pour expliquer certains phénomènes apparaissant aux basses fréquences.

Bien évidemment, l'étude menée dans ce chapitre est incomplète. Elle pourrait être avantageusement nourrie par des essais supplémentaires couvrant de plus larges gammes de conditions opératoires afin d'affiner les sensibilités constatées dans l'étude. Dans ce contexte, l'analyse d'essais sur des piles PEM haute température PEM-HT (fonctionnant à une température comprise entre environ 120 et 200 °C) ou des électrolyseurs pourrait être riche en enseignement. Les spécificités liées au fonctionnement de ces composants (changement de l'état physique de l'eau dans le

cas de la PEM-HT ou inexistence du biais dans le cas de l'électrolyseur par exemple) permettraient de mieux comprendre le « contenu » de cette impédance résiduelle.

D'autres améliorations pourraient être ajoutées, notamment en ce qui concerne l'automatisation de la séparation des constantes de temps du spectre de l'impédance résiduelle, afin de rendre la méthode plus générique. L'obtention des 2 impédances issues de cette séparation nous semble également une piste intéressante.

La possibilité d'associer à ces 2 impédances des modèles physiques avec des paramètres associés permettrait d'affiner l'analyse et de diagnostiquer avec plus de précision les phénomènes mis en jeu.

Les futurs travaux de modélisation pourraient ainsi être orientés, *a priori*, de la manière suivante : la partie résiduelle à hautes fréquences et l'impédance d'activation ne sont pas deux phénomènes différents, mais deux phénomènes couplés. Cette approche est abordée dans la thèse de M. Tognan [131].

De la même manière que pour les phénomènes d'activation, les phénomènes fluidiques apparaissant aux basses fréquences pourraient être considérés dans les travaux futurs comme une extension des phénomènes de diffusion considérés de manière classique.

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'est concentré sur le potentiel d'utilisation de méthodes d'identification afin de suivre l'état de santé d'une pile à combustible. La démarche d'identification passe par la prise d'information sur l'objet à surveiller. Ces informations doivent permettre de mettre l'objet dans des conditions opératoires permettant de solliciter l'ensemble des phénomènes que l'on cherche à identifier. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à deux outils de prise d'informations :

- la courbe de polarisation V-I : cette courbe montre l'évolution de la tension en fonction du courant de la pile en régime stabilisé dans des conditions opératoires données. Elle sollicite donc les phénomènes statiques de la pile
- la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) sur plusieurs paliers de courant : elle permet de connaitre les performances en régime dynamique (petit signal) le long de la courbe V-I dans des conditions opératoires données.

Il a été montré que seule l'exploitation conjointe de ces 2 types de mesures permet une caractérisation pertinente de l'état de santé de la pile. Nous proposons, et c'est une des originalités de ce travail, de coupler les deux caractérisations pour :

- d'une part assurer une cohérence entre les 2 types de caractérisations
- d'autre part permettre une séparation des différents phénomènes physico-chimiques dans les domaines quasi-statique et dynamique.

L'exploitation de ces deux caractérisations a été faite moyennant l'identification des paramètres de modèles reproduisant le comportement de la pile. Dans ce contexte, deux modèles ont été développés : un modèle quasi-statique dont les paramètres sont identifiés à partir de la courbe de polarisation et un modèle dynamique identifié à partir des données de la SIE. L'idée a consisté à construire des indicateurs permettant le suivi de l'état de santé du composant à partir de l'évolution des valeurs des paramètres des modèles développés.

Tout d'abord, dans le Chapitre 2, une identification a été réalisée à partir de la courbe de polarisation. Cette courbe peut être décrite via un modèle quasi-statique montrant l'évolution de la tension en fonction du courant. Ce modèle prend en compte les phénomènes liés à la tension théorique et aux différentes pertes régissant

le comportement d'une pile (pertes ohmiques, pertes d'activation et pertes par diffusion). Cependant, ce modèle ne permet pas par principe de représenter les phénomènes dynamiques au sein de la pile, ces derniers pouvant comporter des informations utiles pour le suivi de l'état de santé. D'où l'intérêt d'exploiter un autre modèle, dynamique cette fois, qui permet de caractériser les phénomènes liés à l'application d'excitations non stationnaires.

En se basant sur plusieurs études réalisées dans notre laboratoire [64] [92], l'exploitation des données de la SIE a donc été couplée avec un modèle électrique équivalent de type cellules R-C en série. Ce modèle présente l'avantage d'être sans *a priori* concernant le nombre de cellules nécessaires à la description des phénomènes dynamiques, ce qui lui apporte l'adaptabilité souhaitée compte tenu de la grande variabilité constatée sur les données expérimentales. En plus, ce modèle, de par sa construction, offre une possible représentation des impédances sous forme de spectres de constantes de temps en présentant les résistances de chaque cellule R-C en fonction des constantes de temps associées. Comme nous l'avons vu, ce type de représentation facilite l'analyse des phénomènes en offrant une vision fréquentielle immédiate des dynamiques impliquées.

Des lois émanant du modèle quasi-statique ont été introduites dans la modélisation dynamique et ont permis de distinguer les cellules R-C liées à chaque phénomène (diffusion et activation). Un deuxième couplage entre les représentations statique et dynamique a été introduit. Il a consisté à garantir une cohérence entre le modèle dynamique en basses fréquences et le modèle quasi-statique. La recherche de cette cohérence a fait apparaitre la notion d'impédance « résiduelle » modélisant le biais entre les deux modèles aux basses fréquences.

L'inhomogénéité et la complexité des dégradations au niveau d'une monocellule ou d'un stack compliquent l'analyse de l'influence de chaque changement au niveau des performances sur les paramètres des modèles identifiés. Pour pallier ce problème, l'idée proposée dans cette thèse a été de travailler, dans un premier temps, sur une monocellule avec différents jeux d'AME pour émuler des dégradations ciblées. Une fois cette première étape validée, nous avons testé l'approche sur des données issues de 3 campagnes de vieillissement d'un stack. L'objectif a été, à chaque fois, d'évaluer l'aptitude de la variation des paramètres des modèles développés à constituer des indicateurs permettant de suivre l'état de santé de la pile.

Des deux modèles, plusieurs résultats ont pu être dégagés. En effet, l'identification du modèle quasi-statique permet de :

- reproduire les données expérimentales de la V-I avec une faible erreur relative

- séparer les pertes pour chaque caractérisation
- pouvoir suivre la dégradation de la surface électro-active à travers le courant d'activation I_0 (un paramètre identifié du modèle), et percevoir les fuites internes à travers le paramètre du modèle I_n (dans le cas d'une monocellule). A ce jour, le suivi des fuites à travers le paramètre identifié I_n ne peut être définitivement confirmé.

Quant au modèle dynamique, en plus du très bon fitting des données de la SIE, il nous a permis de séparer les contributions dynamiques de l'activation, de la diffusion et de faire apparaître la notion d'impédance résiduelle. L'interprétation de ces impédances reste complexe mais elle offre une vision qui nous semble intéressante car elle permet une dissociation des phénomènes qui n'a, à notre connaissance, jamais été proposée dans la littérature. D'autres conclusions restent à confirmer telles que l'évolution de la valeur de la capacité double couche C_{dc} en fonction du chargement de platine. Toutefois, et contrairement au modèle quasi-statique, il semble difficile à partir des résultats obtenus grâce au modèle dynamique de clairement mettre en avant la sensibilité des paramètres du modèle à l'état de santé de la pile, ou en tout cas de clairement l'interpréter à ce jour. Il nous semble important dans ce contexte de mener des essais supplémentaires pour mieux comprendre les significations de ces impédances dynamiques. Des sollicitations différentes doivent être imaginées pour permettre une plus grande étude de sensibilité de ces différents éléments afin de mieux identifier les phénomènes impliqués.

Dans le dernier chapitre de cette thèse, une tentative d'explication des phénomènes associés à l'impédance résiduelle a été proposée. Cette impédance a été analysée via une approche de séparation fréquentielle afin de séparer la contribution des différents phénomènes la régissant. Plusieurs phénomènes, fréquentiellement dissociables, seraient à l'origine de cette impédance selon notre étude, comme les oscillations de gaz créées par les oscillations de courant imposées par la SIE, ou d'autres phénomènes tels que l'oxydation du platine.

Les travaux de cette thèse ouvrent plusieurs perspectives. Une des perspectives intéressantes serait de prendre en compte dans les modèles de nouveaux phénomènes physico-chimiques. Il serait de notre point de vue pertinent de se pencher sur la modélisation de phénomènes plus complexes comme l'oxydation du platine ou encore l'oscillation des gaz dans les canaux imposés par la SIE. Ces études nécessitent bien évidemment la mise en place de nouveaux essais permettant de mettre en évidence ces phénomènes. Toujours dans le cadre de la modélisation, d'autres travaux peuvent être menés sur le modèle dynamique, notamment l'ajout d'inductance(s) en parallèle avec l'ensemble des cellules R-C modélisant l'impédance résiduelle afin de prendre en compte certains phénomènes conduisant au rebouclage du diagramme

de Nyquist aux basses fréquences pour rejoindre la valeur de la pente de la courbe de polarisation. Bien évidemment, l'identification de ce type de paramètres nécessiterait ici encore de mettre en place des mesures complémentaires stables pour les basses fréquences. Ce dernier point reste difficile à mettre en œuvre à cause de l'instabilité et la non reproductibilité des données de la SIE dans cette gamme de fréquences.

Plusieurs investigations peuvent également être menées afin de faire des comparaisons qualitatives entre le comportement du modèle et les données expérimentales. Des essais avec ajout de diversités au niveau des composants de la pile et des conditions opératoires présenteraient l'un des points clés dans l'analyse du comportement dynamique de la pile. De plus, le croisement d'approches et des connaissances concernant d'autres dispositifs électrochimiques (PEM-HT ou électrolyseurs) permettrait d'éliminer ou de confirmer l'implication de certains phénomènes.

A travers cette conclusion, il apparait à quel point les aspects liés aux essais expérimentaux sont cruciaux dans ces études de modélisation/ identification. Trouver les bons essais pour solliciter les bons phénomènes et pouvoir ensuite les réaliser de bonne manière est un challenge. Les bancs d'essais, en constante amélioration depuis plusieurs années, et la compétence des équipes qui les exploitent, nous permettrons de relever ce défi et d'offrir une compréhension toujours plus poussée des phénomènes mis en jeu.

Références

[1] US Drive, « Fuel Cell Technical Team Roadmap ». Driving research and innovation for vehicle efficiency and energy sustainability, nov-2017.

[2] S. Satyapal, « 2017 Annual Merit Review and Peer Evaluation Meeting », vol. U.S. Department of Energy Hydrogen and Fuel Cells Program, juin 2016.

[3] « Comment les aéroports favorisent le développement durable ? », *L'EnerGeek*, 09-janv-2019. .

[4] « Le projet collaboratif PIPAA ». [En ligne]. Disponible sur: https://presse.bpifrance.fr/le-projet-collaboratif-pipaa-pilote-par-safran-beneficie-dune-aide-de-193-millions-deuros-dans-le-cadre-du-programme-dinvestissements-davenir-pia-opere-par-bpi/. [Consulté le: 27-juin-2019].

[5] Q. Li, R. He, J. O. Jensen, et N. J. Bjerrum, « Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100 °C », *Chem. Mater.*, vol. 15, nº 26, p. 4896‑4915, déc. 2003.

[6] J. Wu *et al.*, « A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies », *J. Power Sources*, vol. 184, nº 1, p. 104‑119, sept. 2008.

[7] « Cours du platine en Euro (EUR) et graphique historique | GoldBroker.fr ». [En ligne]. Disponible sur: https://www.goldbroker.fr/cours/platine/eur. [Consulté le: 11-déc-2018].

[8] A. Bazylak, « Liquid water visualization in PEM fuel cells: A review », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 34, nº 9, p. 3845‑3857, mai 2009.

[9] F. Kreith et D. W. Pepper, « MECHANICAL and AEROSPACE ENGINEERING ».

[10] B. D. Cunningham, J. Huang, et D. G. Baird, « Development of bipolar plates for fuel cells from graphite filled wet-lay material and a thermoplastic laminate skin layer », *J. Power Sources*, vol. 165, nº 2, p. 764‑773, mars 2007.

[11] CEA, la filière hydrogène, « Des concepts innovants pour les plaques bipolaires ». 2005.

[12] F. Gloaguen, « Etude et développement de plaques composites bipolaires pour piles à combustible », Thèse doctorale, Grenoble, 2013.

[13] Jason Parsons, « Low cost, durable seals for PEM Fuel Cells ». UTC Power Corporation, 21-mai-2009.

[14] Flade, « Fuel cell systems for aircraft applications ». FC Workshop 2015, 2015.

[15] Kallo, *Fuel Cell System Development and Testing for Aircraft Applications*. 2010.

[16] V. Rouss *et al.*, « Mechanical behaviour of a fuel cell stack under vibrating conditions linked to aircraft applications part I: Experimental », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 33, nº 22, p. 6755‑6765, nov. 2008.

[17] Kamil janusz Mrozewski, « Diagnosis of mechanical tightening of a single polymer electrolyte membrane fuel cell (LT-PEM and HT-PEM) in aeronautical applications », Thèse doctorale, 2019.

[18] R. Alink, D. Gerteisen, et M. Oszcipok, « Degradation effects in polymer electrolyte membrane fuel cell stacks by sub-zero operation—An in situ and ex situ analysis », *J. Power Sources*, vol. 182, nº 1, p. 175‑187, juill. 2008.

[19] R. Peters et R. C. Samsun, « Evaluation of multifunctional fuel cell systems in aviation using a multistep process analysis methodology », *Appl. Energy*, vol. 111, p. 46‑63, nov. 2013.

[20] Friedrich, « Fuel Cell Systems for Aircraft Application », 2009.

[21] AFHYPAC, « LES APPLICATIONS SPATIALES ET AERONAUTIQUES DE L'HYDROGENE ». 2015.

[22] « Boeing Flies First Ever Battery Fuel Cell Plane! | Inhabitat - Green Design, Innovation, Architecture, Green Building ». [En ligne]. Disponible sur: https://inhabitat.com/transportation-tuesday-boeing-flies-first-fuel-cell-plane/. [Consulté le: 11-déc-2018].

[23] I. & Technologies, « HY4 : l'avion de tourisme à hydrogène », nov. 2015.

[24] G. ROMEO, « RAPID 200-Fuel Cell, first aeroplane in Europe and in the World fuelled by hydrogen »,. 2010.

[25] VOI, « Hydrogenius Flying with a Fuel Cell ». EWADE 2009, May 14th 2009, Sevilla, 2009.

[26] « HYCARUS ». [En ligne]. Disponible sur: http://hycarus.eu/. [Consulté le: 29-juin-2019].

[27] « FLHYSAFE ». [En ligne]. Disponible sur: https://www.flhysafe.eu/. [Consulté le: 29-juin-2019].

[28] V. Phlippoteau, « Outils et Méthodes pour le diagnostic d'un état de santé d'une pile à combustible », Thèse doctorale, Institut National Polytechnique de Toulouse INPT, Toulouse, 2009.

[29] N. Fouquet, C. Doulet, C. Nouillant, G. Dauphin-Tanguy, et B. Ould-Bouamama, « Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements », *J. Power Sources*, vol. 159, nº 2, p. 905‑913, sept. 2006.

[30] J.-M. Le Canut, R. M. Abouatallah, et D. A. Harrington, « Detection of Membrane Drying, Fuel Cell Flooding, and Anode Catalyst Poisoning on PEMFC Stacks by Electrochemical Impedance Spectroscopy », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, nº 5, p. A857, 2006.

[31] Y. Wang et C.-Y. Wang, « Dynamics of polymer electrolyte fuel cells undergoing load changes », *Electrochimica Acta*, vol. 51, nº 19, p. 3924‑3933, mai 2006.

[32] F. Barbir, H. Gorgun, et X. Wang, « Relationship between pressure drop and cell resistance as a diagnostic tool for PEM fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 141, nº 1, p. 96‑101, févr. 2005.

[33] W. He, G. Lin, et T. Van Nguyen, « Diagnostic tool to detect electrode flooding in proton-exchange-membrane fuel cells », *AIChE J.*, vol. 49, nº 12, p. 3221–3228, 2003.

[34] J. Kang et J. Kim, « Membrane electrode assembly degradation by dry/wet gas on a PEM fuel cell », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, nº 23, p. 13125‑13130, déc. 2010.

[35] K. Panha, M. Fowler, X.-Z. Yuan, et H. Wang, « Accelerated durability testing via reactants relative humidity cycling on PEM fuel cells », *Appl. Energy*, vol. 93, p. 90‑97, mai 2012.

[36] H. Tang, S. Peikang, S. P. Jiang, F. Wang, et M. Pan, « A degradation study of Nafion proton exchange membrane of PEM fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 170, nº 1, p. 85‑92, juin 2007.

[37] C. Kunusch, P. Puleston, et M. Mayosky, « PEM Fuel Cell Systems », in *Sliding-Mode Control of PEM Fuel Cells*, London: Springer London, 2012, p. 13‑33.

[38] E. Cho, « A Study on Performance Degradation of PEMFC by Water Freezing », *J Electrochem Soc*, vol. 150, nº 12, p. A1667–A1670, 2003.

[39] E. Cho *et al.*, « Effects of Water Removal on the Performance Degradation of PEMFCs Repetitively Brought to < 0 ° C », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, nº 5, p. A661‑A665, mai 2004.

[40] J. Tan, Y. J. Chao, X. Li, et J. W. Van Zee, « Degradation of silicone rubber under compression in a simulated PEM fuel cell environment », *J. Power Sources*, vol. 172, nº 2, p. 782‑789, oct. 2007.

[41] U. D. F. C. T. Team, « Appendix A: FCTT AST and Polarization Curve Protocols for PEMFCs », 2013.

[42] M. F. Mathias *et al.*, « Two fuel cell cars in every garage », *Electrochem Soc Interface*, vol. 14, nº 3, p. 24–35, 2005.

[43] R. L. Borup, J. R. Davey, F. H. Garzon, D. L. Wood, et M. A. Inbody, « PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements », *J. Power Sources*, vol. 163, nº 1, p. 76‑81, déc. 2006.

[44] Rod Borup, Michaek Inbody, John Davey, David wood, Fernando Garzon, José Tafoya, Jian Xie, Susan Pacheco, « Technical Barriers », 2004.

[45] W. Schmittinger et A. Vahidi, « A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 180, nº 1, p. 1‑14, mai 2008.

[46] G. Hinds, *Performance and durability of PEM fuel cells: a review*. National Physical Laboratory Teddington, UK, 2004.

[47] Benoit VION-DURY, « Mécanismes de vieillissement des électrocatalyseurs de pile à combustible de type PEMFC ». Thèse université de Grenoble, 2011.

[48] R. Borup *et al.*, « Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation », *Chem. Rev.*, vol. 107, nº 10, p. 3904-3951, oct. 2007.

[49] R. Mohtadi, W. -k. Lee, et J. W. Van Zee, « Assessing durability of cathodes exposed to common air impurities », *J. Power Sources*, vol. 138, nº 1-2, p. 216-225, nov. 2004.

[50] Y. Nagahara, S. Sugawara, et K. Shinohara, « The impact of air contaminants on PEMFC performance and durability », *J. Power Sources*, vol. 182, nº 2, p. 422-428, août 2008.

[51] J. W. Frisk, M. T. Hicks, R. T. Atanasoski, W. M. Boand, A. K. Schmoeckel, et M. J. Kurkowski, « MEA component durability », 3M Company, St. Paul, MN, 2004.

[52] N. Ramaswamy, N. Hakim, et S. Mukerjee, « Degradation mechanism study of perfluorinated proton exchange membrane under fuel cell operating conditions », *Electrochimica Acta*, vol. 53, nº 8, p. 3279-3295, mars 2008.

[53] 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, nº 26, p. 5746-5753, août 2006.

[54] X. Cheng *et al.*, « Hydrogen crossover in high-temperature PEM fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 167, nº 1, p. 25-31, mai 2007.

[55] F. A. de Bruijn, V. A. T. Dam, et G. J. M. Janssen, « Review: Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components », *Fuel Cells*, vol. 8, nº 1, p. 3-22, févr. 2008.

[56] S. Kundu, M. W. Fowler, L. C. Simon, et S. Grot, « Morphological features (defects) in fuel cell membrane electrode assemblies », *J. Power Sources*, vol. 157, nº 2, p. 650-656, juill. 2006.

[57] X. Yan *et al.*, « AC impedance characteristics of a 2kW PEM fuel cell stack under different operating conditions and load changes », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 32, nº 17, p. 4358-4364, déc. 2007.

[58] A. Pessot *et al.*, « Contribution to the modelling of a low temperature pem fuel cell in aeronautical conditions by design of experiments », *Math. Comput. Simul.*, août 2018.

[59] I. Labach, O. Rallières, et C. Turpin, « Steady-state Semi-empirical Model of a Single Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) at Varying Operating Conditions », *Fuel Cells*, vol. 17, nº 2, p. 166-177, avr. 2017.

[60] M. Miller et A. Bazylak, « A review of polymer electrolyte membrane fuel cell stack testing », *J. Power Sources*, vol. 196, nº 2, p. 601-613, janv. 2011.

[61] F.-B. Weng, B.-S. Jou, A. Su, S. H. Chan, et P.-H. Chi, « Design, fabrication and performance analysis of a 200W PEM fuel cell short stack », *J. Power Sources*, vol. 171, nº 1, p. 179-185, sept. 2007.

[62] M. Jung, M. D. Ashford, et K. A. Williams, « Analysis of a Fuel Cell System by a Step Response », *Fuel Cells*, vol. 11, nº 2, p. 327-338, avr. 2011.

[63] T. Génevé, J. Régnier, et C. Turpin, « Fuel cell flooding diagnosis based on time-constant spectrum analysis », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, nº 1, p. 516‑523, janv. 2016.

[64] T. Génevé, « Méthodes de diagnostic des piles à combustible », Thèse doctorale, Institut National Polytechnique de Toulouse INPT, 2016.

[65] J.-M. Le Canut, R. M. Abouatallah, et D. A. Harrington, « Detection of Membrane Drying, Fuel Cell Flooding, and Anode Catalyst Poisoning on PEMFC Stacks by Electrochemical Impedance Spectroscopy », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, nº 5, p. A857, 2006.

[66] C. Restrepo, T. Konjedic, J. Calvente, et R. Giral, « A Review of the Main Power Electronics' Advances in Order to Ensure Efficient Operation and Durability of PEMFCs », *Automatika*, vol. 53, nº 2, p. 184‑198, janv. 2012.

[67] W. Mérida, D. A. Harrington, J. M. Le Canut, et G. McLean, « Characterisation of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) failures via electrochemical impedance spectroscopy », *J. Power Sources*, vol. 161, nº 1, p. 264‑274, oct. 2006.

[68] G. Mousa, J. DeVaal, et F. Golnaraghi, « Diagnosis of hydrogen crossover and emission in proton exchange membrane fuel cells », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, nº 36, p. 21154‑21164, déc. 2014.

[69] G. Mousa, F. Golnaraghi, J. DeVaal, et A. Young, « Detecting proton exchange membrane fuel cell hydrogen leak using electrochemical impedance spectroscopy method », *J. Power Sources*, vol. 246, p. 110‑116, janv. 2014.

[70] K. R. Cooper et M. Smith, « Electrical test methods for on-line fuel cell ohmic resistance measurement », *J. Power Sources*, vol. 160, nº 2, p. 1088‑1095, oct. 2006.

[71] Fuel Cell Magazine 2005, « Advanced Fuel Cell Diagnostic Techniques for Measuring MEA Resistance ». Scribner Associates, Inc., 2005.

[72] S. Wasterlain, « APPROCHES EXPERIMENTALES ET ANALYSE PROBABILISTE POUR LE DIAGNOSTIC DE PILES A COMBUSTIBLE DE TYPE PEM. », Université de Franche-Comté, 2010.

[73] S. S. Kocha, J. Deliang Yang, et J. S. Yi, « Characterization of gas crossover and its implications in PEM fuel cells », *AIChE J.*, vol. 52, nº 5, p. 1916‑1925, mai 2006.

[74] V. Ramani, H. R. Kunz, et J. M. Fenton, « Investigation of Nafion®/HPA composite membranes for high temperature/low relative humidity PEMFC operation », *J. Membr. Sci.*, vol. 232, nº 1‑2, p. 31‑44, mars 2004.

[75] E. Brightman, G. Hinds, et R. O'Malley, « In situ measurement of active catalyst surface area in fuel cell stacks », *J. Power Sources*, vol. 242, p. 244‑254, nov. 2013.

[76] K.-S. Lee *et al.*, « Development of a galvanostatic analysis technique as an in-situ diagnostic tool for PEMFC single cells and stacks », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, nº 7, p. 5891‑5900, avr. 2012.

[77] Z. Luo, D. Li, H. Tang, M. Pan, et R. Ruan, « Degradation behavior of membrane–electrode-assembly materials in 10-cell PEMFC stack », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 31, nº 13, p. 1831‑1837, oct. 2006.

[78] T. Génevé *et al.*, « Voltammetric Methods for Hydrogen Crossover Diagnosis in a PEMFC Stack », *Fuel Cells*, vol. 17, nº 2, p. 210‑216, avr. 2017.

[79] G. Tian *et al.*, « Diagnosis methods dedicated to the localisation of failed cells within PEMFC stacks », *J. Power Sources*, vol. 182, nº 2, p. 449‑461, août 2008.

[80] C. V. Gopal Reddy, P. K. Dutta, et S. A. Akbar, « Detection of CO in a reducing, hydrous environment using CuBr as electrolyte », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 92, nº 3, p. 351‑355, juill. 2003.

[81] W. Gu, R. N. Carter, P. T. Yu, et H. A. Gasteiger, « Start/Stop and Local H2 Starvation Mechanisms of Carbon Corrosion: Model vs. Experiment », 2007, vol. 11, p. 963‑973.

[82] Olivier Rallières, « Modélisation et caractérisation de piles à combustible et électrolyseurs PEM », Institut National Polytechnique de Toulouse INPT, 2011.

[83] G. Fontès, « Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques », Thèse doctorale, Institut National Polytechnique de Toulouse INPT, 2005.

[84] I. Pivac et F. Barbir, « Inductive phenomena at low frequencies in impedance spectra of proton exchange membrane fuel cells – A review », *J. Power Sources*, vol. 326, p. 112‑119, sept. 2016.

[85] N. Wagner, « Characterization of membrane electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells using ac impedance spectroscopy », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 32, nº 8, p. 859–863, 2002.

[86] Z. Xie et S. Holdcroft, « Polarization-dependent mass transport parameters for orr in perfluorosulfonic acid ionomer membranes: an EIS study using microelectrodes », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 568, p. 247‑260, juill. 2004.

[87] D. Y. Goswami et F. Kreith, *Energy efficiency and renewable energy handbook*. CRC Press, 2015.

[88] 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 », *J. Power Sources*, vol. 160, nº 2, p. 1170‑1182, oct. 2006.

[89] Sailler Sébastien et al, « Modélisation fractionnaire des piles à combustible de type PEMFC. », in *18ème congrès Français de Mécanique (2007)*.

[90] Marwan Zeidan, « Etude expérimentale et modélisation d'une micropile à combustible à respiration », Institut National Polytechnique de Toulouse INPT, 2011.

[91] A. Leonide, *SOFC modelling and parameter identification by means of impedance spectroscopy*. Karlsruhe: KIT Scientific Publishing, 2010.

[92] T. Génevé, J. Régnier, et C. Turpin, « Fuel cell flooding diagnosis based on time-constant spectrum analysis », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, nº 1, p. 516‑523, janv. 2016.

[93] T. Hörlin, « Deconvolution and maximum entropy in impedance spectroscopy of noninductive systems », *Solid State Ion.*, vol. 107, nº 3, p. 241–253, 1998.

[94] MicReD® Ltd. 2000. All rights reserved, « Properties of the structure function and its use for structure identification and for compact model generation ». .

[95] I. Labach, « Caractérisation et modélisation de piles à combustible et d'électrolyseurs PEM à conditions opératoires variables en vue de leur association », Institut National Polytechnique de Toulouse INPT, 2016.

[96] X. changjun et Q. shuhai, « Drawing impedance spectroscopy for Fuel Cell by EIS », *Procedia Environ. Sci.*, vol. 11, p. 589‑596, 2011.

[97] G. Fontes, 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 Trans. Power Electron.*, vol. 22, nº 2, p. 670‑678, mars 2007.

[98] A. R. Conn, K. Scheinberg, et L. N. Vicente, *Introduction to derivative-free optimization*. Philadelphia Society for Industrial and Applied Mathematics, 2008.

[99] T. M. Le, B. Fatahi, H. Khabbaz, et W. Sun, « Numerical optimization applying trust-region reflective least squares algorithm with constraints to optimize the non-linear creep parameters of soft soil », *Appl. Math. Model.*, vol. 41, p. 236‑256, janv. 2017.

[100] « PaxiTech, fuel cell, welcome on the PaxiTech's website. » [En ligne]. Disponible sur: http://www.paxitech.com/. [Consulté le: 18-mai-2017].

[101] S. Shi, A. Z. Weber, et A. Kusoglu, « Structure/property relationship of Nafion XL composite membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 516, p. 123‑134, oct. 2016.

[102] Y. Kim, K. Ketpang, S. Jaritphun, J. S. Park, et S. Shanmugam, « A polyoxometalate coupled graphene oxide–Nafion composite membrane for fuel cells operating at low relative humidity », *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, nº 15, p. 8148‑8155, 2015.

[103] K. C. Neyerlin, W. Gu, J. Jorne, et H. A. Gasteiger, « Determination of Catalyst Unique Parameters for the Oxygen Reduction Reaction in a PEMFC », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, nº 10, p. A1955, 2006.

[104] M. Aghighi, M. A. Hoeh, W. Lehnert, G. Merle, et J. Gostick, « Simulation of a full fuel cell membrane electrode assembly using pore network modeling », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, nº 5, p. F384–F392, 2016.

[105] K.-S. Lee *et al.*, « Development of a galvanostatic analysis technique as an in-situ diagnostic tool for PEMFC single cells and stacks », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, nº 7, p. 5891‑5900, avr. 2012.

[106] Y. Chatillon, « Méthodes électrochimiques pour la caractérisation des piles à combustible de type PEM en empilement », Thèse doctorale, L'université de Lorraine, 2013.

[107] A. Pessot, « Modélisation pour l'évaluation du vieillissement des piles à combustible PEM basses température (PEMFC-BT) », Institut National Polytechnique de Toulouse INPT.

[108] N. Fouquet, C. Doulet, C. Nouillant, G. Dauphin-Tanguy, et B. Ould-Bouamama, « Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements », *J. Power Sources*, vol. 159, nº 2, p. 905‑913, sept. 2006.

[109] E. Cho, « A Study on Performance Degradation of PEMFC by Water Freezing », *J Electrochem Soc*, vol. 150, nº 12, p. A1667–A1670, 2003.

[110] W. Mérida, D. A. Harrington, J. M. Le Canut, et G. McLean, « Characterisation of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) failures via electrochemical impedance spectroscopy », *J. Power Sources*, vol. 161, nº 1, p. 264‑274, oct. 2006.

[111] M. A. Travassos, V. V. Lopes, R. A. Silva, A. Q. Novais, et C. M. Rangel, « Assessing cell polarity reversal degradation phenomena in PEM fuel cells by electrochemical impedance spectroscopy », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, nº 18, p. 7684‑7696, juin 2013.

[112] A. Szalai et V. Székely, « Distributed RC One-Ports: Characteristic Functions and Their Relations », *Period. Polytech. Electr. Eng. Comput. Sci.*, vol. 60, nº 3, p. 178‑186, 2016.

[113] V. Székely, « On the representation of infinite-length distributed RC one-ports », *IEEE Trans. Circuits Syst.*, vol. 38, nº 7, p. 711–719, 1991.

[114] V. Szekely, « Identification of RC networks by deconvolution: chances and limits », *IEEE Trans. Circuits Syst. Fundam. Theory Appl.*, vol. 45, nº 3, p. 244–258, 1998.

[115] C. Turpin et A. Rakotondrainibe, « Method of Characterizing an Electrical System by Impedance Spectroscopy », WO/2010/097354, 03-sept-2010.

[116] B. Morin, « Hybridation d'une pile à combustible par des supercondensateurs: vers une solution passive et directe », PhD Thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT, 2013.

[117] R. Kötz et M. Carlen, « Principles and applications of electrochemical capacitors », *Electrochimica Acta*, vol. 45, nº 15‑16, p. 2483–2498, 2000.

[118] P. Sharma et T. S. Bhatti, « A review on electrochemical double-layer capacitors », *Energy Convers. Manag.*, vol. 51, nº 12, p. 2901‑2912, déc. 2010.

[119] M. Eikerling et A. A. Kornyshev, « Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 475, nº 2, p. 107–123, 1999.

[120] 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 », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 527, nº 1-2, p. 143–155, 2002.

[121] X. Yuan, H. Wang, J. Colinsun, et J. Zhang, « AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis—A review », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 32, nº 17, p. 4365-4380, déc. 2007.

[122] D. Y. Goswami et F. Kreith, *Energy efficiency and renewable energy handbook*. CRC Press, 2015.

[123] J.-M. Le Canut, R. M. Abouatallah, et D. A. Harrington, « Detection of Membrane Drying, Fuel Cell Flooding, and Anode Catalyst Poisoning on PEMFC Stacks by Electrochemical Impedance Spectroscopy », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, nº 5, p. A857, 2006.

[124] I. A. Schneider, S. A. Freunberger, D. Kramer, A. Wokaun, et G. G. Scherer, « Oscillations in Gas Channels », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, nº 4, p. B383, 2007.

[125] I. A. Schneider, D. Kramer, A. Wokaun, et G. G. Scherer, « Oscillations in Gas Channels », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, nº 8, p. B770, 2007.

[126] S. Chevalier, B. Auvity, J. C. Olivier, C. Josset, D. Trichet, et M. Machmoum, « Detection of Cells State-of-Health in PEM Fuel Cell Stack Using EIS Measurements Coupled with Multiphysics Modeling », *Fuel Cells*, vol. 14, nº 3, p. 416-429, juin 2014.

[127] 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.

[128] 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.

[129] S. K. Roy, M. E. Orazem, et B. Tribollet, « Interpretation of Low-Frequency Inductive Loops in PEM Fuel Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, nº 12, p. B1378, 2007.

[130] B. P. Setzler et T. F. Fuller, « A physics-based impedance model of proton exchange membrane fuel cells exhibiting low-frequency inductive loops », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, nº 6, p. F519–F530, 2015.

[131] M. Tognan, « Etude de dégradations des performances de Piles à Combustible PEM BT alimentées en H2/O2 lors de campagnes d'endurance : du suivi de l'état de santé en opération à la modélisation du vieillissement », 2019.

[132] I. A. Schneider, M. H. Bayer, A. Wokaun, et G. G. Scherer, « Impedance Response of the Proton Exchange Membrane in Polymer Electrolyte Fuel Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, nº 8, p. B783, 2008.

[133] N. Holmström, K. Wiezell, et G. Lindbergh, « Studying Low-Humidity Effects in PEFCs Using EIS I. Experimental », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, nº 8, p. F369–F378, 2012.

[134] K. Wiezell, N. Holmström, et G. Lindbergh, « Studying low-humidity effects in PEFCs using EIS II. modeling », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, nº 8, p. F379–F392, 2012.

[135] N. Wagner et E. Gülzow, « Change of electrochemical impedance spectra (EIS) with time during CO-poisoning of the Pt-anode in a membrane fuel cell », *J. Power Sources*, vol. 127, nº 1-2, p. 341-347, mars 2004.

[136] H. Nakajima, T. Konomi, T. Kitahara, et H. Tachibana, « Electrochemical Impedance Parameters for the Diagnosis of a Polymer Electrolyte Fuel Cell Poisoned by Carbon Monoxide in Reformed Hydrogen Fuel », *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, vol. 5, nº 4, p. 041013-041013-6, sept. 2008.

[137] D. Baker, W. Gu, Y. Liu, et M. Mathias, « Tutorial: Frontiers in Application of Impedance Diagnostics to H2-Fed Polymer Electrolyte Fuel Cells », *Meet. Abstr.*, vol. MA2008-01, nº 26, p. 914-914, mai 2008.

Annexes

Annexe I. 1. Composants d'une pile PEMFC

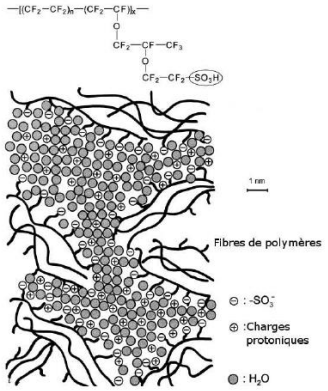
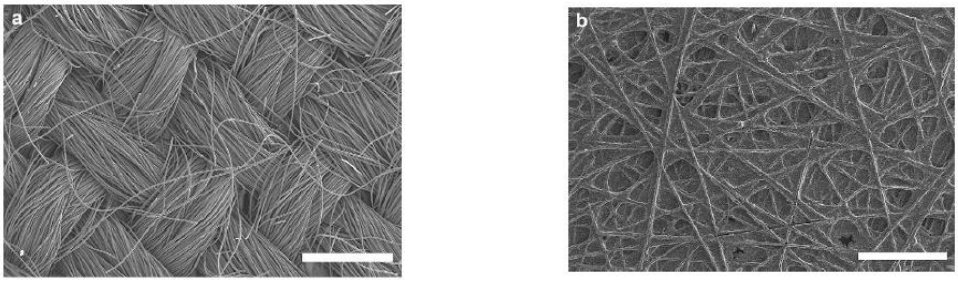
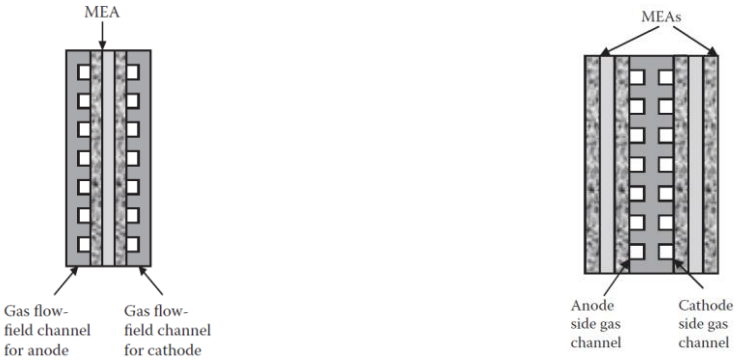


Figure 1. Structure chimique d'une membrane Nafion [5]



(a) *(b)*

Figure 2. (a) Fibres de carbone tissées «Avcarb 1071» et (b) fibres de carbone type papier «Avcarb P50». Les barres blanches indiquent une longueur de 500 *µm* [8].



(a) **(b)**

Figure 3. Plaques d'alimentation en gaz (a) monopolaires (b) bipolaires [9]

Annexe I. 2. Contraintes et fonctionnalités aéronautiques

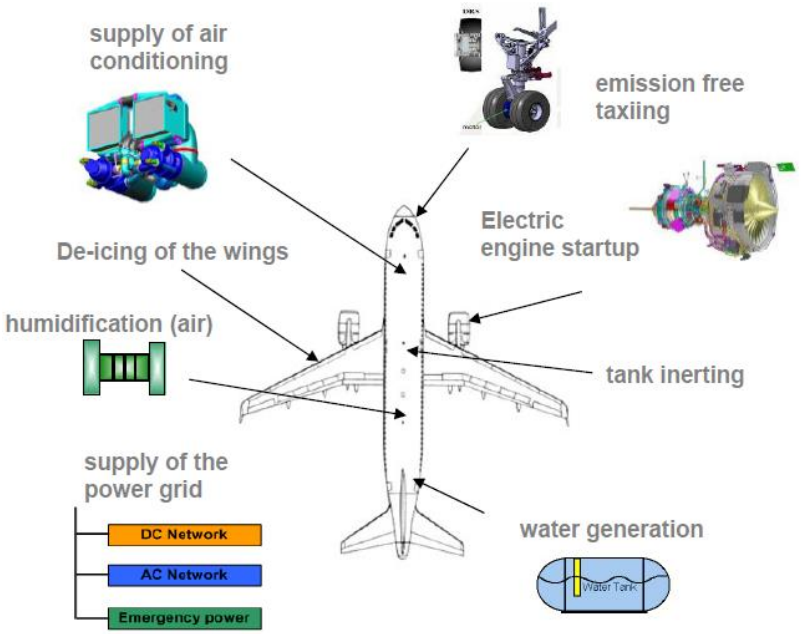
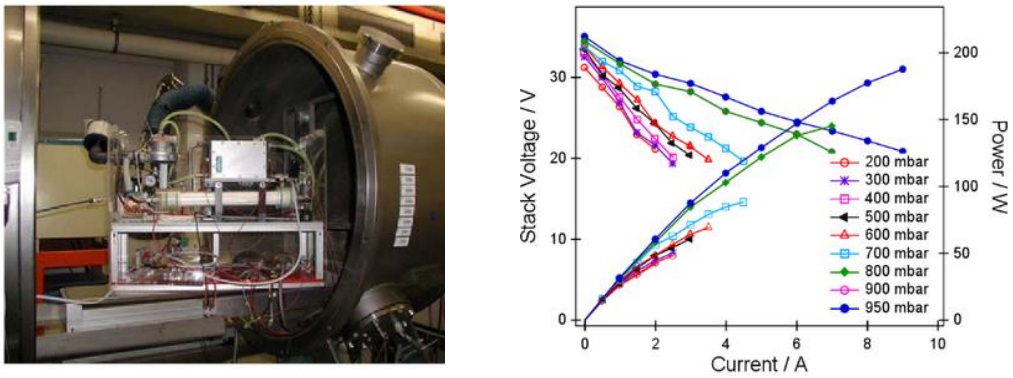


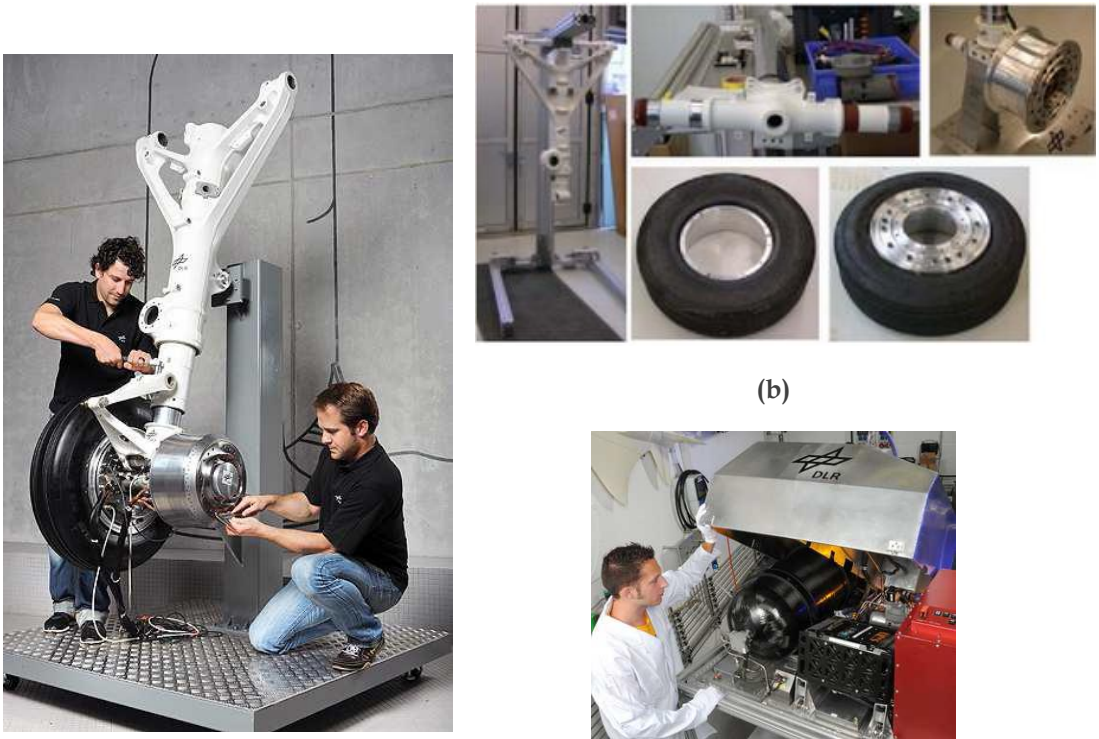
Figure 1. Les différentes fonctionnalités que pourrait avoir une pile dans un avion [14]



(a) **(b)**

Figure 2. (a) Photo du banc de test utilisé pour l'analyse du comportement à basse pression des systèmes PEMFC et (b) un exemple de la dépendance à la pression d'un système PEMFC de 300 *W* (pression variante de 950 à 200 *mbar*) [15].

Annexe I. 3. Applications aéronautiques



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

Figure 1. (a), (b) Le train avant de l'Airbus ATRA et (c) son système d'alimentation [15][21]



Figure 2. Aéronef Boeing propulsé par une pile à combustible (Projet Phantom) [22].



(a) **(b)**

Figure 3. Les prototypes DLR (a) Antares *H2* et (b) Antares H3 [21]



Figure 4. Le HY4 équipé d'une pile à combustible et d'un moteur électrique d'une puissance de 80 *kW* [23].



Figure 5. Prototype de l'avion Rapid 200 FC (ENFICA-FC) [24]



Figure 6. La modélisation de l'avion Hydrogenius avec différents vues [12]

Annexe I. 4. Cyclage hydrique

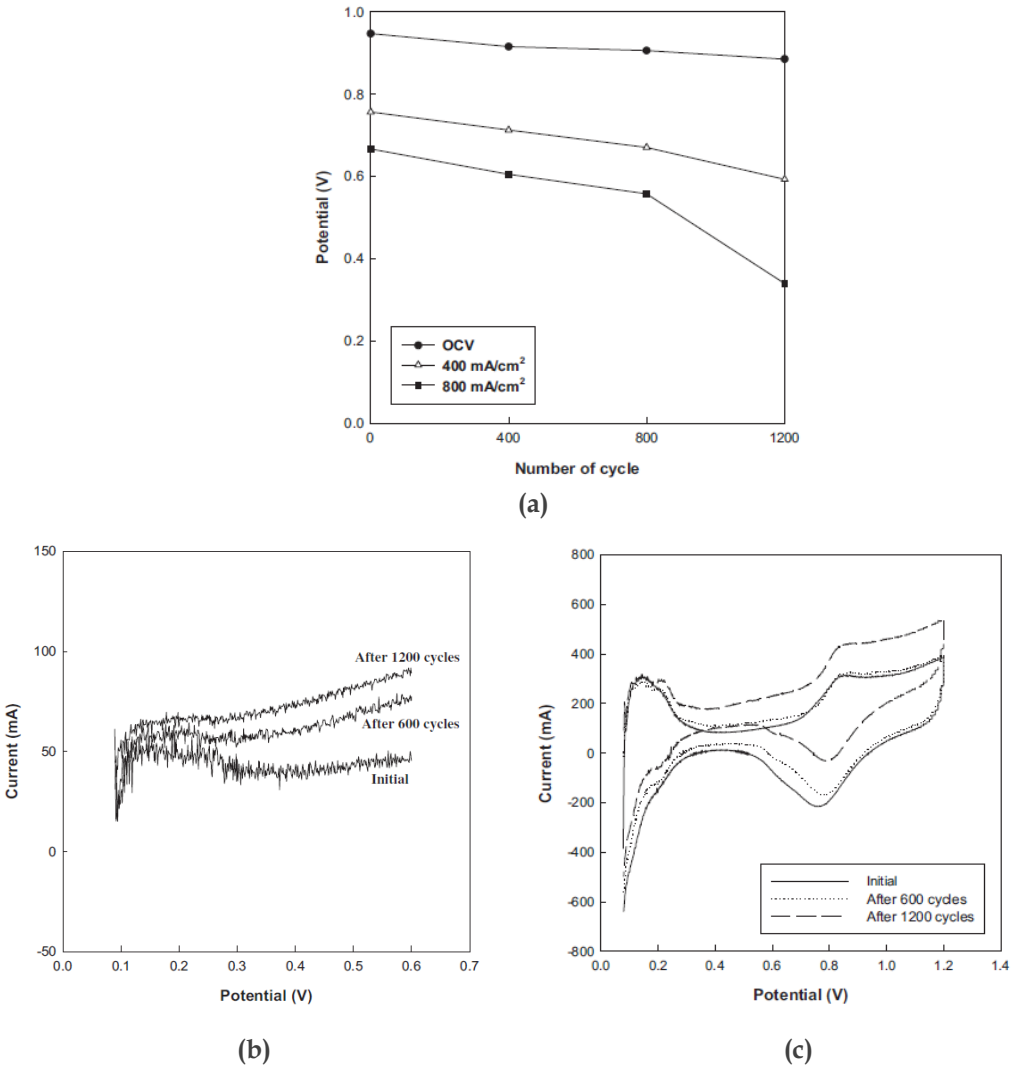
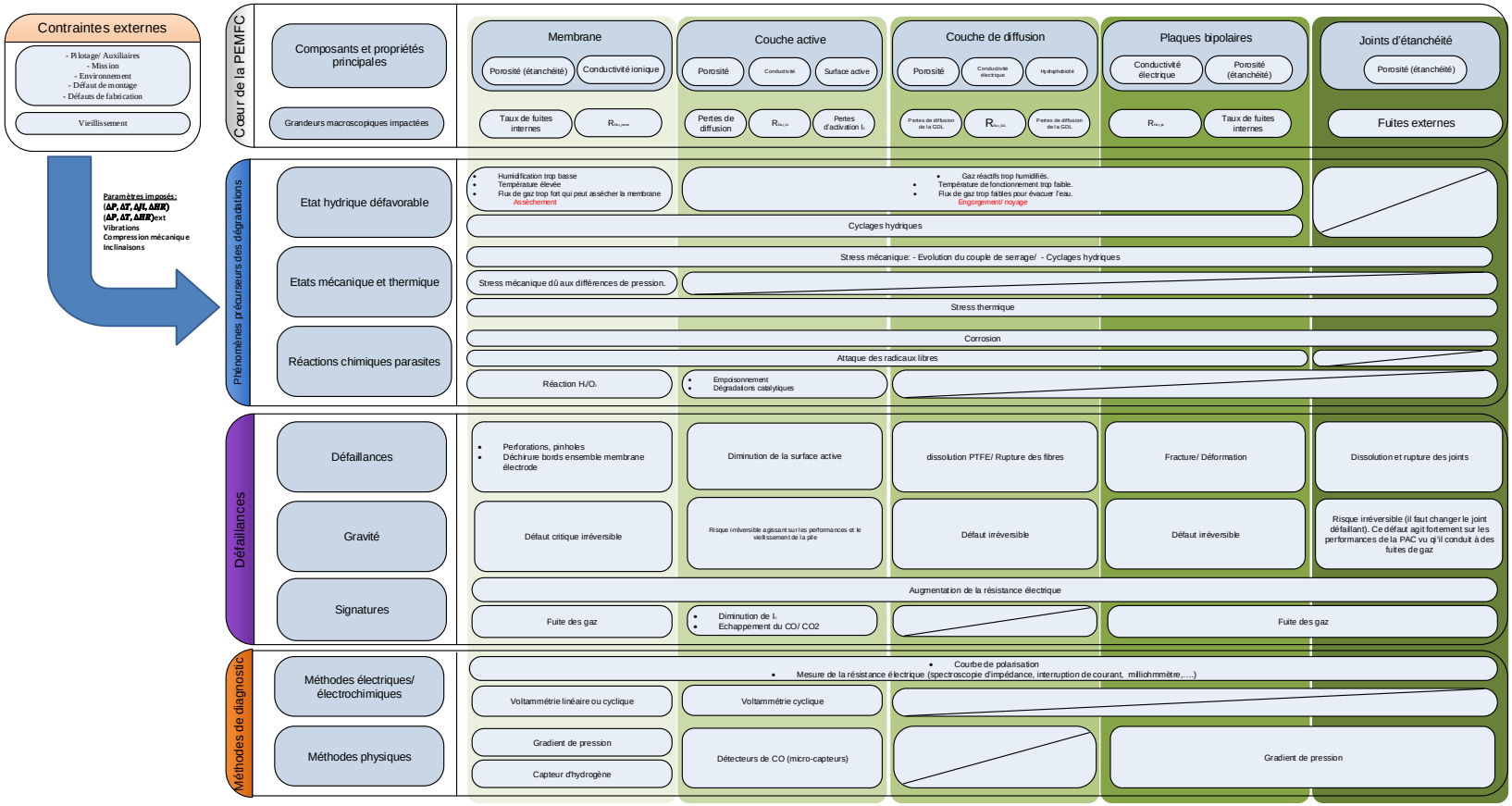
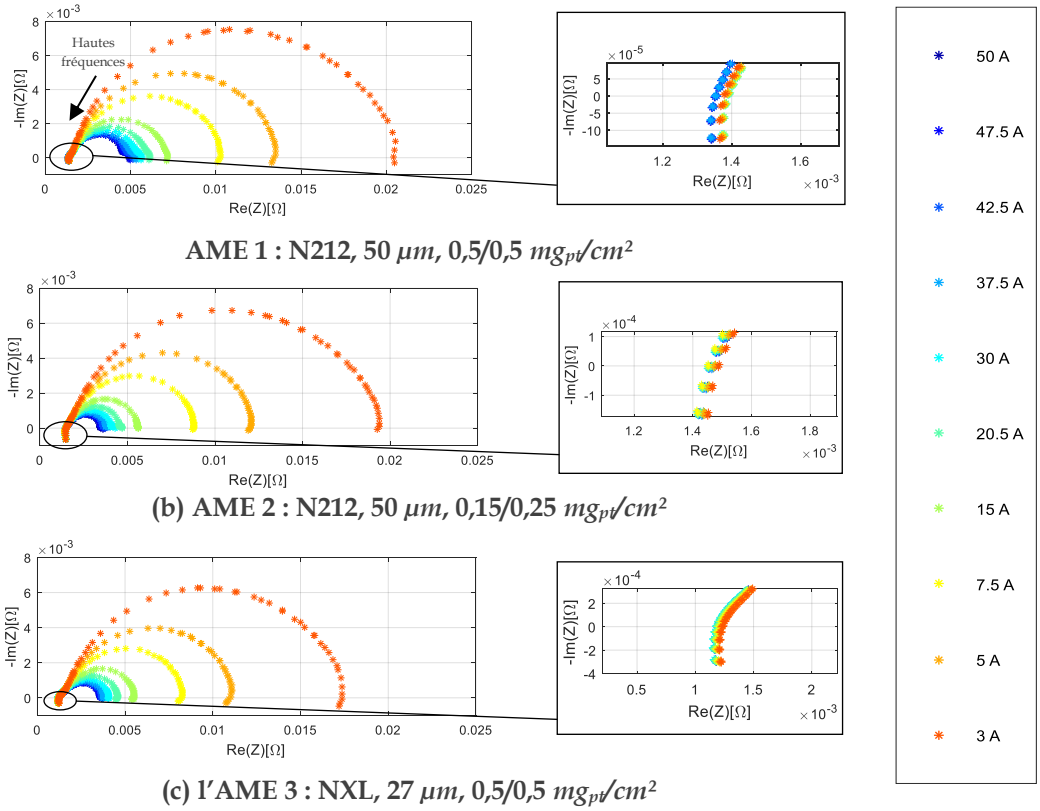


Figure 1. Variation du potentiel à plusieurs densités de courant (a), voltammétrie linéaire (b) et cyclique (c) après 1200 cycles [34]

Annexe I. 5. Vue explosée des contraintes externes, phénomènes précurseurs, défaillances et méthodes de diagnostic par composant de la PEMFC



Annexe II. 1. Spectroscopies d'impédance et évolutions des résistances ohmiques en fonction du courant pour les 3 AME.

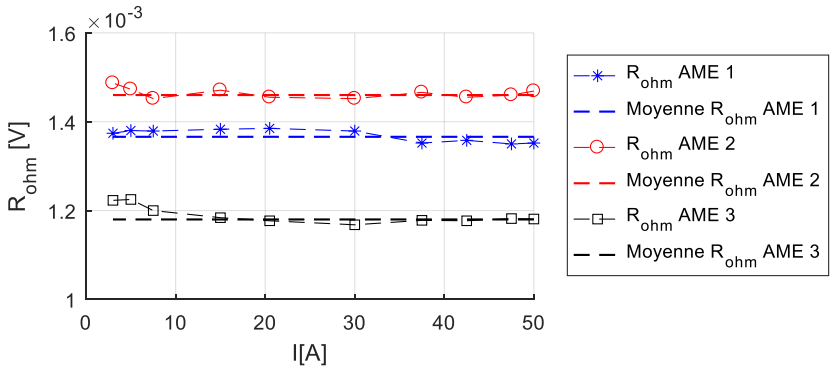


AME 1 : N212, 50 μm, 0,5/0,5 mg_{pt}/cm^2

(b) AME 2 : N212, 50 μm, 0,15/0,25 mg_{pt}/cm^2

(c) l'AME 3 : NXL, 27 μm, 0,5/0,5 mg_{pt}/cm^2

Multi-spectre d'impédance pour les 3 AME testés. T= 80 °C, $P_{H2/O2}$= 2,5/ 2,5 *bara*, $\lambda_{H2/O2}$=1,2/ 1,4, $HR_{H2/O2}$= 100/ 100 %

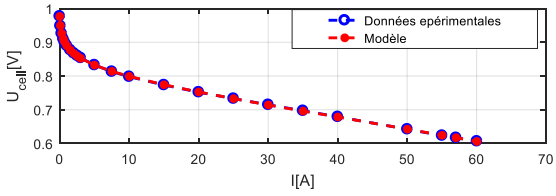


Evolution des résistances ohmiques des 3 AME en fonction du courant avec positionnement de la valeur moyenne de la résistance sur le tracé de R_{ohm}= f(I).

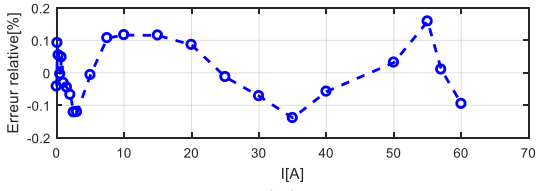
Annexe II. 2. !Identification des courbes de polarisation des 3 AME avec α libre

Identification paramétrique de chaque AME (avec α libre)

Paramètres	AME 1 (50 μm 0,5/ 0,5 mg_{Pt}/cm^2)	AME 2 (50 μm 0,15/ 0,25 mg_{Pt}/cm^2)	AME 3 (27 μm 0,5/ 0,5 mg_{Pt}/cm^2)
α	0,57	0,48	0,57
β	$8{,}8 .10^{-6}$	0,14	0,09
I_n [A]	0,033 (0,67 mA/cm^2)	0,073 (1,5 mA/cm^2)	0,064 (1,3 mA/cm^2)
I_0 [A]	$2{,}22 .10^{-5}$ ($4{,}45 .10^{-4}$ mA/cm^2)	$5{,}06 .10^{-5}$ ($1 .10^{-3}$ mA/cm^2)	$3{,}36 .10^{-5}$ ($6{,}72 .10^{-4}$ mA/cm^2)
I_{lim} [A]	$1{,}16 .10^{6}$ ($2{,}33\ 10^{4} A/cm^2$)	125 (2,5 A/cm^2)	165,77 (3,31 A/cm^2)
$\beta.I_{lim}$ [A]	10,32	17,03	15,58
Erreur relative maximale [%]	0,65	0,16	0,15

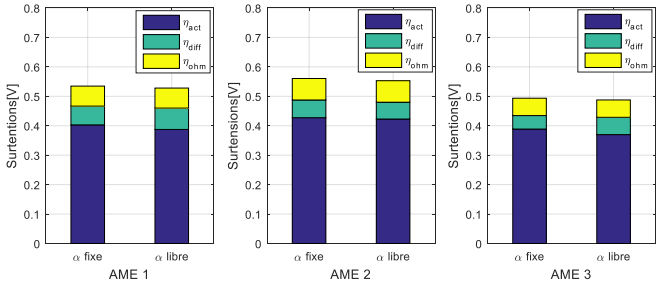


(a)



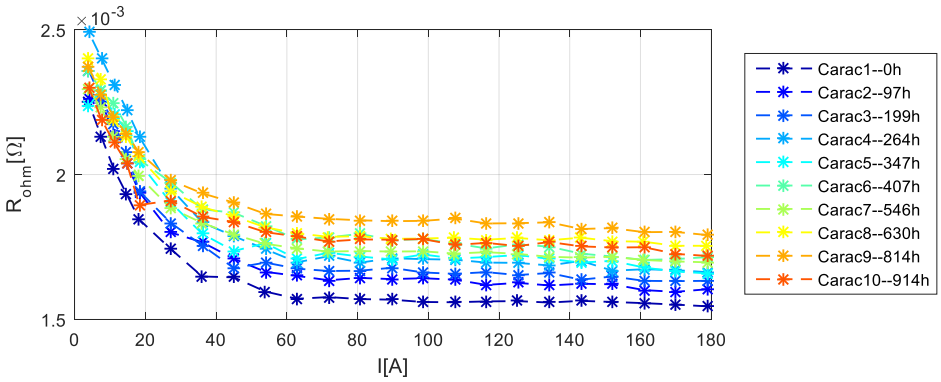
(b)

(a) Exemple de fitting des données expérimentales de la courbe de polarisation, et (b) erreur relative entre le modèle et les données expérimentales (AME 2) avec α libre.

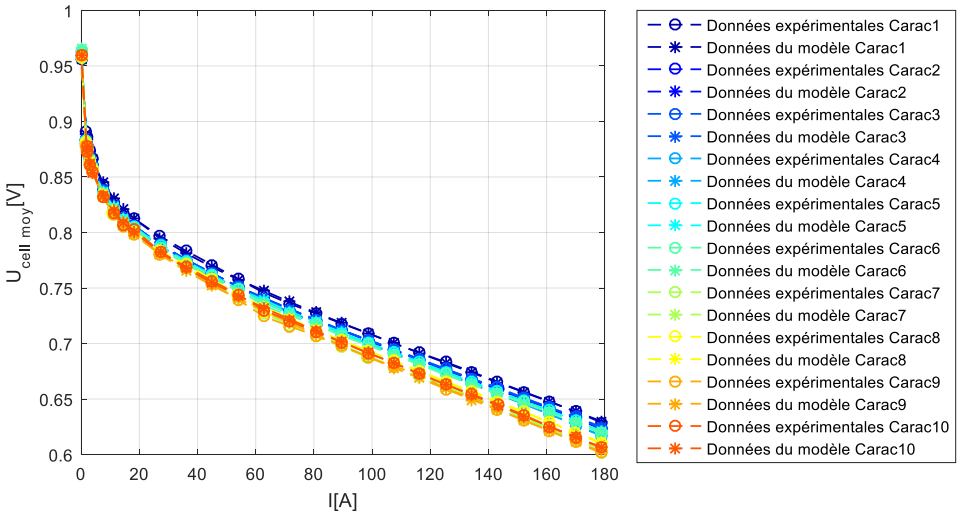


Comparaison des pertes obtenues avec un coefficient de charge α fixe (= 0,5) et libre à *I*= 50 *A*.

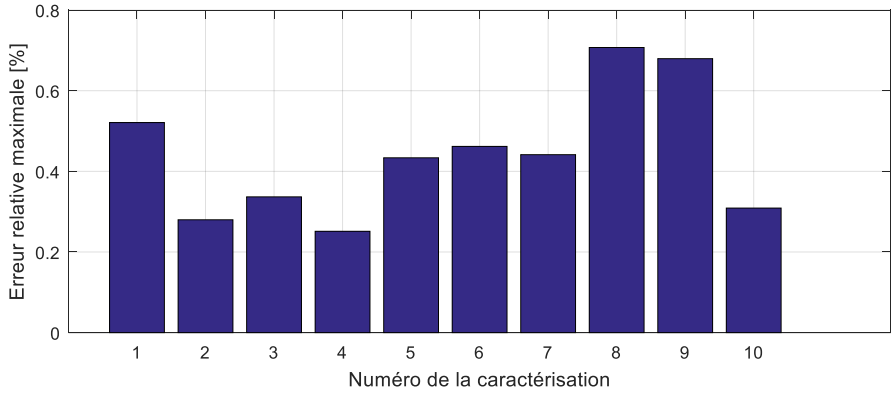
Annexe II. 3. Résistances ohmiques et identification des courbes de polarisation de la campagne 2



Evolution de la résistance ohmique en fonction du courant pour les différentes caractérisations la campagne 2

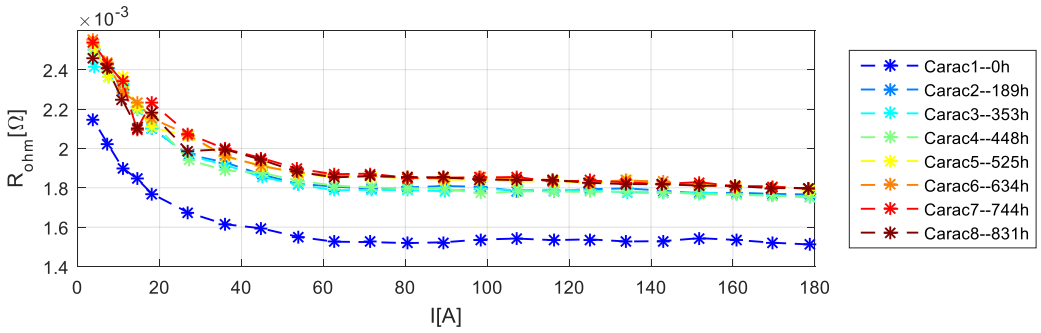


Courbes de polarisation avec leurs fittings pour la campagne 2

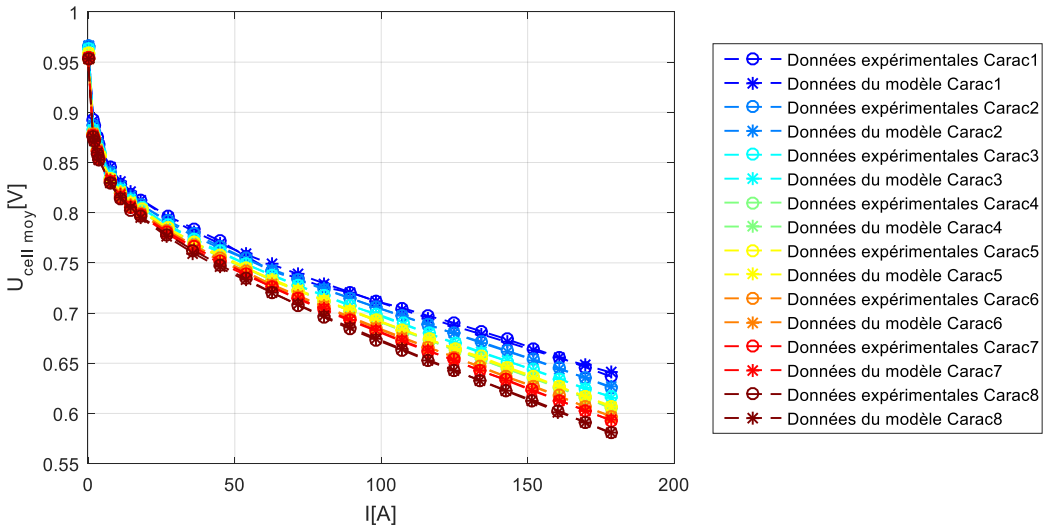


Erreurs relatives maximales liées à chaque caractérisation de la campagne 2

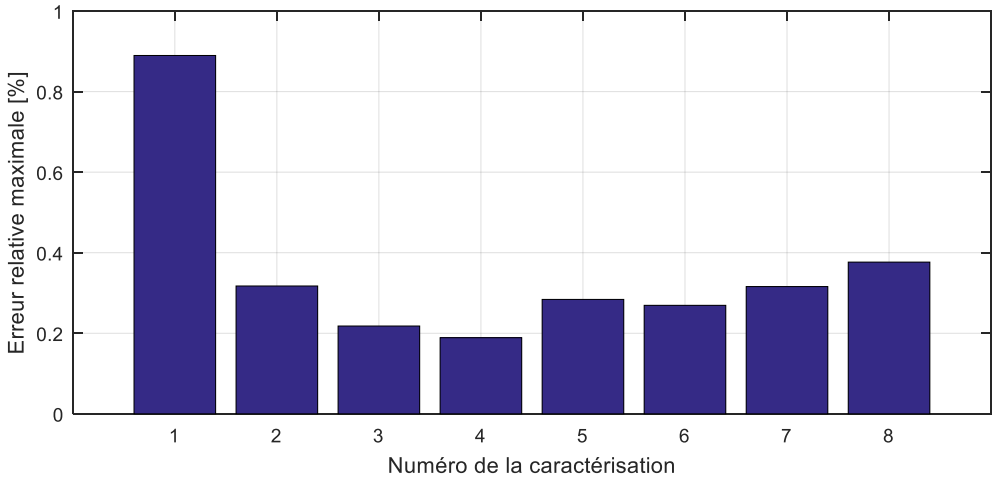
Annexe II. 4. Résistances ohmiques et identification des courbes de polarisation de la campagne 3



Evolution de la résistance ohmique en fonction du courant pour les différentes caractérisations de la campagne 3

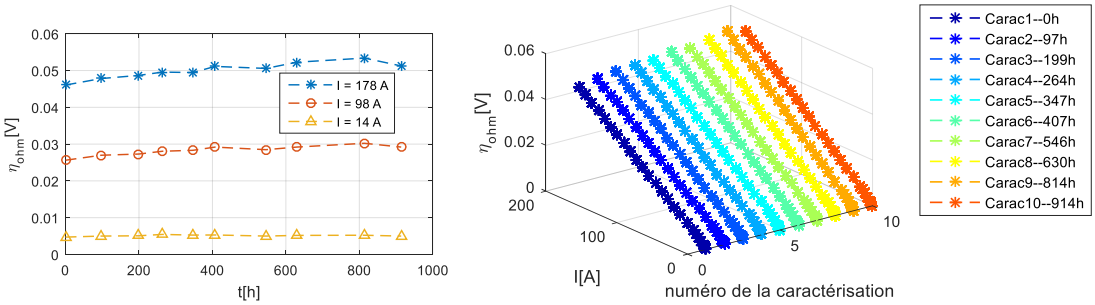


Courbes de polarisation avec leurs fittings pour la campagne 3

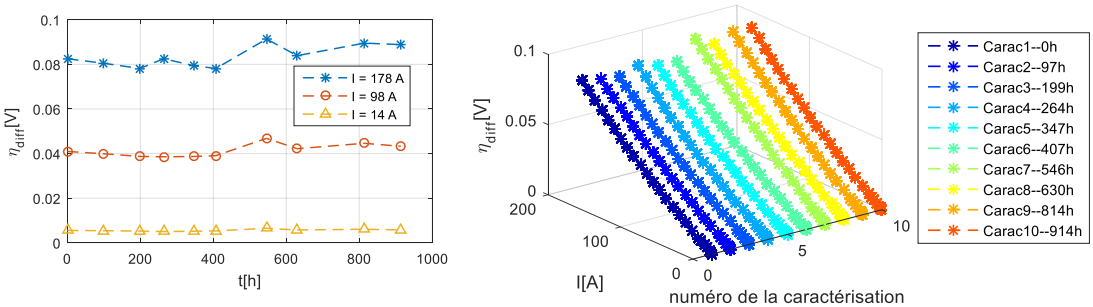


Erreurs relatives maximales liées à chaque caractérisation de la campagne 3

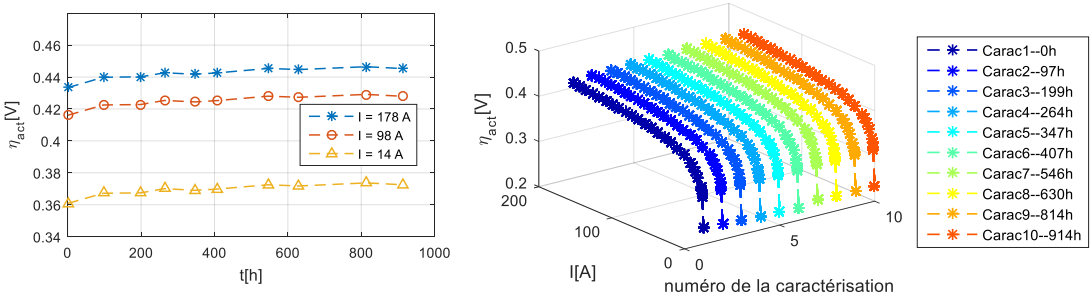
Annexe II. 5. Séparation des pertes de la campagne 2



(a) Pertes ohmiques



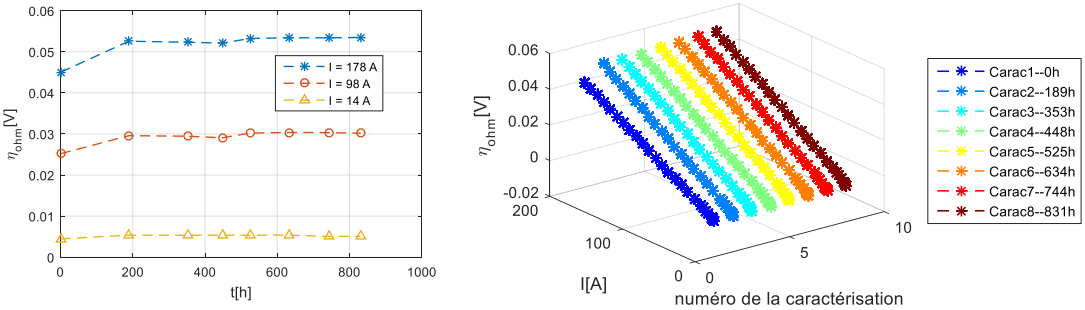
(b) Pertes par diffusion



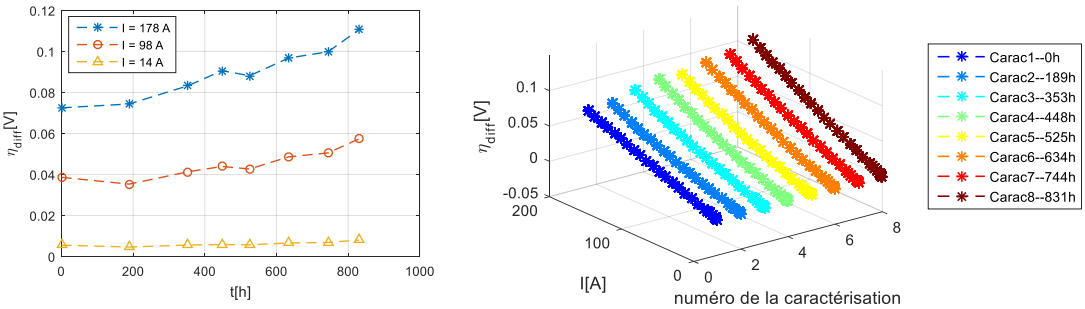
(c) Pertes d'activation

Evolutions des pertes entre les différentes caractérisations de la campagne 2

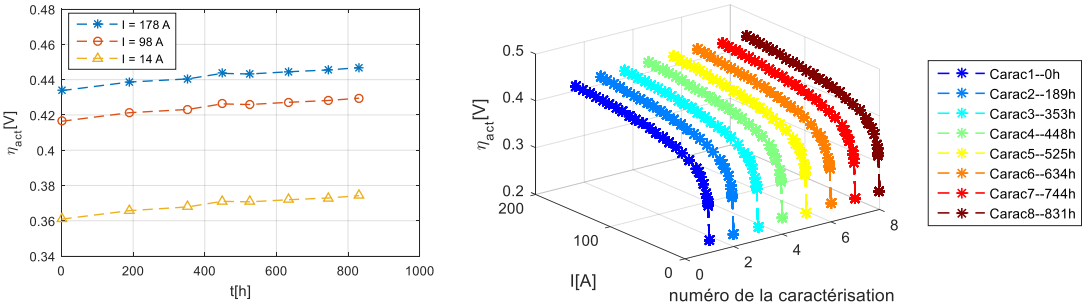
Annexe II. 6. Séparation des pertes de la campagne 3



(a) Pertes ohmiques



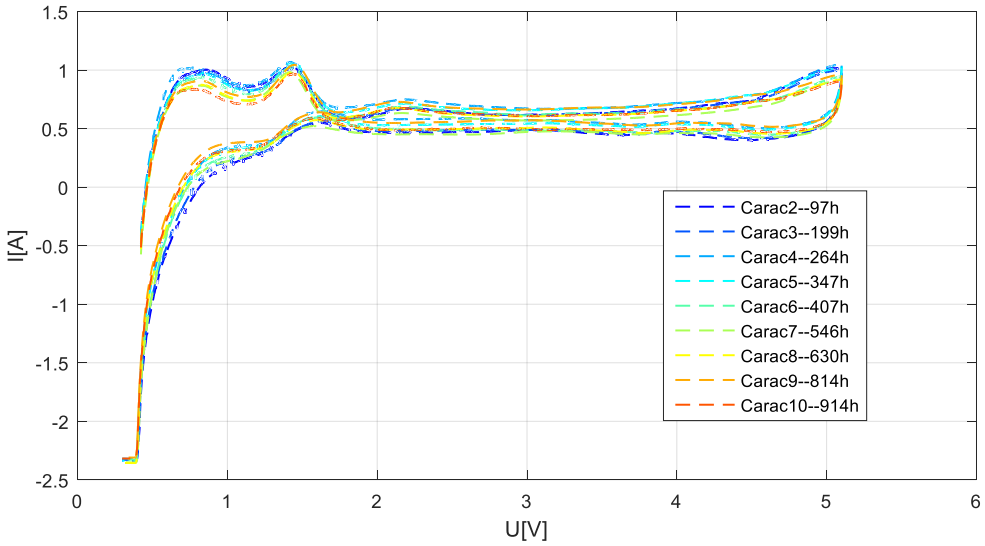
(b) Pertes par diffusion



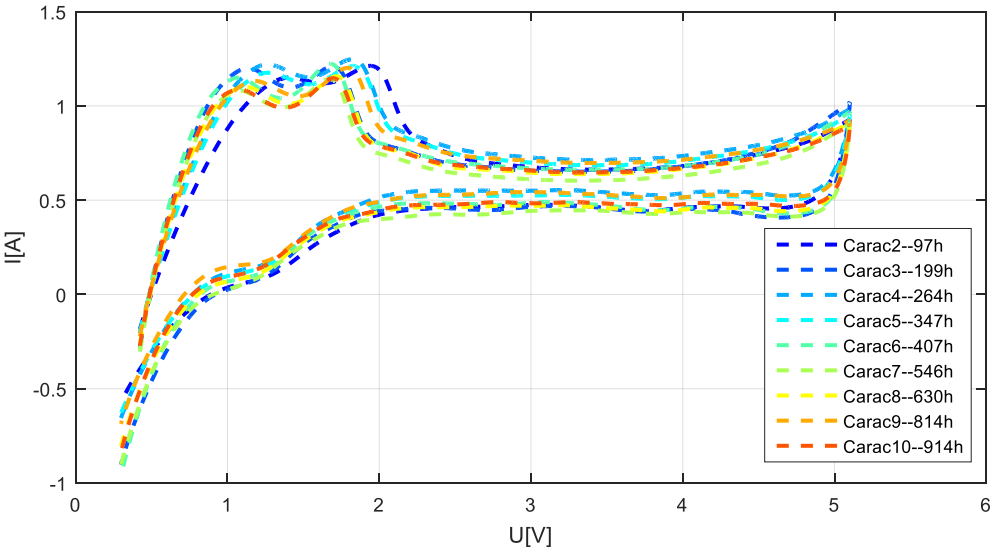
(c) Pertes d'activation

Evolutions des pertes entre les différentes caractérisations de la campagne 3

Annexe II. 7. Résultats de la voltammétrie de la 2ème campagne (P_{min})

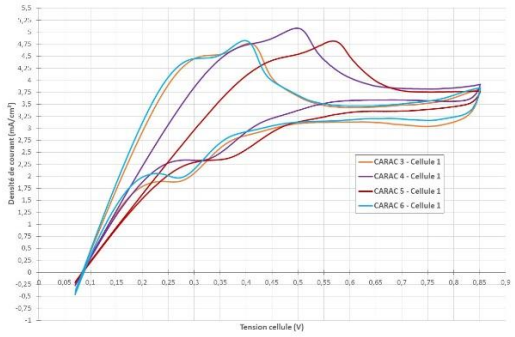


Côté diagnostack

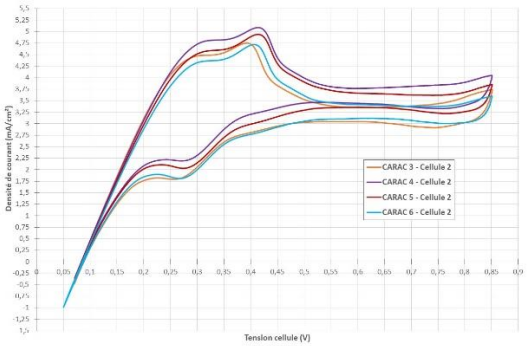


Côté bandeau

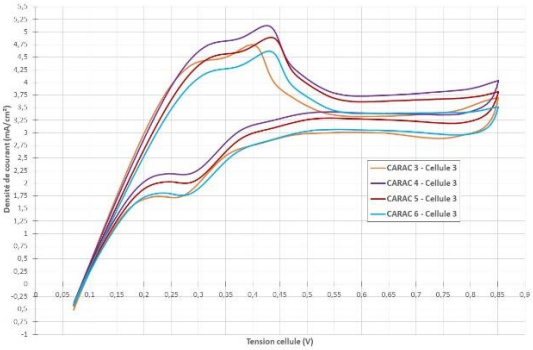
Voltammétrie stack de la campagne 2



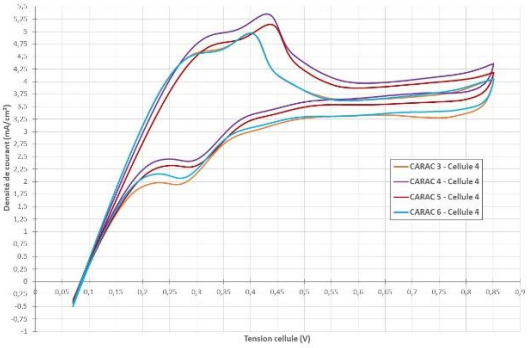
Cellule 1



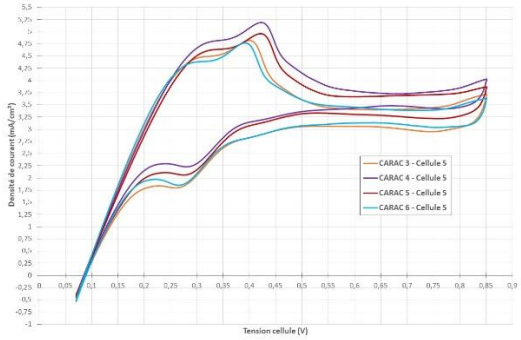
Cellule 2



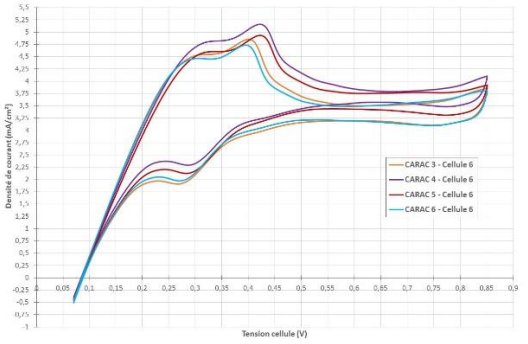
Cellule 3



Cellule 4



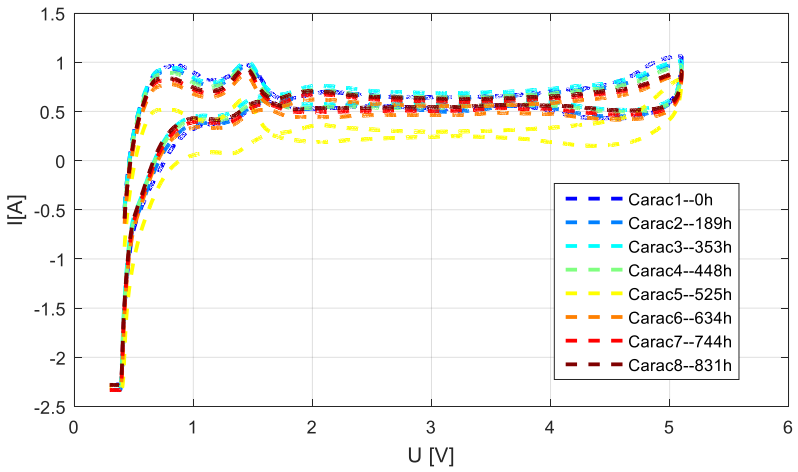
Cellule 5



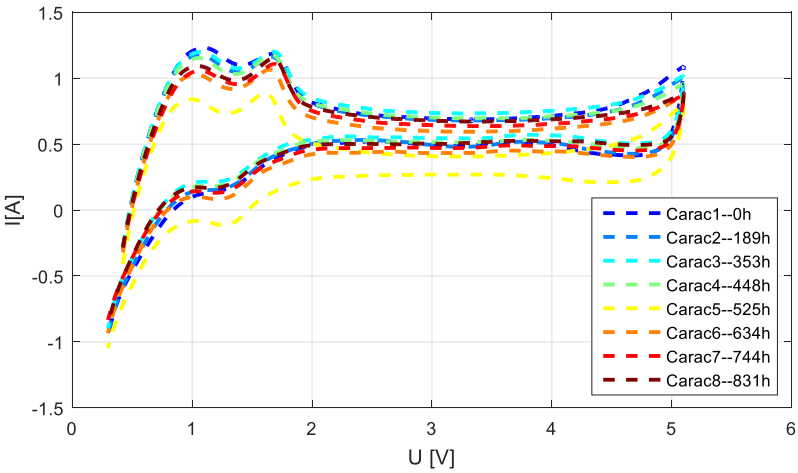
Cellule 6

Evolution des voltammogrammes des 6 cellules de la campagne 2 (côté bandeau)

Annexe II. 8. Résultats de la voltammétrie de la 3ème campagne (P_{max})

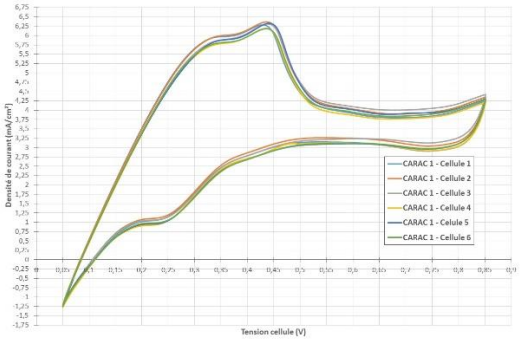


Côté diagnostack

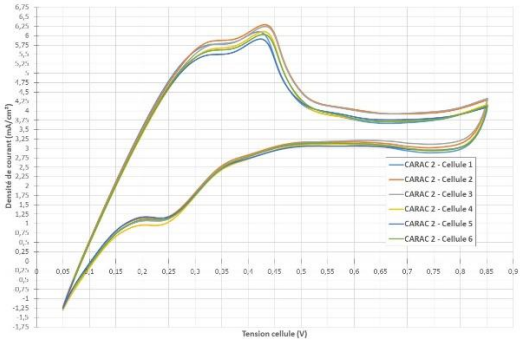


Côté bandeau

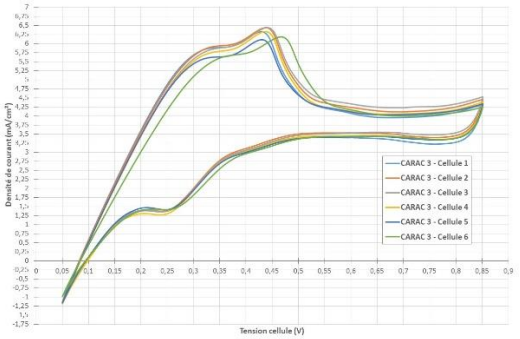
Voltammétrie stack de la campagne 3



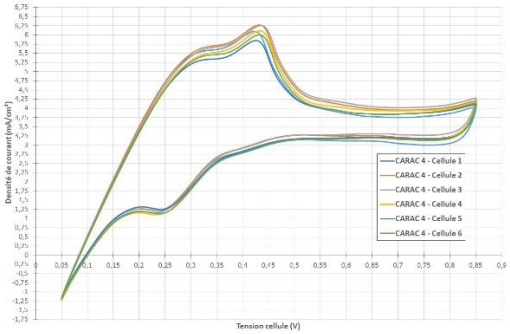
Cellule 1



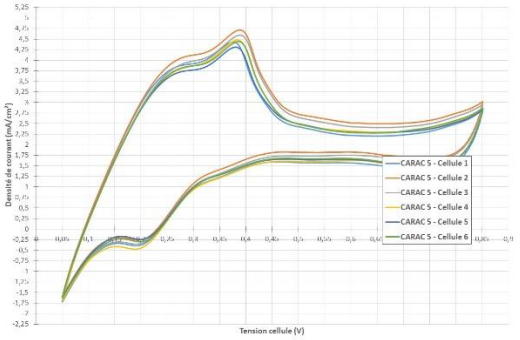
Cellule 2



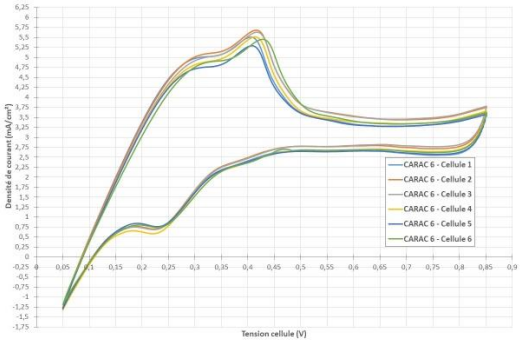
Cellule 3



Cellule 4



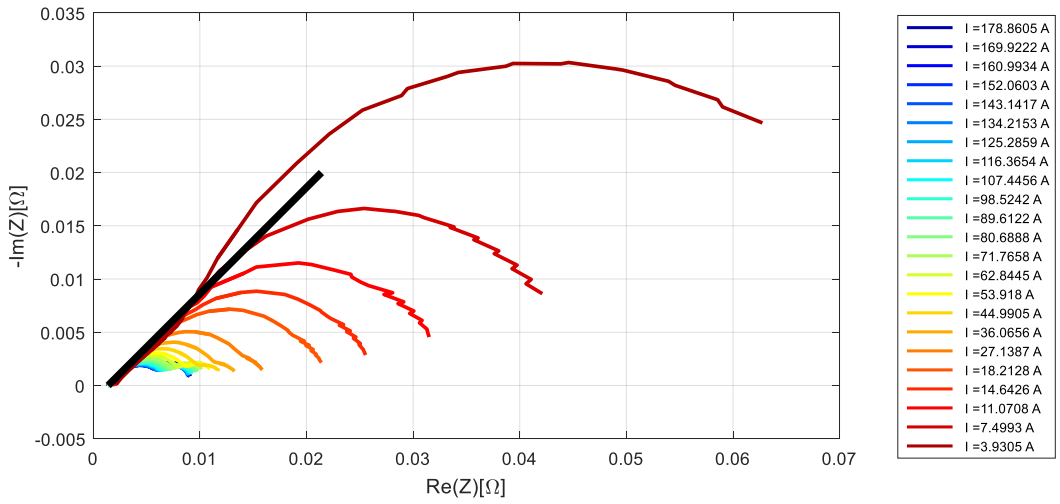
Cellule 5



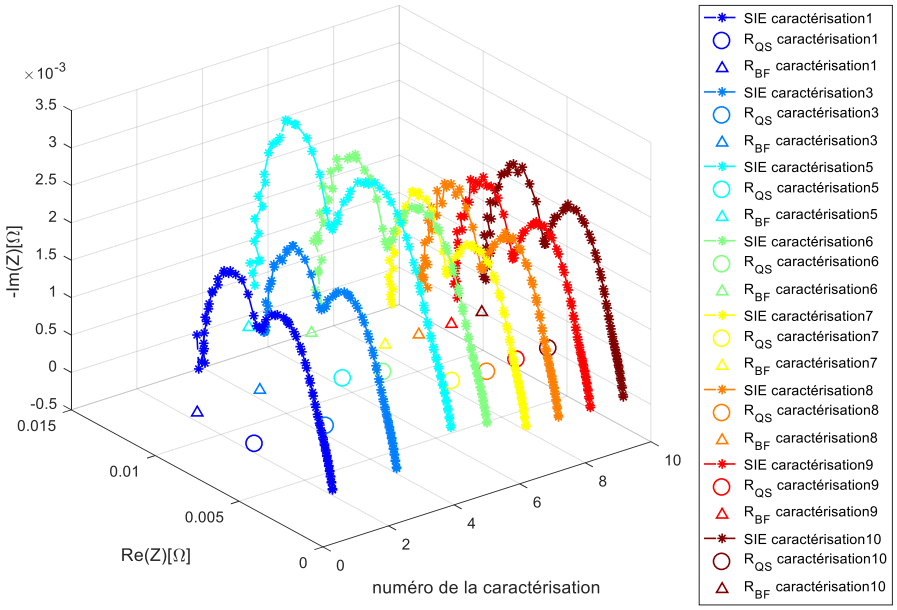
Cellule 6

Evolution des voltammogrammes des 6 cellules de la campagne 3 (côté bandeau)

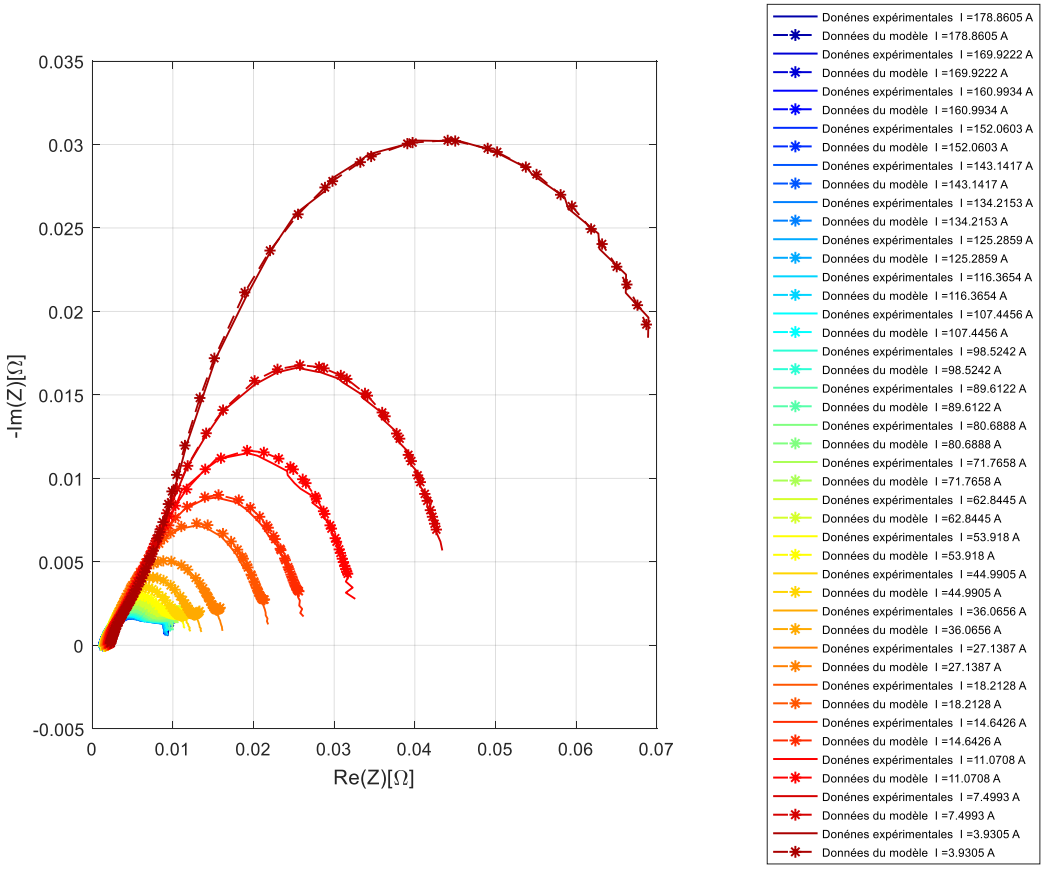
Annexe III. 1. Données expérimentales et résultats d'identification de la première campagne (profil complet)



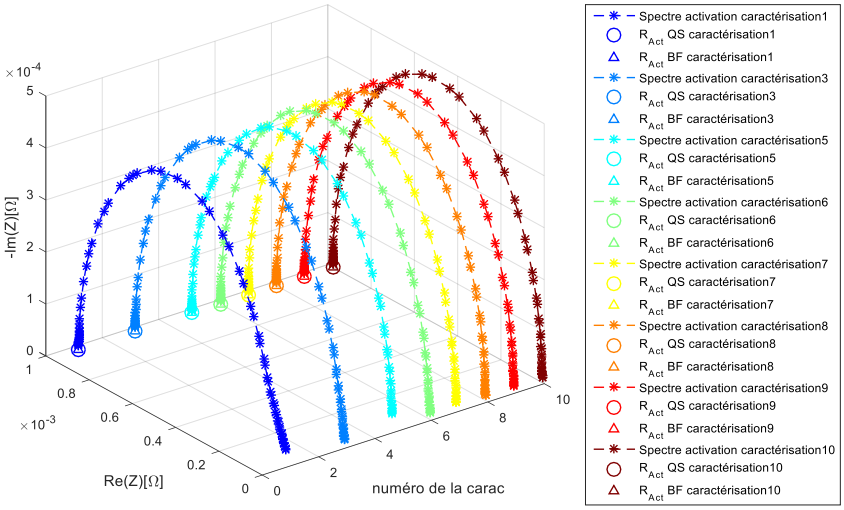
Multi-spectre de la campagne 1 (Profil complet) à t_0, et illustration de la pente à 45° dans le plan de Nyquist.



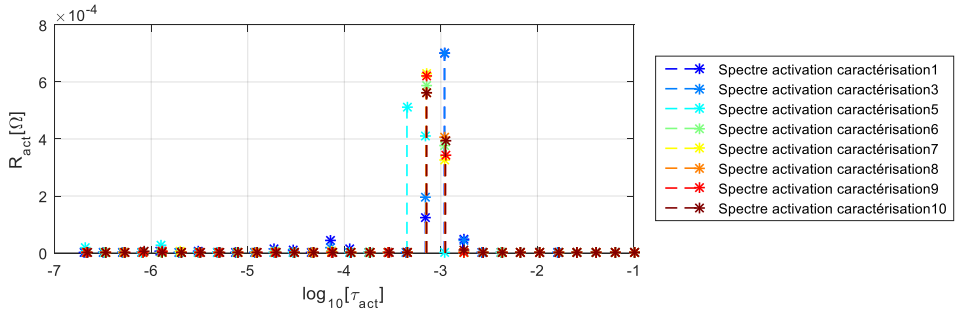
Evolution de la SIE en fonction du temps à I_{nom}= 178 A avec les résistances à basse fréquence R_{BF} et les résistances R_{QS} pour la campagne 1 (Profil complet)



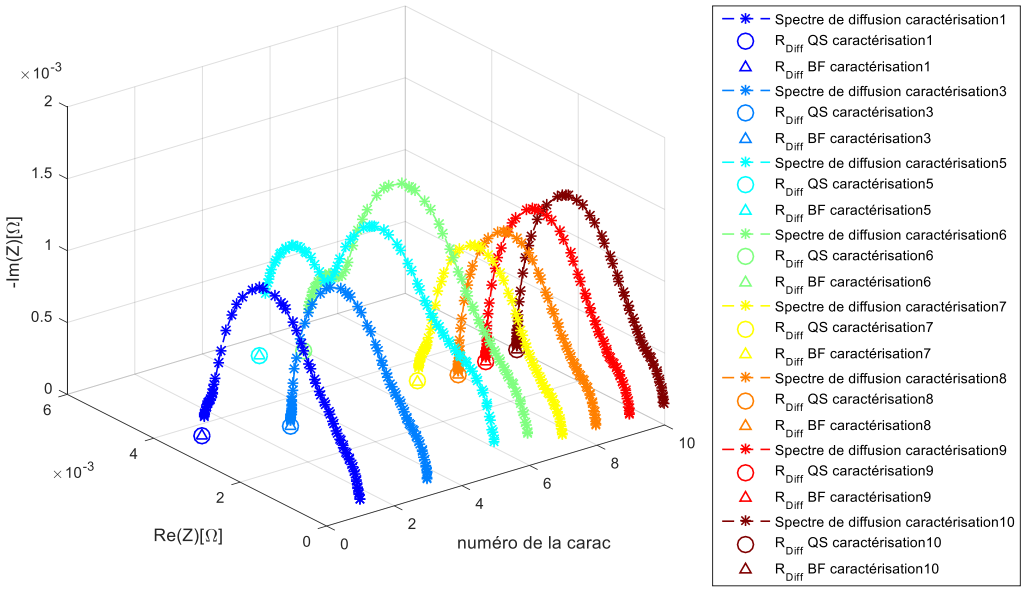
Données expérimentales et données du modèle pour tous les courants de la caractérisation 1, campagne 1 (Profil complet)



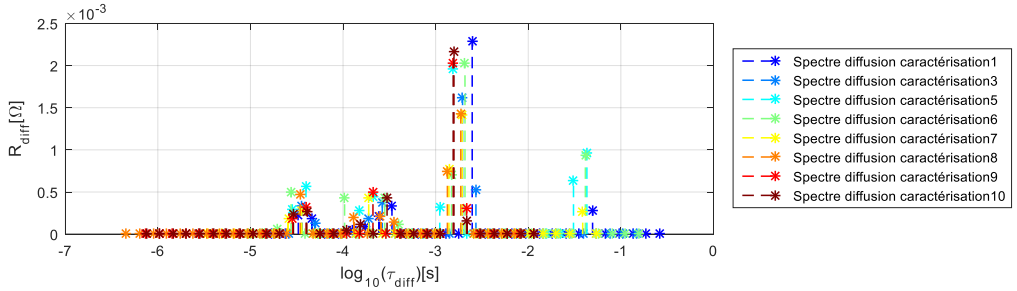
Evolution des diagrammes de Nyquist de l'impédance d'activation à I_{nom}= 178 A pour la première campagne.



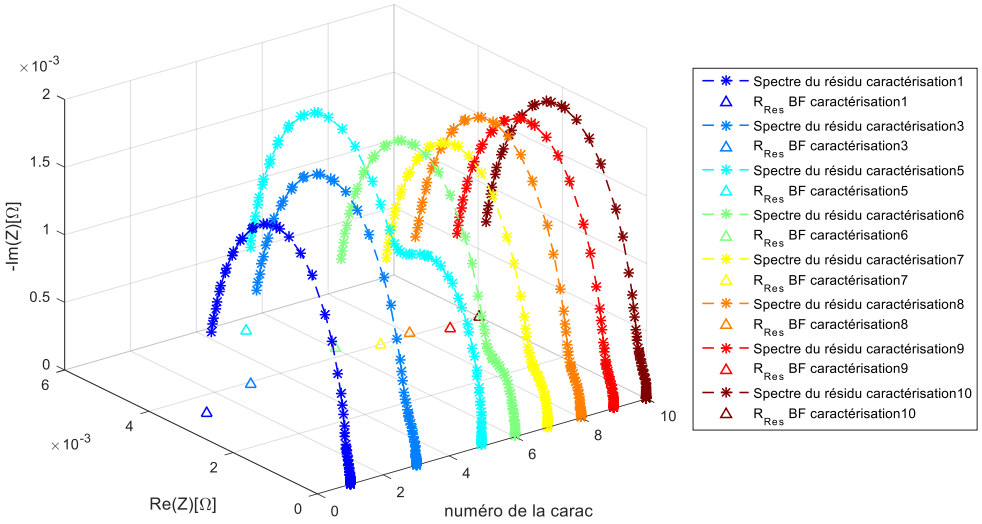
Tracés du spectre de constantes de temps de l'impédance d'activation à I_{nom}= 178 A pour la première campagne.



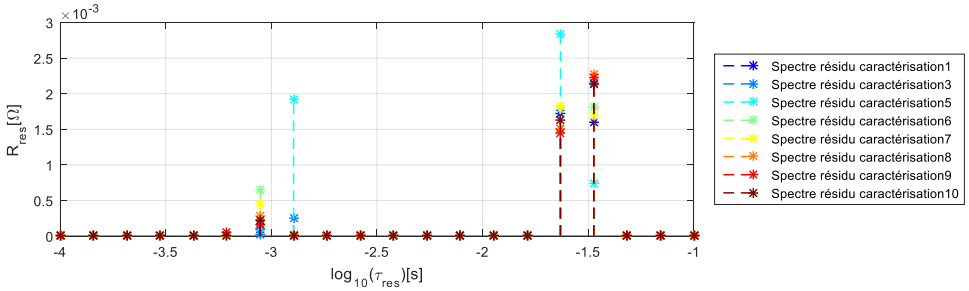
Evolution des diagrammes de Nyquist de l'impédance de diffusion à I_{nom}= 178 A pour la première campagne.



Tracés du spectre de constantes de temps de l'impédance de diffusion à I_{nom}= 178 A pour la première campagne.

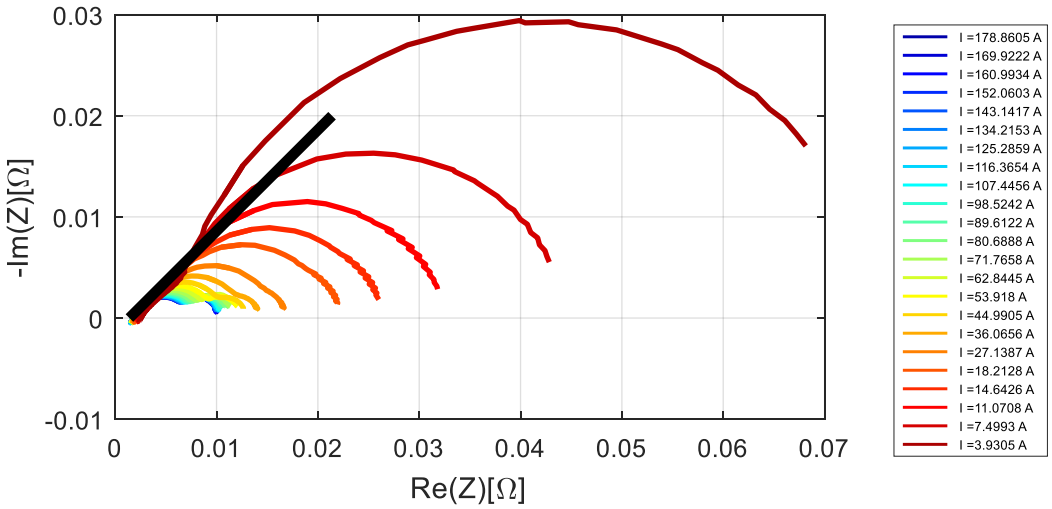


Evolution des diagrammes de Nyquist de l'impédance résiduelle à I_{nom}= 178 A pour la première campagne.

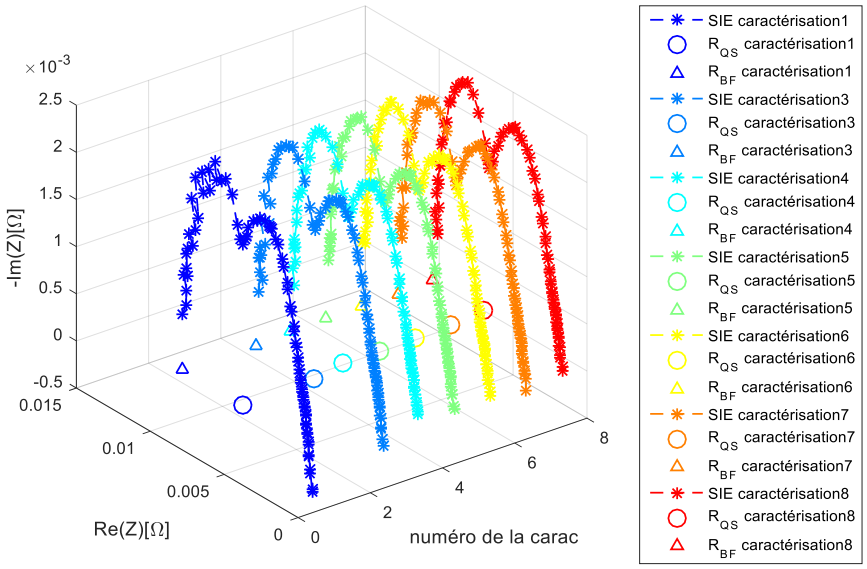


Tracés du spectre de constantes de temps de l'impédance résiduelle à I_{nom}= 178 A pour la première campagne.

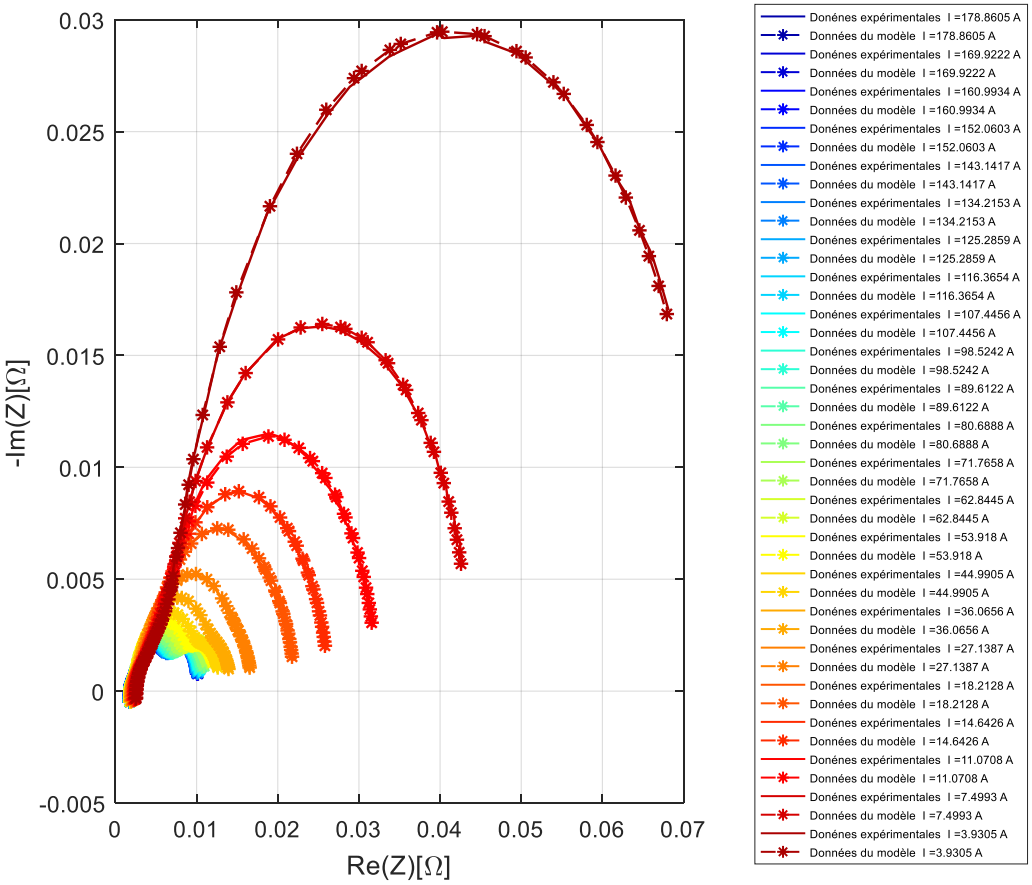
Annexe III. 2. Données expérimentales et résultats d'identification de la 3ème campagne (P_{max})



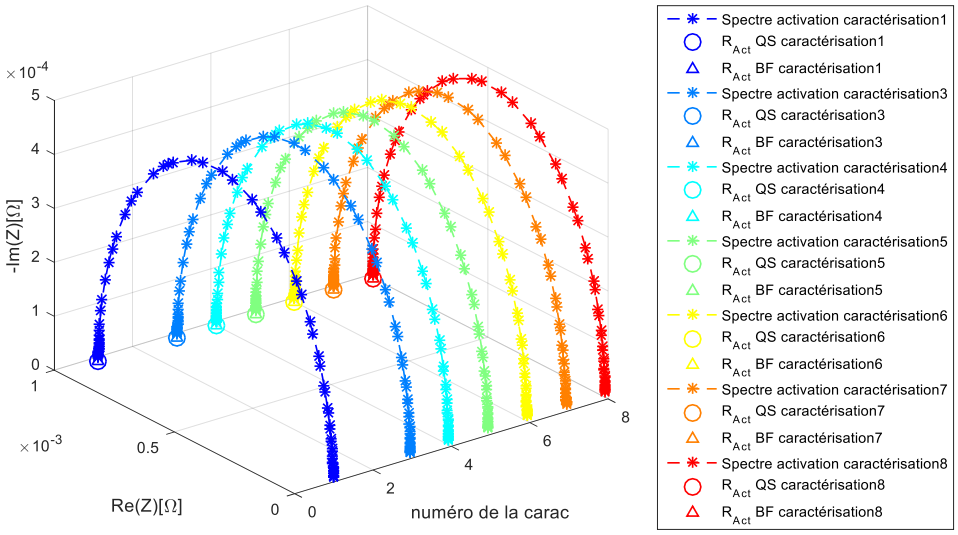
Multi-spectre de la campagne 3 (P_{max}) à t_0, et illustration de la pente à 45° dans le plan de Nyquist.



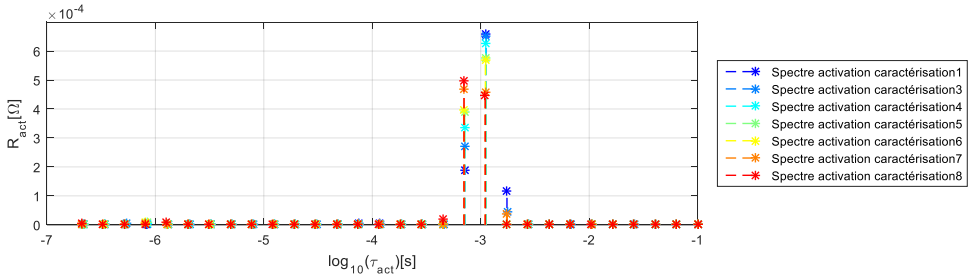
Evolution de la SIE en fonction du temps à I_{nom}= 178 A avec les résistances à basse fréquence R_{BF} et les résistances R_{QS} pour la campagne 3 (P_{max})



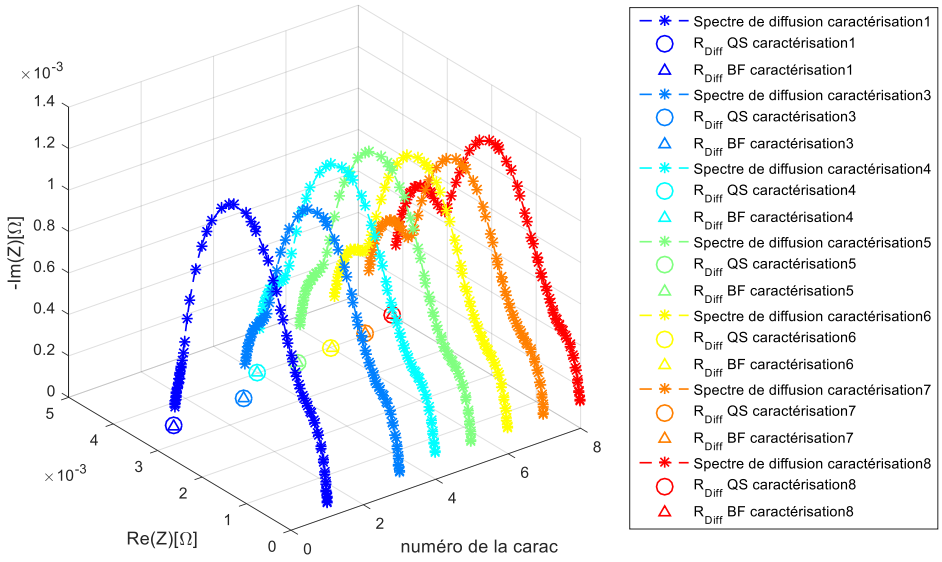
Données expérimentales et données du modèle pour tous les courants de la caractérisation 1, campagne 3 (P_{max})



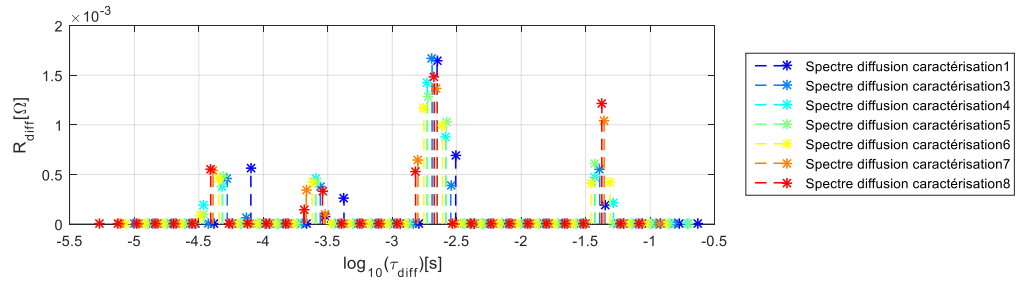
Evolution des diagrammes de Nyquist de l'impédance d'activation à I_{nom}= 178 A pour la 3ème campagne.



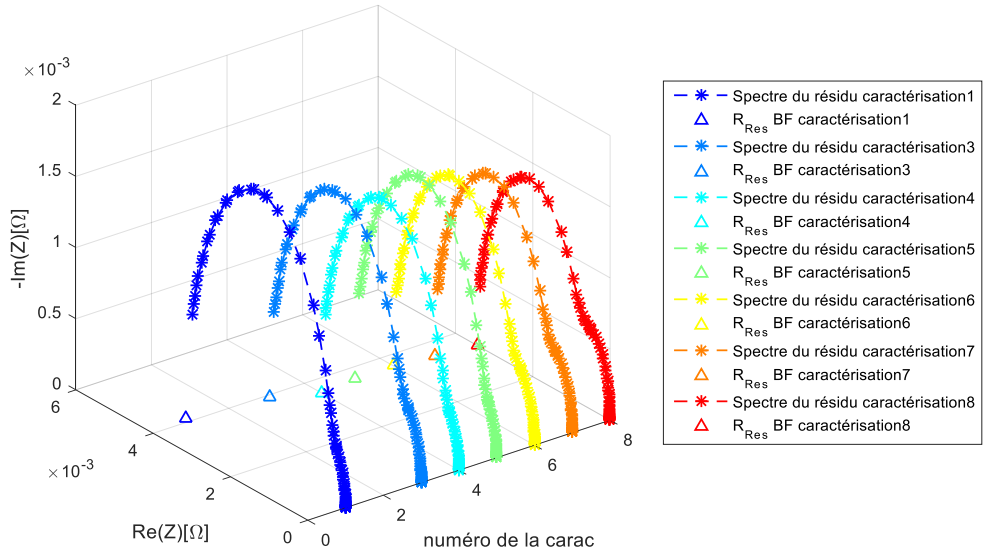
Tracés du spectre de constantes de temps de l'impédance d'activation à I_{nom}= 178 A pour la 3ème campagne.



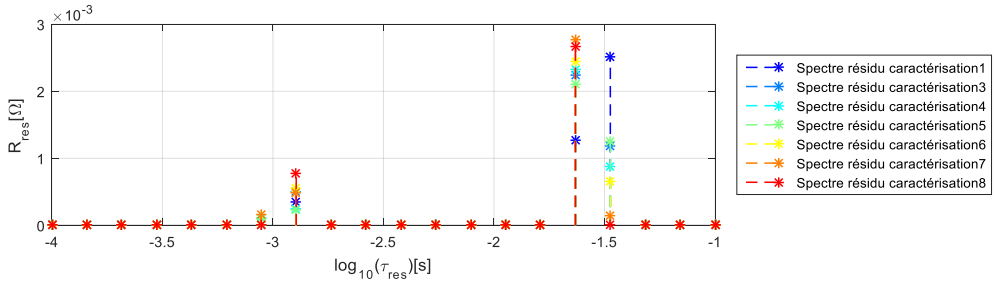
Evolution des diagrammes de Nyquist de l'impédance de diffusion à I_{nom}= 178 A pour la 3ème campagne.



Tracés du spectre de constantes de temps de l'impédance de diffusion à I_{nom}= 178 A pour la 3ème campagne.



Evolution des diagrammes de Nyquist de l'impédance résiduelle à I_{nom}= 178 A pour la 3ème campagne.



Tracés du spectre de constantes de temps de l'impédance résiduelle à I_{nom}= 178 A pour la 3ème campagne.