THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Génie Electrique

Présentée et soutenue par :

Mme ALEXANDRA PESSOT

le vendredi 13 mars 2020

Titre :

Modélisation des performances et du vieillissement des piles à combustible PEM basses températures en vue d'applications aéronautiques

---

Ecole doctorale :

Génie Electrique, Electronique, Télécommunications (GEETS)

Unité de recherche :

Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie (LAPLACE)

Directeur(s) de Thèse :

M. CHRISTOPHE TURPIN

M. AMINE JAAFAR

Rapporteurs :

M. DANIEL HISSEL, UNIVERSITE DE FRANCHE COMTE

MME SOPHIE DIDIERJEAN, UNIVERSITE LORRAINE

Membre(s) du jury :

M. MARIAN CHATENET, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES, Président

M. AMINE JAAFAR, TOULOUSE INP, Membre

M. CHRISTOPHE TURPIN, CNRS TOULOUSE, Membre

M. JULIEN D'ARBIGNY, ALSTOM TRANSPORT SEMEAC, Invité(e)

M. MATHIAS GERARD, CEA GRENOBLE, Membre

M. THEOPHILE HORDE, AIRBUS FRANCE, Invité(e)

RESUME DE LA THESE

Dans le contexte actuel du développement de « l'avion plus électrique », la pile à combustible PEM suscite de plus en plus d'intérêt de la part des avionneurs et des équipementiers de l'aéronautique. L'intégration de piles à combustible au sein des avions pourrait être une réponse pertinente face aux objectifs de réduction de la consommation de carburant, de diminution de l'impact environnemental et de réduction du bruit émis. A l'heure actuelle, il subsiste cependant de nombreuses questions sur l'influence d'un environnement aéronautique sur les performances et la durabilité des piles à combustible PEM. Les travaux de thèse présentés ici portent sur ces problématiques et s'ordonnent suivant deux axes principaux.

Dans un premier axe, on s'intéresse à l'influence des conditions opératoires sur les performances et le comportement de stacks PEM conçus spécifiquement pour des applications aéronautiques. Les composants sont étudiés à l'aide de la méthodologie des Plans d'Expériences dans des conditions opératoires classiques et dans des conditions opératoires propres à une application aéronautique. Un intérêt particulier a été porté au fonctionnement en basse pression, qui est responsable d'une chute de performances importante par rapport au fonctionnement à des pressions classiques. Une partie de la base de données expérimentales générée a ensuite été utilisée pour paramétrer et ajuster un modèle des performances en fonction des conditions opératoires. Le modèle de départ est un modèle semi-empirique classique pour les piles à combustible PEM. Les paramètres du modèle sont la densité de courant d'échange, la densité de courant parasite et la résistance de diffusion. Le modèle est appliqué dans un premier temps courbe à courbe c'est-à-dire qu'un jeu de paramètres est déterminé pour chaque courbe de polarisation obtenue. Le modèle est ensuite retravaillé pour intégrer la dépendance des paramètres aux conditions opératoires. Des lois de variation en fonction des conditions opératoires sont proposées pour chaque paramètre. Les résultats obtenus ont montré que le modèle permet bien d'obtenir une estimation satisfaisante des performances dans le domaine opératoire étudié et ont mis en avant le potentiel de ce modèle. Le caractère prédictif du modèle a également été évalué. La prédiction de courbes de polarisation en interpolation est apparue prometteuse, alors que la prédiction de courbes en extrapolation s'est avérée plus limitée, notamment pour les conditions opératoires plus « exotiques » qui sont éloignées du domaine opératoire initial. Le but sera donc, dans de futurs travaux, d'améliorer le modèle en travaillant à nouveau sur les lois de variation proposées.

Le second axe de travail porte sur la construction d'une méthodologie d'estimation du vieillissement d'une pile à combustible PEM soumise à un profil de mission. Le profil de mission étudié dans ces travaux est lié à une application aéronautique et les essais sont réalisés sur des stacks PEM conçus là encore pour une application aéronautique. L'approche retenue est basée sur le principe de superposition qui stipule que la dégradation due à une somme de sollicitations serait égale à la somme des dégradations de chacune des sollicitations considérées indépendamment. Dans la méthodologie proposée, le profil de mission est décomposé en différentes sous-missions : des sous-missions quasi-statiques liées aux niveaux de courant composant les différents profils et des sous-missions dynamiques associées aux rampes de courant entre deux niveaux et aux démarrages/arrêts. Une hypothèse adoptée dans ces travaux est que les sous-missions dynamiques ont un impact faible sur la dégradation due au profil de mission. Trois campagnes de sous-missions, dans lesquelles trois niveaux de courant ont été testés, ont été réalisées. Le profil de mission défini par l'industriel a également fait l'objet d'une campagne de vieillissement. Les différentes campagnes réalisées ont apporté des informations intéressantes sur le vieillissement du composant en fonction de la sollicitation. Les résultats de ces essais ont été utilisés afin de mettre en œuvre l'approche d'estimation du vieillissement proposée. Dans les travaux présentés, plusieurs méthodes d'application du principe de superposition sont proposées et discutées, en distinguant notamment la mise en œuvre du principe à partir des courbes de polarisation et des courbes V(t). Les différents résultats d'application montrent que l'approche proposée semble prometteuse pour estimer la dégradation de la tension cellule moyenne due au profil de mission et indiquent que les hypothèses adoptées paraissent cohérentes. Cependant, des limitations à l'application du principe de superposition sont apparues au cours des travaux. L'approche appliquée à un autre profil de mission dit « Cas école » (profil construit et testé uniquement pour valider l'approche) a par exemple conduit à des estimations du vieillissement plus mitigées. Des travaux futurs devront chercher à expliquer ces limitations et à confirmer l'intérêt de l'approche d'estimation du vieillissement proposée.

Mots-clés : Pile à combustible, Campagnes d'essais, Plans d'expériences, Performances, Vieillissement, Durabilité, Modélisation, Principe de superposition.

ABSTRACT

Nowadays, fuel cells, and especially PEM fuel cells, are regarded as a promising solution for transportation applications, especially for the aeronautical sector in the context of development of a “More Electrical Aircraft”. Indeed, the integration of fuel cell systems in aircraft allows generating electrical energy with high efficiency and low environmental impact. However, there are still many questions about the performances and the durability of PEM fuel cells in typical aeronautical conditions. The thesis works are dedicated to the experimental study of PEM fuel cells developed especially for an aeronautical application and to the modelling of performances and aging of these components.

The first part of the thesis works is devoted to the study and the modelling of performances as a function of operating conditions. An experimental database has been created using the Design of Experiments method. Several PEM fuel cell stacks have been tested in a broad operating field, considering classic operating conditions but also operating conditions linked to an aeronautical environment. A particular attention has been paid to low pressure functioning, knowing that experimental investigations at subatmospheric pressures have revealed lower performances compared to a classic pressure functioning. The experimental results have been exploited via a modelling approach, with the objective to define a model for the polarization curve as a function of operating conditions. First, a curve by curve model, in which a set of parameters (exchange current density, parasitic reactions’ equivalent current density and diffusion resistance) has been determined for every polarization curve, has been proposed. In the next step, some assumptions concerning the parameter dependency to the operating conditions have been introduced within the model. Different variation laws expressing the parameters as a function of operating conditions have been proposed. In all these steps, the results show good agreement between the experimental polarization curve and the polarization curve estimated by the model in the complete operating field. The predictive behaviour have finally been investigated with polarization curves carried out at operating conditions taken inside (interpolation cases) or outside (extrapolation cases) the initial definition range of the Design of Experiments. The prediction for interpolation cases has given promising results whereas the prediction for extrapolation cases has appeared limited for « exotic » operating conditions like low pressure or low temperature functioning. Future works will be devoted to improve variation laws and thus predictions using the model.

The second part of the thesis works is dedicated to the study and the modelling of the aging of a PEM fuel cell stack submitted to a given mission profile. The presented approach is based on the superposition principle which states that degradation caused by several solicitations is the sum of the degradations that would have been caused by each solicitation individually. A decomposition of the mission profile in different sub-missions is proposed, considering quasi-static sub-missions linked to the mission profile current levels and dynamic sub-missions linked to the current transitory phases of the mission profile and to the start and stop phases. In the thesis works, dynamic sub-missions are supposed to have a limited impact on degradation and are not considered. Three quasi-static sub-missions, it is to say three different current levels, have been tested on dedicated campaigns. Mission profile defined by the industrialist partner has also been tested. A rich experimental database has been obtained and has given interesting informations about the stack degradations as a function of different current solicitations. Different methodologies have been defined to apply the superposition principle, considering degradation evaluation on polarization curves or on “voltage versus time” curves. The obtained results have pointed out that the proposed approach seems relevant to estimate the cell voltage degradation: most of the time, estimation of voltage degradation due to the mission profile has shown a quite good agreement with experimental voltage degradation observed. However, the approach application to another mission profile has given more mixed results. Future works will be necessary to confirm the potential of this approach.

Keywords : Fuel cell, Experimental campaigns, Design Of Experiments, Performances, Aging, Durability, Modelling, Superposition principle.

REMERCIEMENTS

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit s'incrivent dans le cadre d'une collaboration entre le LAboratoire Plasma et Conversion d'Energie (LAPLACE) et l'Institut de Recherche Technologique Saint Exupéry.

Je tiens tout d'abord à remercier les membres de mon jury : M. Marian Chatenet pour avoir présidé le jury, Mme Sophie Didierjean (que j'ai déjà eu le plaisir de côtoyer lors de mes années à l'ENSEM) et M. Daniel Hissel pour avoir accepter de rapporter mes travaux, M. Mathias Gerard pour avoir examiné mes travaux. Je remercie également M. Julien D'Arbigny, Mme Marion Scohy et M. Fabio Coccetti pour leur participation toujours constructive aux discussions et pour leur bienveillance.

Je tiens évidemment à remercier mes encadrants de thèse Christophe Turpin et Amine Jaafar pour avoir suivi et encadré mes travaux pendant ces années. Je remercie Christophe pour m'avoir fait partager ses connaissances sur le monde de l'hydrogène et pour avoir su rendre sa passion pour le sujet communicative. Je remercie Amine pour l'aide apportée pendant la thèse, pour sa gentillesse et son écoute.

Cette thèse aura été une aventure longue et éprouvante mais néanmoins très formatrice tant sur le plan « technique » que personnel. Il est évident que quelques mots ne peuvent retranscrire plusieurs années de travail, de rencontres, de partage. Néanmoins, je tiens à témoigner ma reconnaissance aux personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ces travaux.

Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance au personnel de la plateforme hydrogène, en particulier à Emilie Soyez et à Olivier Rallières. Ces travaux n'auraient clairement pas été aussi riches sans leur aide précieuse et leur investissement. Je les remercie pour avoir su être là pour m'accompagner, toujours dans la bonne humeur, et pour avoir toujours trouvé une solution à chaque problème.

Je ne peux oublier dans ces remerciements mes collègues du LAPLACE et de l'IRT Saint Exupéry sans qui l'aventure n'aurait certainement pas eu la même saveur. Un très grand merci à Kamil, Sami et Sylvain, doctorants du projet FUCHYA avec qui j'ai adoré travailler malgré toutes nos galères. Merci également à tous les autres, doctorants, ingénieurs, etc. pour tous les moments partagés. Un clin d'œil à Jonathan, aujourd'hui binôme dans la belle et je l'espère longue aventure H2PULSE.

Enfin et surtout, je remercie ma famille : mes parents Brigitte et Jean-Pierre, ma sœur Christelle et mon beau-frère Adrien, et mon compagnon Jérôme. Je tiens à leur témoigner toute ma gratitude et mon amour pour leur soutien sans faille et, chose importante, pour m'avoir toujours aidé à relativiser. Un merci du fond du cœur à Jérôme, qui a été présent depuis le début et qui a toujours cru en moi. Le bonheur est maintenant à portée de main et je peux dire que nous l'aurons mérité.

TABLES DES MATIERES

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES 9
INTRODUCTION 12
CHAPITRE I : ETUDE EXPERIMENTALE DE L'IMPACT DES CONDITIONS OPERATOIRES LIEES A UNE APPLICATION AERONAUTIQUE SUR LES PILES A COMBUSTIBLE PEM A L'AIDE DES PLANS D'EXPERIENCES 17
I.1. Discussion autour de l'influence des conditions opératoires sur les performances des piles à combustible PEM 17
I.1.a. Domaine opératoire classique des piles à combustible PEM 17
I.1.b. Conditions opératoires liées à une application aéronautique 19
I.2. Méthodologie des plans d'expériences 21
I.2.a. Principe des plans d'expériences 21
I.2.b. Plans d'expériences appliqués aux piles à combustible PEM 22
I.3. Description des campagnes PEX réalisées dans le cadre de la thèse 24
I.3.a. Description du banc de tests utilisé 24
I.3.b. Présentation des stacks testés 25
I.3.c. Présentation des campagnes PEX réalisées 26
I.3.d. Description d'une journée de PEX 28
I.4. Présentation et analyse des résultats de la campagne PEX n°4 sur le stack 4P 30
I.4.a. Suivi des courbes de polarisation de référence 33
I.4.b. Etude de l'influence des conditions opératoires pour le PEX Benchmark 42
I.4.c. Résultats du PEX Exotique 52
I.5. Eléments de comparaison entre les différentes campagnes PEX réalisées 61
I.5.a. Comparaison entre le PEX sur le stack 4P et le PEX sur le stack 3P (jeu d'AME n°3) 61
I.5.b. Comparaison entre les PEX sur les stacks 1P, 2P et 3P 65
I.6. Conclusion générale du chapitre 69
CHAPITRE II : MODELISATION DES RESULTATS DES PLANS D'EXPERIENCES REALISES SUR DES PILES A COMBUSTIBLE PEM BASSES TEMPERATURES 71
II.1. Présentation du modèle quasi-statique développé par le LAPLACE 72
II.1.a. Tension réversible 73
II.1.b. Pertes d'activation 74
II.1.c. Pertes par diffusion 75
II.1.d. Pertes ohmiques 78
II.1.e. Phénomènes parasites 78
II.1.f. Modèle final 79
II.2. Modélisation courbe à courbe de la campagne PEX sur stack 4P 80
II.2.a. Modélisation des courbes de référence pour le stack 4P 81
II.2.b. Modélisation des courbes du PEX pour le stack 4P 85

II.3. Modélisation des courbes de polarisation de la campagne PEX sur stack 4P avec prise en compte de la dépendance aux conditions opératoires 96

II.4. Construction des lois de variation des paramètres du modèle en fonction des conditions opératoires 100

II.4.a. Lois de variation empiriques linéaires pour l'ensemble des paramètres 101

II.4.b. Introduction d'une loi physique pour J_0 et affinement de la loi empirique pour R_{diff} 105

II.5. Evaluation du caractère prédictif du modèle construit sur les lois de variation 109

II.5.a. Construction d'une loi de variation de la résistance ohmique 109

II.5.b. Prédiction de courbes de polarisation à l'aide du modèle 116

II.6. Conclusion générale du chapitre 126

CHAPITRE III : PROPOSITION D'UNE METHODOLOGIE D'ESTIMATION DU VIEILLISSEMENT D'UNE PILE A COMBUTIBLE A L'AIDE DU PRINCIPE DE SUPERPOSITION 128

III.1. Etat de l'art sur les méthodologies existantes d'estimation du vieillissement 129

III.2. Principe de superposition appliqué au vieillissement des PAC 135

III.2.a. Profil de mission étudié 135

III.2.b. Equipement testé 135

III.2.c. Approche pour l'estimation du vieillissement dû à un profil de mission 136

III.3. Mise en place des essais expérimentaux 144

III.3.a. Choix des sous-missions pour la décomposition du profil de mission 144

III.3.b. Description des essais 148

III.4. Résultats expérimentaux obtenus lors des campagnes de vieillissement 149

III.4.a. Comparaison des stacks en début de vie 150

III.4.b. Récapitulatif des campagnes de vieillissement réalisées 151

III.4.c. Résultats des campagnes de vieillissement 152

III.5. Définition et calcul du taux de dégradation de la tension cellule moyenne 172

III.5.a. Estimation des taux de dégradation présentés dans la littérature 172

III.5.b. Taux de dégradation évalués à partir des courbes de polarisation 173

III.5.c. Taux de dégradation évalués à partir des courbes V(t) 178

III.6. Conclusion générale du chapitre 182

CHAPITRE IV : APPLICATION DE LA METHODOLOGIE D'ESTIMATION DU VIEILLISSEMENT AUX CAMPAGNES DE VIEILLISSEMENT REALISEES SUR DES PILES A COMBUSTIBLE PEM BASSES TEMPERATURES 184

IV.1. Principe de superposition appliqué à l'estimation du vieillissement 184

IV.1.a. Approche générale d'application du principe de superposition 184

IV.1.b. Détermination du temps cumulé pour chacun des niveaux de courant 186

IV.2. Application du principe de superposition à partir des courbes de polarisation 186

IV.2.a. Explications de la méthodologie à partir d'un cas simplifié 187

IV.2.b. Estimation du vieillissement après 1101 h de profil de mission 189

IV.2.c. Estimations du vieillissement pour d'autres temps de profil de mission 198

IV.2.d. Estimations du vieillissement en modifiant les bases de données d'entrée 199
IV.3. Application du principe de superposition à partir des courbes V(t) 201
IV.3.a. Explications de la méthodologie à partir d'un cas simplifié 201
IV.3.b. Estimation du vieillissement après 1012 h de profil de mission 204
IV.3.c. Estimations du vieillissement pour d'autres temps de profil de mission 209
IV.4. Principe de superposition appliqué à l'estimation du vieillissement pour un autre profil de mission 210
IV.4.a. Application du principe de superposition à partir des courbes de polarisation 211
IV.4.b. Application du principe de superposition à partir des courbes V(t) 212
IV.4.c. Réflexions autour des résultats d'application du principe de superposition au « Cas école » à partir des courbes de polarisation 214
IV.5. Conclusion générale du chapitre 219
CONCLUSION ET PERSPECTIVES 222
REFERENCES 227
ANNEXES 234

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

Abréviations

AME	Assemblage Membrane-Electrodes
BT	Basse Température
COP	Condition(s) Opératoire(s)
CSTP	Conditions Standard de Température et de Pression
LV	Loi de Variation
OCV	Open Circuit Voltage
PAC	Pile A Combustible
PEM	Proton Exchange Membrane (ou à membrane échangeuse de protons)
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PEX	Plan d'EXpériences
PS	Principe de Superposition
QS	Quasi-Statique
SAE	Surface Active Electrochimique
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
SM	Sous-Mission
SOFC	Solid Oxyde Fuel Cell
Td	Taux de dégradation
VC	Voltammétrie Cyclique
VI	Courbe de polarisation
V(t)	Courbe de réponse en tension au point de fonctionnement considéré

Symboles

$[\mathrm{i}]$	mol/L	Concentration de l'espèce *i*
a_i	-	Activité de l'espèce i
$a_{c_{p,i}}$	J.mol^{-1}.K^{-1}	Coefficient pour le calcul de la capacité thermique molaire de l'espèce *i*
a_{J0}	A/cm²	Coefficient introduit dans la loi de variation du J_0
a_{Jn}	A/cm²	Coefficient introduit dans la loi de variation du J_n
a_{Rdiff}	Ohm.cm²	Coefficient introduit dans la loi de variation du R_{diff}
a_{Rohm}	Ohm.cm²	Coefficient introduit dans la loi de variation du R_{ohm}
$b_{c_{p,i}}$	J.mol^{-1}.K^{-2}	Coefficient pour le calcul de la capacité thermique molaire de l'espèce *i*
b_{J0}	A/cm²	Coefficient introduit dans la loi de variation du J_0
b_{Jn}	A/cm²	Coefficient introduit dans la loi de variation du J_n
b_{Rdiff}	Ohm.cm²	Coefficient introduit dans la loi de variation du R_{diff}
b_{Rohm}	Ohm.cm²	Coefficient introduit dans la loi de variation du R_{ohm}
$c_{c_{p,i}}$	J.mol^{-1}.K^{-3}	Coefficient pour le calcul de la capacité thermique molaire de l'espèce *i*
c_{J0}	A/cm²	Coefficient introduit dans la loi de variation du J_0
c_{Jn}	A/cm²	Coefficient introduit dans la loi de variation du J_n

$c_{p,i}$	J.mol^{-1}.K^{-1}	Capacité thermique molaire de l'espèce *i*
c_{Rdiff}	Ohm.cm²	Coefficient introduit dans la loi de variation du R_{diff}
c_{Rohm}	Ohm.cm²	Coefficient introduit dans la loi de variation du R_{ohm}
d_{Jn}	A/cm²	Coefficient introduit dans la loi de variation du J_n
d_{Rdiff}	Ohm.cm²	Coefficient introduit dans la loi de variation du R_{diff}
d_{Rohm}	Ohm.cm²	Coefficient introduit dans la loi de variation du R_{ohm}
D_i	m/s	Coefficient de diffusion pour l'espèce *i*
e_{J0}	A/cm²	Coefficient introduit dans la loi de variation du J_0
e_{Jn}	A/cm²	Coefficient introduit dans la loi de variation du J_n
e_{Rdiff}	Ohm.cm²	Coefficient introduit dans la loi de variation du R_{diff}
e_{Rohm}	Ohm.cm²	Coefficient introduit dans la loi de variation du R_{ohm}
E_{act}	J/mol	Energie d'activation
E_{rev}	V	Tension réversible
f_{Jn}	A/cm²	Coefficient introduit dans la loi de variation du J_n
f_{Rdiff}	Ohm.cm²	Coefficient introduit dans la loi de variation du R_{diff}
f_{Rohm}	Ohm.cm²	Coefficient introduit dans la loi de variation du R_{ohm}
F	C/mol	Constante de Faraday (F = 96485 C/mol)
g_{Rdiff}	Ohm.cm²	Coefficient introduit dans la loi de variation du R_{diff}
g_{Rohm}	Ohm.cm²	Coefficient introduit dans la loi de variation du R_{ohm}
G	-	Enthalpie libre
h_{Rohm}	Ohm.cm²	Coefficient introduit dans la loi de variation du R_{ohm}
H	J/mol	Enthalpie
H_i	J/mol	Enthalpie de formation de l'espèce *i*
HR_{air}	%	Humidité relative de l'air
HR_{H2}	%	Humidité relative de l'hydrogène
hr	-	Grandeur réduite associée à l'humidité relative
i_{Rohm}	Ohm.cm²	Coefficient introduit dans la loi de variation du R_{ohm}
I	A	Courant
I_0	A	Courant d'échange
I_{lim}	A	Courant limite
I_n	A	Courant lié aux phénomènes parasites
j	A/cm²	Densité de courant
j_{Rohm}	Ohm.cm²	Coefficient introduit dans la loi de variation du R_{ohm}
j_{suivi}	A/cm²	Densité de courant suivie pour l'estimation du vieillissement
J_0	A/cm²	Densité de courant d'échange
J_{0_arr}	A/cm²	Constante introduite dans la loi de variation physique du J_0
J_{0_moy}	A/cm²	Constante introduite dans la loi de variation du J_0
$J_{m,i}$	mol.s^{-1}.m^{-2}	Densité de flux molaire pour l'espèce *i*
J_n	A/cm²	Densité de courant liée aux phénomènes parasites
J_{n_moy}	A/cm²	Constante introduite dans la loi de variation du J_n
J_{lim}	A/cm²	Densité de courant limite
n	-	Nombre d'électrons engagés dans la réaction électrochimique
p	-	Grandeur réduite associée à la pression
P	bar	Pression
P_i	bar	Pression partielle de l'espèce gazeuse *i*

P_{ref}	bara	Pression de référence pour la loi de variation physique du J_0
t	-	Grandeur réduite associée à la température
t_0	s	Temps correspondant au début de vie
t_{pm}	s	Temps de profil de mission considéré
T	K ou °C	Température
T_{ref}	K ou °C	Température de référence pour la loi de variation physique du J_0
R	J.mol^{-1}.K^{-1}	Constante des gaz parfaits (R = 8.314 J.mol^{-1}.K^{-1})
R_{BF}	Ohm.cm²	Résistance basse fréquence
R_{diff}	Ohm.cm²	Résistance de diffusion
R_{diff_moy}	Ohm.cm²	Constante introduite dans la loi de variation du R_{diff}
R_{ohm}	Ohm.cm²	Résistance ohmique
R_{ohm_moy}	Ohm.cm²	Constante introduite dans la loi de variation du R_{ohm}
R_{1Hz}	Ohm.cm²	Résistance à 1 Hz
S	J.mol^{-1}.K^{-1}	Entropie
S_{elec}	cm²	Surface de l'électrode
S_i	J.mol^{-1}.K^{-1}	Entropie de formation de l'espèce *i*
U_{cell}	V	Tension cellule

Symboles alphabet grec

α	-	Coefficient de transfert de charge
β	-	Coefficient de diffusion
β_1	-	Ratio pour le calcul des taux de dégradation issus des V(t) manquants
β_2	-	Ratio pour le calcul des taux de dégradation issus des V(t) manquants
δ	m	Epaisseur de l'électrode
$\varepsilon_{fobj,VI}$	-	Erreur quadratique à minimiser lors de l'identification courbe à courbe
ε_{Ucell}	mV ou %	Erreur relative entre l'expérimental et l'estimation par le modèle
γ_i	-	Ordre de la réaction par rapport à l'espèce *i*
λ_i	-	Stœchiométrie du gaz *i*
η_{act}	V	Pertes d'activation
η_{diff}	V	Pertes par diffusion
η_{ohm}	V	Pertes ohmiques
ν_i	-	Coefficient stœchiométrique pour l'espèce *i*
τ	µV/h	Taux de dégradation

Indices

°	Dans les CSTP
a	Anodique
c	Cathodique
est	Estimé (par le modèle en général)
exp	Expérimental
moy	Moyen

INTRODUCTION

Le trafic aérien mondial ne cesse d'augmenter : depuis les années 70, le trafic aérien double en moyenne tous les 15 ans et cette tendance devrait se poursuivre dans les années à venir. Selon les divers organismes du secteur, l'augmentation du trafic aérien devrait croître d'environ 4 à 5 % par an et le nombre de passagers devrait alors doubler d'ici 2036 à cause notamment de l'explosion du marché de l'Asie [Int-1] [Int-2]. Ces perspectives de croissance laissent entrevoir l'importance des défis auxquels les acteurs de l'aviation devront faire face dans les décennies à venir.

Une des principales ambitions est de limiter l'impact du trafic aérien sur l'environnement. Le transport aérien serait actuellement responsable d'environ 2 à 3 % des émissions de CO_2 au niveau mondial [Int-3] [Int-4]. Bien que ces pourcentages paraissent faibles, la forte croissance du trafic aérien devrait entraîner, sauf modification majeure des techonologies embarquées dans l'avion, une augmentation significative des émissions de gaz à effet de serre. De plus, ces chiffres ne laissent pas apparaître l'ensemble des émissions néfastes émises par le transport aérien. Ainsi, les composés NOx sont également des produits de la combustion s'opérant au sein des réacteurs d'un avion. Ces composés, qui dégradent la qualité de l'air ambiant et sont nocifs pour la santé, contribuent de façon indirecte à l'effet de serre en participant notamment à la formation d'ozone troposphérique. Le transport aérien conduit aussi à la formation de trainées de condensation ou cirrus dont l'impact sur l'effet de serre est encore mal connu. Le Professeur V. Grewe, chercheur au DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, ou Centre Allemand pour l'Aéronautique et l'Astronautique), indique ainsi que l'aviation contriburait au total à environ 5 % du réchauffement climatique si l'on considère l'ensemble des rejets d'un avion [Int-5]. Les industriels de l'aéronautique travaillent donc à concevoir des appareils avec l'objectif de limiter leur impact environnemental, d'autant plus qu'une première norme de certification contraignante pour le niveau d'émission de CO_2 devrait entrer en vigueur en 2020. Les usagers sont également de plus en plus conscients des enjeux écologiques et des conséquences de leur mode de déplacement. Ainsi, on a pu voir émerger en 2018 un mouvement de boycott de l'avion en Suède (« flygskam » ou « honte de prendre l'avion »), au profit du train jugé moins polluant [Int-6].

Un objectif affiché par les différents acteurs de l'aviation est également de réduire la dépendance du transport aérien aux produits pétroliers. De façon générale, le secteur des transports dans son ensemble est fortement tributaire du pétrole. Or de nombreuses incertitudes subsistent quand à l'avenir de cette ressource naturelle épuisable. A l'heure actuelle, l'offre est supérieure à la demande et le prix du baril reste plutôt contenu. Les producteurs de pétrole ont cependant ralenti leur production pour assurer leurs marges. Le prix du baril pourrait donc fortement augmenter dans les années à venir. On peut s'attendre, sur un horizon de temps plus ou moins lointain suivant les sources, à une diminution de la productivité des puits de pétrole du fait d'une exploitation intensive, mais également à une raréfaction des gisements de pétrole qui reste une ressource épuisable. La difficulté croissante à extraire le pétrole à partir de gisements conventionnels est d'ailleurs déjà rencontrée par certains pays comme les Etats-Unis, qui ont alors recours à des procédés de plus en plus controversés, comme l'extraction de pétrole de schiste par fracturation hydraulique. De plus, le prix du baril est fortement lié à la situation géopolitique des pays producteurs et aux relations internationnales, et est de ce fait particulièrement instable.

La croissance importante du trafic aérien devrait également entraîner une augmentation des nuisances sonores dues à l'aviation, notamment pour les riverains habitant à proximité d'un aéroport ou d'un aérodrome. De nombreuses règles ont été fixées par les instances locales ou internationales pour réglementer le bruit des aéronefs. Certaines normes sont imposées aux constructeurs dès la conception de l'avion pour limiter le niveau de bruit. Des mesures de restriction sont également appliquées au niveau des aéroports et aérodromes, comme par exemple des couvre-feux interdisant le trafic pendant une partie de la nuit. Des réglementations spécifiques peuvent également définir une altitute minimale de survol au dessus de certaines agglomérations. Des restrictions peuvent également s'appliquer quant à l'utilisation des groupes auxiliaires de puissance, ou APU (Auxiliary Power Units), car ces appareils sont une source importante de nuisances sonores au sol.

L'Organisation de l'Aviation Civile Internationale ou OACI a fixé les objectifs que le transport aérien doit atteindre dans les années à venir : l'organisation vise une croissance neutre en carbone à partir de 2020 (soit une limitation des émissions de CO_2 de l'aviation à leur niveau de 2020), puis une réduction des émissions de CO_2 de 50 % en 2050 par rapport à leur niveau de 2005 [Int-7]. L'objectif est également de diminuer les émissions de NOx de 80 % et le niveau de bruit de 50 % d'ici 2050. Pour atteindre ces objectifs, l'OACI préconise d'agir sur différents leviers d'action comme par exemple la réduction de la consommation de carburant ou de la masse embarquée et l'amélioration des performances des appareils.

Afin de pouvoir contenir les conséquences de l'augmentation du trafic aérien, il est nécessaire de repenser et de travailler sur le design et l'architecture des systèmes avions. Un axe de travail majeur est le développement de l'avion plus électrique. Le choix de l'électrification des avions pourrait en effet aider à limiter l'impact environnemental de l'aviation en réduisant les émissions polluantes et néfastes, en diminuant la masse à embarquer et en réduisant la consommation de kérosène. D'autres arguments penchent également en faveur de l'électrique : simplification de la mise en œuvre, plus grande flexibilité et maintenance moins coûteuse en comparaison des systèmes hydrauliques ou pneumatiques traditionnellement utilisés. En conséquence, la demande électrique au sein d'un avion a considérablement augmenté sur les dernières générations d'appareils. A titre d'exemple, la puissance électrique embarquée atteint 1 MW sur le Boeing 787.

L'introduction de composants électrochimiques au sein d'un avion pourrait permettre de répondre à ces nouveaux besoins. Les piles à combustible sont actuellement considérées comme une source d'énergie intéressante qui pourrait être intégrée dans un avion. Les piles à combustible sont des composants capables de convertir l'énergie chimique issue de réactifs (hydrogène et oxygène) en énergie électrique, chaleur et eau. Elles présentent des caractéristiques intéressantes pour des applications transport. En effet, l'hydrogène possède une densité massique d'énergie élevée : 33 kWh/kg contre par exemple 12 kWh/kg pour l'essence. Cette caractéristique permet également aux piles à combustible d'être des alternatives pertinentes aux batteries face au problème d'autonomie que celles-ci rencontrent. Les piles à combustible possèdent également l'avantage de ne rejetter en fonctionnement que de l'eau et de la chaleur. De plus, ces composants sont silencieux, et, même si le bruit généré par certains auxiliaires (notamment le compresseur d'air) n'est pas négligeable, le niveau de bruit reste inférieur à celui des moteurs à combustion interne. Le rendement des piles à combustible, qui est d'environ 50 %, est également intéressant, puisque le couplage pile à

combustible - moteur électrique permettrait d'atteindre des rendements supérieurs à ceux des moteurs à combustion interne dont le rendement est d'environ 20 à 30 %.

Il existe différents degrés d'électrification suivant les fonctions que l'on souhaite assurer. On distingue deux types de fonction sur un aéronef : les fonctions propulsives et les fonctions non-propulsives.

A l'heure actuelle, l'utilisation d'une pile à combustible pour assurer la propulsion d'un aéronef reste limitée à des appareils de petites tailles. La pertinence de l'utilisation d'une pile à combustible pour alimenter un drone a déjà été prouvée [Int-8], notamment pour les applications militaires pour lesquelles le bruit émis par l'appareil et sa signature thermique doivent être restreints. On peut citer par exemple le drone Ion Tiger développé par l'US Naval Research Laboratory qui a démontré une autonomie en vol d'environ 48 h grâce à un stack PEM (pour Proton Exchange Membrane, soit à membrane échangeuse de protons) de 550 W [Int-9]. La pile à combustible peut également être utilisée pour alimenter des dirigeables ou ballons de haute altitude. Le projet de Stratobus porté par Thales Alenia Space consiste à concevoir une plateforme stratosphérique autonome (évoluant à environ 20 km d'altitude) dédiée à des missions d'observation et de surveillance et au développement du réseau télécom. Cette plateforme sera alimentée par un module photovoltaïque couplé à un système pile à combustible réversible (électrolyseur pour le stockage d'énergie le jour et pile à combustible pour la nuit) [Int-10]. Quelques démonstrateurs d'avion dont la propulsion est assurée par une pile à combustible ont été à ce jour réalisés. En 2008, Boeing a proposé un prototype d'avion à deux places dont la propulsion est assurée par une pile à combustible PEM de 20 kW hybridée avec des batteries Lithium-Ion pour le décollage (les batteries permettant également d'avoir une source de puissance indépendante en cas de secours) [Int-11]. Le prototype a réalisé un vol de 20 minutes à 1000 m d'altitude avec une vitesse moyenne de 100 km/h. En 2010, les équipes du projet européen ENFICA ont fait voler un avion à deux places appelé Rapid 200 FC (voir figure 1) alimenté par une pile à combustible PEM de 20 kW, encore une fois hybridée avec des batteries. L'avion a assuré un vol de 39 minutes avec une pointe de vitesse à 135 km/h [Int-12]. Le DLR a proposé également un prototype d'avion monoplace propulsé cette fois uniquement par une pile à combustible PEM d'environ 30 kW qui a atteint une altitude de vol de 2550 m [Int-13] [Int-14].



(a) *(b)*

Figure 1 - Maquette du système pile à combustible installé dans le fuselage (a) et prototype Rapid 200 FC en vol (b) - Issu de [Int-12]

A l'heure actuelle, la question de l'intégration des piles à combustible au sein des aéronefs est surtout posée pour les fonctions non-propulsives. Dans un avion, une partie de ces fonctions (conditionnement d'air, besoins électriques à bord, …) est en général assurée en vol et au sol par un groupe auxiliaire de puissance ou APU qui est alimenté au kérosène. Un des inconvénients de l'APU, en plus de sa consommation de kérosène, est que son rendement est faible notamment pour les phases au sol (environ 40 % en vol, 20 % au sol). De plus c'est un organe très bruyant, ce qui explique pourquoi des limitations quant à son utilisation existent dans les aéroports. Plusieurs équipes et industriels travaillent donc à remplacer l'APU classique par une pile à combustible (de type PEM basse température, PEM haute température ou SOFC). En 2008, Airbus, en collaboration avec le DLR et Michelin, a réalisé différents vols avec un A320 ATRA intégrant un système pile à combustile de 20 kW capable d'alimenter le système hydraulique (assurant notamment les commandes de vol) pendant 1 heure [Int-15]. Ces travaux ont montré la pertinence d'avoir recours à un système de secours à pile à combustible, avec l'objectif à plus long terme de se passer de l'éolienne de secours (RAT pour Ram Air Turbine) [Int-16]. En 2011, le DLR et Airbus ont présenté un démonstrateur (voir figure 2) dans lequel un tandem système pile à combustible-moteurs électriques est installé sur le train d'atterissage d'un avion A320 ATRA pour assurer le roulage au sol sans faire intervenir les réacteurs [Int-17]. Ces deux partenaires ont travaillé également à proposer un système pile à combustible multifonctionnel capable de valoriser les sous-produits que sont l'eau (pour la cuisine, les sanitaires) et l'air appauvri en oxygène (pour l'inertage des réservoirs) [Int-18]. Boeing aurait également réalisé en 2012 un vol d'une durée de 5 h avec un Boeing 737 dans lequel l'APU est remplacé par une pile à combustible, mais très peu d'informations ont été communiquées à ce sujet. En 2013, le projet européen HYCARUS, coordonné par Zodiac Aerospace en collaboration avec d'autres partenaires tels que le CEA, Dassault Aviation et Air Liquide, a été lancé avec pour but de mettre en œuvre un système pile à combustible embarqué dans un avion pour assurer des fonctions non essentielles comme par exemple les équipements cabine (galleys, divertissement, etc.). En 2014, Airbus s'est également associé au centre national de l'aéronautique de l'Afrique du Sud pour travailler sur ces problématiques.



(a) *(b)*

Figure 2 - Train d'atterrissage de l'A320 ATRA (a) et système pile à combustible alimentant le train d'atterrissage (b) - Issu de [Int-17]

L'intérêt des acteurs de l'aéronautique pour les piles à combustible est donc de plus en plus grand. Néanmoins, de nombreuses questions sont encore à l'étude avant de généraliser l'utilisation des piles à combustible, notamment pour des applications aéronautiques. Les critères de coût et de durabilité limitent encore le déploiement de ces composants.

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit s'intégrent dans un projet, appelé projet FUCHYA (pour Fuel Cell and HYdrogen Application), porté par l'Institut de Recherche Technologique Saint Exupéry, en collaboration avec le laboratoire LAPLACE et deux partenaires industriels Safran et Airbus. Le projet a pour but d'étudier les piles à combustible PEM pour des applications aéronautiques. Les travaux de thèse présentés ici portent plus précisément sur la modélisation des performances et du vieillissement des piles à combustible PEM basses températures en vue d'applications aéronautiques. Ces travaux sont organisés selon deux axes. Les chapitres I et II du manuscrit portent sur l'étude et la modélisation des performances de piles à combustible PEM basses températures en fonction des conditions opératoires, notamment pour des conditions opératoires liées à des applications aéronautiques. Les chapitres III et IV s'intéressent à l'étude du vieillissement des piles à combustible PEM basses températures et à la proposition d'une méthodologie d'estimation du vieillissement. En début de chacun des chapitres, on décrira plus en détails les motivations et objectifs des travaux présentés.

CHAPITRE I : ETUDE EXPERIMENTALE DE L'IMPACT DES CONDITIONS OPERATOIRES LIEES A UNE APPLICATION AERONAUTIQUE SUR LES PILES A COMBUSTIBLE PEM A L'AIDE DES PLANS D'EXPERIENCES

L'étude de l'influence des conditions opératoires sur le comportement et les performances des piles à combustible est un domaine d'intérêt en vue du développement de ces composants. Cette étude est particulièrement importante pour les applications liées au transport pour lesquelles les conditions opératoires peuvent être sévères. Dans le cadre d'une application aéronautique, peu d'études expérimentales sont disponibles dans la littérature et il est donc impératif d'acquérir plus de données sur le comportement et les performances de piles à combustible soumises à un tel environnement.

Les paramètres ayant une influence sur le fonctionnement d'une pile à combustible sont nombreux. C'est pourquoi les campagnes expérimentales nécessaires pour optimiser le choix des conditions opératoires peuvent se révéler longues et donc coûteuses. Il faut alors chercher à minimiser le nombre d'essais à réaliser tout en maximisant les informations apportées par ces derniers. Afin de répondre à cet objectif, la méthodologie des plans d'expériences a déjà été utilisée lors de campagnes d'essais sur les piles à combustible.

Dans ce chapitre, on présentera tout d'abord un état de l'art synthétisant les résultats et conclusions des études existantes sur l'impact des conditions opératoires sur les performances des piles à combustible PEM basses températures. Une attention particulière sera portée aux études réalisées dans des conditions propres aux applications aéronautiques. Dans un deuxième temps, on s'intéressera aux plans d'expériences appliqués au domaine des piles à combustible, afin de démontrer l'intérêt que présente cette méthodologie pour notre étude. On décrira ensuite les campagnes expérimentales de plans d'expériences réalisées sur plusieurs stacks PEM dans le cadre des travaux de thèse. Enfin, quelques résultats issus de ces campagnes seront présentés et discutés, et une comparaison sera faite entre les différents stacks testés.

I.1. Discussion autour de l'influence des conditions opératoires sur les performances des piles à combustible PEM

I.1.a. Domaine opératoire classique des piles à combustible PEM

De nombreuses études expérimentales sont consacrées à l'étude de l'influence des conditions opératoires sur le comportement et les performances des piles à combustible PEM. Les résultats de ces études dépendent évidemment de la technologie et des caractéristiques de la pile à combustible étudiée : technologie d'Assemblage Membrane-Electrodes (AME), géométrie des canaux de distribution des gaz, épaisseur de la membrane, etc. Des tendances générales peuvent cependant être extraites de ces études. On s'intéresse ici principalement aux piles à combustible PEM basse températures alimentées en H_2/Air et opérant en régime quasi-statique. Dans les paragraphes suivants, pour des raisons de clarté, on s'attachera à discuter uniquement d'un seul paramètre à la fois. Cependant, il faut savoir que lorsque les conditions opératoires varient, les impacts des paramètres étudiés peuvent être couplés. Par exemple, la variation d'humidité relative n'aura pas

nécessairement la même influence selon la température de fonctionnement.

Les conclusions quant à l'influence des conditions opératoires sont souvent discutées dans la littérature d'un point de vue du composant. Néanmoins, il ne s'agit en général que d'une première étape car pour une application donnée, le choix final des conditions opératoires doit être fait au niveau du système. En effet, une optimisation au niveau du composant ne sera peut-être pas judicieuse lorsqu'on regardera les performances au niveau du système, car les auxiliaires nécessaires au fonctionnement de la pile à combustible devront être pris en compte.

Pour les piles à combustible PEM, la température classique de fonctionnement est généralement comprise entre 60°C et 80°C. En effet, au-delà de 90°C, la conductivité ionique de la membrane décroit fortement et pour des températures dépassant 100°C, le polymère constituant la membrane commence à se dégrader. Aux faibles températures, la présence d'eau liquide devient problématique avec un risque accru d'engorgement. Dans la gamme de température classique de fonctionnement des piles à combustible PEM, les performances augmentent lorsque la température de fonctionnement augmente [Ch.I-1][Ch.I-2][Ch.I-3]. Cela s'explique notamment par le fait que la conductivité ionique de la membrane est plus élevée. De plus, l'élévation de la température de façon générale favorise la cinétique des réactions chimiques et entraîne donc une diminution des pertes d'activation. Enfin, une température plus faible favorise l'apparition d'eau liquide au sein de la pile, ce qui peut entraîner l'apparition de bouchons d'eau et donc l'engorgement de la pile, notamment aux densités de courant les plus élevées. Néanmoins, la tendance d'évolution des performances en fonction de la température peut être plus discutée pour les températures proches de 80°C. Par exemple, Yan et al. présentent des courbes de polarisation obtenues à différentes températures et montrent que les performances pour une température de 75°C et 80°C sont très proches, alors que les performances à 85°C sont plus faibles [Ch.I-4]. Les auteurs suspectent un assèchement de la membrane lors de l'essai à 85°C.

La pression de fonctionnement est également un paramètre important qui influence les performances d'une pile à combustible. Une pile à combustible PEM fonctionne généralement à une pression absolue comprise entre 1.2 et 4 bara[a]. Les performances d'une pile sont plus élevées lorsque la pression augmente notamment car les concentrations de gaz disponibles pour la réaction sont plus importantes [Ch.I-1] [Ch.I-2] [Ch.I-3].

Pour les piles à combustible PEM alimentées en H_2/Air, il est préférable d'humidifier les gaz en entrée du composant afin d'assurer une humidification suffisante de la membrane et d'éviter ainsi son assèchement. L'humidité relative des gaz est généralement comprise entre 50% et 100%. De façon générale, plus les gaz seront humidifiés et plus les performances seront élevées du fait d'une meilleure hydratation de la membrane [Ch.I-2][Ch.I-4][Ch.I-5]. Néanmoins, pour les valeurs d'humidités relatives élevées, on peut voir apparaître des problèmes de diffusion des gaz qui sont dus à la difficulté d'évacuer l'eau liquide. Ces phénomènes d'engorgement se manifestent surtout aux fortes densités de courant pour lesquelles la quantité d'eau produite par la réaction électrochimique est plus importante.

La stœchiométrie des gaz influence également les performances d'une pile à combustible. Généralement, elle varie de 1.5 à 3.5 et est plus importante côté cathode de façon à compenser la présence d'azote dans l'air. Une stœchiométrie plus élevée aura tendance à améliorer les

[a] Unité de pression absolue (pression par rapport à la pression du vide absolu)

performances de la pile [Ch.I-3][Ch.I-5]. Cependant, des stœchiométries élevées peuvent entraîner un assèchement de la membrane et donc une chute des performances.

La pureté des gaz influe également sur les performances de la pile [Ch.I-6]. L'hydrogène, suivant sa provenance et le traitement qu'il a subi, pourra comporter des traces plus ou moins importantes de monoxyde de carbone CO, composé qui peut être responsable d'un empoisonnement du catalyseur platine. Pour les piles à combustible alimentées par de l'air ambiant, la présence d'impuretés telles que les composés à base de soufre ou d'azote (dioxyde de soufre SO_2, sulfure d'hydrogène H_2S, oxydes d'azote NO_x, etc.) ainsi que la présence de CO sont également néfastes. Les polluants présents dans les gaz entrants peuvent interagir avec le catalyseur ou se fixer dans la membrane, ce qui cause alors une diminution des performances générales de la pile mais également des dégradations irréversibles des matériaux qui la compose.

I.1.b. Conditions opératoires liées à une application aéronautique

A l'heure actuelle, relativement peu d'études se sont intéressées à l'impact des conditions opératoires liées à une application aéronautique. Ces conditions opératoires peuvent être très sévères suivant la configuration du système choisie.

La question se pose de savoir comment évoluent les performances d'une pile à combustible PEM lorsque l'on travaille à une pression subatmosphérique, c'est-à-dire lorsque la pression de fonctionnement est inférieure à 1 bara. En effet, plus l'altitude sera élevée, et plus la pression de l'air ambiant sera faible, comme présenté sur la figure I.1. A titre d'exemple, à une altitude de 10 km, la pression de l'air ambiant est proche de 0.3 bar, ce qui se trouve bien éloigné de la plage classique de fonctionnement des piles à combustible PEM.

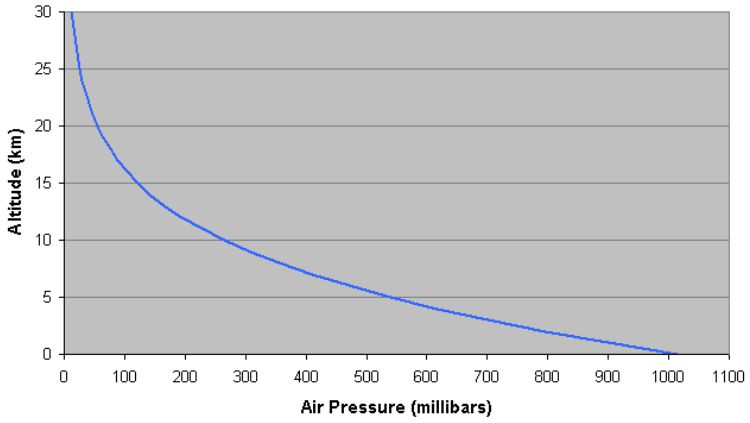


Figure I.1 - Allure de la variation de la pression de l'air ambiant en fonction de l'altitude - Issu de [Ch.I-7]

Il paraît donc compliqué d'approvisionner la pile avec un air à une pression aussi faible, et il est donc important de se questionner sur le niveau de pression à privilégier dans le cadre d'une application aéronautique. On trouve quelques études sur l'influence de pressions subatmosphériques sur le fonctionnement des piles à combustible PEM. On peut citer les travaux du DLR qui s'intéresse particulièrement à ces questions. La problématique de la pressurisation est par exemple discutée dans les travaux de Werner et al. [Ch.I-8]. Les auteurs mettent en œuvre un plan d'expériences, appliqué à un stack PEM, dans lequel ils font notamment varier la pression de fonctionnement. Les variations de pression vont de 0.7 à 0.95 bara et sont réalisées à l'aide de pompes à vide situées en sortie du stack.

Les performances sont exprimées au travers de la puissance brute fournie par le stack (puissance fournie aux différentes charges et à une partie des auxiliaires ne comprenant pas le compresseur d'air). Les résultats présentés mettent en évidence la faisabilité d'un fonctionnement à basse pression, même si une diminution des performances est bien observée lorsque la pression diminue. Deux conclusions intéressantes sont proposées dans l'article. Les auteurs s'intéressent en effet également à la puissance nette nécessaire au système global englobant le compresseur d'air. Ils montrent alors qu'augmenter la pression entre 0.7 et 0.95 bara entraîne bien une augmentation de la puissance brute fournie par la pile mais que cela cause également une augmentation de la consommation électrique du compresseur qui compense le gain de performances observé. Enfin, les auteurs mettent également en évidence un comportement instable du stack lors des essais où ils combinent basse pression ($P < 0.9$ bara) et température élevée ($T > 55°C$). Les auteurs suspectent que cela soit dû à un niveau d'humidification du stack insuffisant. Kallo et al. ont réalisé des essais au sol sur un stack PEM de 300 W à l'aide d'une chambre climatique permettant d'opérer à des pressions pouvant aller jusqu'à 0.2 bara [Ch.I-9]. Ces travaux ont mis en évidence une chute importante des performances du stack lorsque la pression diminue, notamment pour les pressions inférieures à 0.7 bara, comme montré sur la figure I.2. Pratt et al. s'intéressent à l'impact des variations de pression liées aux altitudes élevées [Ch.I-10]. A l'aide d'une enceinte climatique, ils font varier la pression entre 1 et 0.1 bara, ce qui correspond respectivement au niveau de la mer et à une altitude d'environ 16000 m. Leurs résultats montrent une diminution importante des performances lorsque la pression diminue. Ils font également varier la stœchiométrie côté air et démontrent que ce paramètre a un impact non négligeable sur les performances à basse pression.

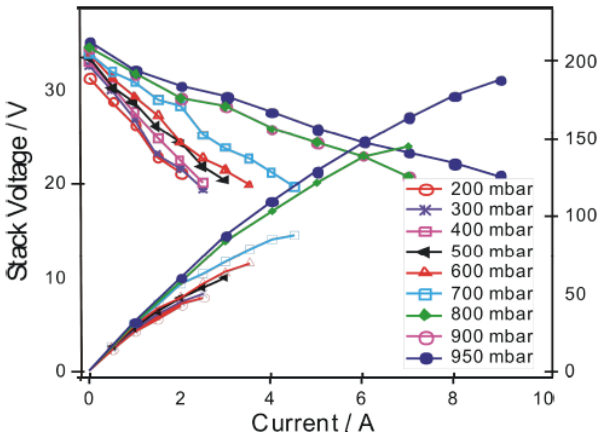


Figure I.2 - Performances d'un stack PEM 300W en fonction de la pression - Issu de Kallo et al. [Ch.I-9]

Pour les altitudes comprises entre 0 et 10 km, plus l'altitude augmente, plus la température de l'air ambiant diminue. La température diminue d'environ 6.5°C lorsque l'altitude augmente d'un km. A une altitude de 10 km, la température de l'air est proche des -50°C. Si la question d'un démarrage ou d'un fonctionnement à température négative n'a pas été à notre connaissance traitée dans le cadre d'une application aéronautique dans la littérature, on trouve de nombreux travaux à ce sujet notamment pour les applications automobiles [Ch.I-11]. De façon générale, il apparaît que le démarrage d'une pile à combustible est possible pour des températures supérieures à - 3° [Ch.I-12]. En dessous de cette température, il faut généralement prévoir une procédure de démarrage spécifique et/ou un apport extérieur de chaleur. Les difficultés rencontrées lors des démarrages à froid sont liées à la présence d'eau liquide et à la formation de glace au sein de l'AME ou des canaux de diffusion des

gaz. Ces phénomènes vont faire obstacle à la diffusion des gaz et peuvent entraîner des dégradations importantes du composant.

Quelques études existent concernant l'influence de l'inclinaison d'une pile à combustible sur les performances et le fonctionnement du composant. Le DLR a réalisé une étude dans laquelle ils font varier le degré d'inclinaison d'un stack PEM afin de reproduire la variation de la position de la pile embarquée dans un avion [Ch.I-9]. Les essais réalisés ont permis de mettre en évidence les angles d'inclinaison pour lesquels des problèmes d'instabilité apparaissent. Ces problèmes sont liés à la gestion de l'eau au sein du composant. Les auteurs montrent qu'une stœchiométrie de l'air faible (1.6 par exemple) peut accentuer ces instabilités. Dans la thèse de T. Hordé, des essais de variation de la position de deux stacks ont été effectués, sachant que les deux stacks étudiés diffèrent par leur design et leur technologie (notamment en ce qui concerne l'alimentation en air ou en oxygène, la puissance et le choix du type de refroidissement) [Ch.I-13]. Les résultats ne montrent pas d'impact majeur de l'inclinaison sur les performances et le comportement des stacks. Il est certain que les problématiques rattachées à l'inclinaison de la pile à combustible seront fortement liées au design et à la technologie de la monocellule ou du stack testé (forme des canaux, technologie d'AME, etc.).

La présence de vibrations est inhérente aux applications transport. L'impact des vibrations sur le fonctionnement des piles à combustible a fait l'objet de plusieurs études dans la littérature dans le cadre notamment d'applications automobiles et parfois dans le cadre d'applications aéronautiques. Hou et al. proposent par exemple une étude expérimentale assez complète de l'impact des vibrations sur les performances d'une pile à combustible [Ch.I-14]. Ils s'intéressent particulièrement aux conséquences à long terme des vibrations sur les performances et ont cumulé pour cela 250 h d'essais en vibration. A l'issue de cet essai, ils ont mis en évidence une dégradation importante des performances en quasi-statique ainsi qu'une dégradation de l'étanchéité du stack.

En conclusion, relativement peu d'études dans la littérature sont consacrées à l'influence des conditions opératoires propres à une application aéronautique sur les piles à combustible. Les essais dans un environnement aéronautique nécessitent souvent des dispositifs particuliers, comme par exemple des enceintes climatiques, des pompes à vide ou des tables vibratoires. Il faut également noter que l'on trouve très peu d'analyses et d'explications du comportement des piles à combustible dans de telles conditions notamment par rapport aux conditions opératoires « classiques ».

I.2. Méthodologie des plans d'expériences

I.2.a. Principe des plans d'expériences

Un plan d'expériences, que l'on abrègera PEX par la suite, est une méthode d'organisation des essais expérimentaux [Ch.I-15]. Le but est d' obtenir « un maximum d'informations en un minimum d'expériences ».

Les PEX sont utiles lorsqu'on souhaite étudier et quantifier l'influence des diverses variables sur une grandeur donnée. La grandeur Y à laquelle on s'intéresse est appelée réponse et les variables X_i susceptibles d'influencer cette réponse sont appelées facteurs. On parle ensuite de niveaux pour désigner les valeurs que peuvent prendre les facteurs dans le PEX défini. Les facteurs non contrôlés sont des paramètres ou conditions opératoires qui ne peuvent être maîtrisés lors des expérimentations, mais qui peuvent quand même avoir un impact sur la réponse suivie.

Pour chaque facteur, le niveau bas et le niveau haut permettent de définir les bornes du domaine de variation du facteur. En regroupant l'ensemble des domaines des facteurs, on forme notre domaine d'étude. Dans les PEX, on raisonne souvent avec des variables centrées réduites, afin que celles-ci soient comprises entre -1 et +1. L'équation (I.1) montre le calcul de la grandeur réduite x_i pour un facteur X_i en fonction de la borne haute $X_{i,max}$ et de la borne basse $X_{i,min}$ de ce facteur.

$$x_i = \frac{X_i - \frac{X_{i,max} + X_{i,min}}{2}}{\frac{X_{i,max} - X_{i,min}}{2}} \quad \text{(I.1)}$$

Différents types de plans d'expériences peuvent être proposés. Les plans factoriels complets sont des plans dans lesquels toutes les combinaisons possibles de niveaux sont testées. Ils sont riches en information mais très couteux en temps suivant le nombre de facteurs à prendre en compte. Au contraire, les plans factoriels fractionnaires, dans lesquels on cherche à réduire le nombre d'essais à réaliser, sont des plans pour lesquels certaines combinaisons de niveaux ne sont volontairement pas testées.

Il existe différents outils d'analyse et de modélisation utilisés pour le traitement des PEX. L'analyse de la variance, ou méthode ANOVA, est par exemple largement utilisée pour l'analyse des PEX. Le PEX peut également servir à trouver une fonction mathématique liant la réponse aux différents facteurs. *A priori*, comme montré dans l'équation (I.2), la réponse est modélisée à l'aide d'un polynôme de degré plus ou moins élevé dont les coefficients a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii}, etc., sont à déterminer.

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \sum a_{ii} {x_i}^2 + \cdots \quad \text{(I.2)}$$

I.2.b. Plans d'expériences appliqués aux piles à combustible PEM

On retrouve dans la littérature de nombreux travaux qui traitent de la méthodologie des plans d'expériences appliquée aux piles à combustible. Bien qu'il existe des études consacrées à tout type de piles à combustible, on se concentrera à celles portant sur les piles à combustible PEM basse température.

On trouve dans l'état de l'art des travaux qui sont menés aussi bien au niveau des matériaux, de la monocellule/du stack ou du système. Les objectifs peuvent en effet être multiples [Ch.I-16] : étude et développement de matériaux afin que leurs propriétés soient optimisées, détermination des conditions opératoires et du design de la pile à combustible (ou PAC) permettant d'améliorer les performances de celle-ci ou bien étude de différentes configurations au niveau système afin d'optimiser les performances générales et les coûts.

On s'intéresse ici aux travaux cherchant à déterminer les conditions opératoires permettant d'obtenir les performances les plus élevées. Les études diffèrent par le choix des facteurs étudiés et de la réponse suivie. Les performances d'une PAC sont très souvent étudiées à l'aide de courbes de polarisation. Les conclusions sur l'influence des différents facteurs dépendent fortement de la technologie de PAC (AME, canaux, etc.) et du domaine opératoire étudié. On peut citer quelques études en exemple. Dante et al. s'intéressent à l'influence des pressions et des débits de gaz sur la puissance délivrée par un stack PEM [Ch.I-17]. Les auteurs réalisent un plan factoriel fractionnaire qui

leur permet de réduire le nombre d'essais à réaliser. Leurs résultats montrent que certains jeux de conditions opératoires doivent être évités car le comportement du stack n'est pas stable. Torchio et al. effectuent un plan factoriel dans lequels les facteurs pris en compte sont les températures des gaz entrants, la température de rosée côté air et la stœchiométrie côté air [Ch.I-18]. Comme les travaux sont liés à une application de cogénération, deux réponses sont étudiées : la puissance électrique et la puissance thermique récupérables en sortie de stack. Ils mettent en évidence un impact positif de l'augmentation de la température de l'air sur la puissance électrique et un impact positif de la diminution de la stœchiométrie côté air sur la puissance thermique. Yu et al. réalisent un plan factoriel fractionnaire dans lequel ils étudient l'influence sur la puissance électrique de six facteurs : la pression, la température de fonctionnement, les températures d'humidification côté anode et cathode, les stœchiométries côté anode et cathode [Ch.I-19]. Ils concluent que c'est la pression qui a l'impact le plus important, suivie par la température et l'interaction entre la pression et la température. Wasterlain et al. s'intéressent à l'influence de la température de fonctionnement, de la température de rosée côté air et des stœchiométries de l'air et de l'hydrogène [Ch.I-20]. Les auteurs utilisent différents types de caractérisation à savoir les courbes de polarisation mais également les spectroscopies d'impédance, la voltammétrie cyclique et la voltammétrie à balayage linéaire. Cela leur permet alors de conclure sur l'influence des conditions opératoires sur différents paramètres : la tension cellule, la résistance ohmique, la surface active électrochimique ou bien le courant de crossover. Etant donné les nombreuses caractérisations, une phase de caractérisation complète dure environ 50 h. Les auteurs font donc le choix de réaliser uniquement un PEX réduit à 8 essais (au lieu de 16 essais pour le PEX complet) et ajoutent 3 essais additionnels afin de valider leur conclusions. Leurs résultats montrent que l'augmentation de la température de fonctionnement améliore les performances. Cependant, si l'on combine température élevée et stœchiométrie de l'air élevée, il y a un risque d'assèchement de la PAC. Flick et al. proposent un PEX dans lequel ils s'intéressent à l'influence de la température de fonctionnement, de la pression, des humidités relatives des gaz, des stœchiométries des gaz mais également du type de couche de diffusion, à savoir si la couche de diffusion contient ou non une couche microporeuse[b] [Ch.I-21]. Les réponses examinées en sortie sont la tension cellule et la chute de pression côté cathode. Afin de réduire le nombre d'expérimentations, ils n'étudient ces réponses que pour trois densités de courant. Ils éliminent également certaines combinaisons de conditions opératoires qu'ils jugent « extrêmes » pour éviter un endommagement de la PAC testée. Ils concluent que ce sont le type de couche de diffusion et la température, ainsi que l'interaction entre ces deux facteurs, qui ont le plus d'impact sur les réponses suivies. Au contraire, la stœchiométrie et l'humidité relative de l'hydrogène ont peu d'impact.

On trouve des plans d'expériences dans lequels les combinaisons ne sont plus testées expérimentalement, mais simulées à l'aide de modèles de différentes sortes. Par exemple, Cheng et al. font appel à un modèle de type CFD (Computational Fluid Dynamics) pour estimer la réponse d'un stack (notamment la courbe de polarisation) en fonction de la température, de la stœchiométrie de l'air et du design des canaux [Ch.I-22].

On peut ainsi voir que les études utilisant les PEX se distinguent également par le type de PEX auquel elles font appel. Certaines études réalisent des plans factoriels complets [Ch.I-2] [Ch.I-18] [Ch.I-23] alors que d'autres font appels à des plans factoriels fractionnaires [Ch.I-17] [Ch.I-20]. Dans cette dernière catégorie, on retrouve des travaux qui utilisent la méthode de Taguchi dans laquelle on

[b] La couche microporeuse est une couche insérée entre la couche de diffusion et la couche active d'une électrode. Elle permet une amélioration globale des performances de la PAC.

cherche à minimiser l'impact de facteurs bruits sur la réponse [Ch.I-19] [Ch.I-24] [Ch.I-25]. Afin de montrer l'intérêt des PEX réduits, Wahdame et al. réalisent tout d'abord un PEX complet dans lequel ils étudient l'influence des pressions et des stœchiométries de gaz sur la puissance électrique délivrée par un stack [Ch.I-16]. Ce plan complet se compose au total de 16 essais. Les auteurs mettent en évidence une prédominance nette de l'impact de la stœchiométrie de l'air par rapport aux autres facteurs. Ils réalisent ensuite un PEX réduit qui est construit sur la même base que le PEX complet (mêmes facteurs et mêmes niveaux) et qui comprend 8 essais au total. Les auteurs montrent alors que les résultats obtenus sont très proches de ceux obtenus lors du PEX complet, alors que la durée des essais nécessaires a été divisée par 2.

Les PEX sont donc des outils très utiles pour la mise en place et la réalisation de campagnes d'essais sur les piles à combustible. Ils permettent d'organiser au mieux les essais et d'optimiser le nombre d'expérimentations à réaliser.

I.3. Description des campagnes PEX réalisées dans le cadre de la thèse

I.3.a. Description du banc de tests utilisé

Les campagnes PEX se sont toutes déroulées sur le banc de tests appelé LAP1, présenté en figure I.3 (a), dédié aux tests de stacks PEM en H_2/Air.

Le préchauffage du stack lors des démarrages, son refroidissement lors des arrêts et la régulation de température lors des phases de fonctionnement sont assurés par le circuit de refroidissement alimenté en eau dont la température est régulée à l'aide d'un thermorégulateur.

Deux humidificateurs sont présents sur la ligne air et sur la ligne H_2 afin d'assurer l'humidification des gaz en entrée du stack. Chacun de ces humidificateurs est composé d'un débitmètre liquide, d'un régulateur de débit de gaz massique et d'un système CEM (Contrôle de l'Evaporation et du Mélange).

La charge active connectée aux bornes du stack est pilotée à l'aide d'un système de contrôle/mesure séparé appelé Diagnostack. Ce système a été développé par la société AREVA SE (Hélion Hydrogen Power) en collaboration avec le LAPLACE. La charge active impose le courant au banc, sachant que les débits de gaz sont asservis à la consigne courant.

Le fonctionnement du banc est supervisé par un châssis PXI de chez National Instrument fonctionnant sous un environnement LabVIEW. Le banc est piloté à l'aide d'une interface graphique qui permet d'imposer les seuils de sécurité souhaités, de fixer les différentes conditions opératoires et de suivre leur évolution au cours du temps.

Afin de pouvoir réaliser des essais en basse pression, le banc a été équipé de deux pompes à vide situées en sortie des stacks côté air et côté H_2, que l'on peut voir sur la figure I.3 (b).



(a)



(b)

Figure I.3 - Banc d'essais LAP1 (a) et pompes à vide connectées en sortie du banc (b)

I.3.b. Présentation des stacks testés

Lors des campagnes PEX, des stacks PEM basses températures opérant en H_2/Air composés de différents jeux d'AME sont testés. Il s'agit de stacks d'une puissance d'environ 1 kW développés par SAFRAN AEROSYSTEMS. Ces stacks sont constitués de plaques terminales identiques (même technologie, mêmes caractéristiques), seul le jeu d'AME utilisé varie d'un stack à un autre. Tous les stacks testés dans les campagnes PEX ont une surface active de 178 cm^2 et sont composés de six cellules. Les plaques bipolaires utilisées dans la confection des stacks sont des plaques métalliques. On peut voir une photographie d'un de ces stacks sur la figure I.4.



Figure I.4 - Photographie d'un stack PEM BT fourni par SAFRAN AEROSYSTEMS

Le tableau I.1 présente les différents stacks testés lors des quatre campagnes PEX réalisées. A l'heure actuelle, trois jeux d'AME ont été testés : ils sont répartis sur quatre stacks différents. Les stacks 3P et 4P sont identiques car ils sont composés d'un même jeu d'AME.

Nom du stack	Stack 1P	Stack 2P	Stack 3P	Stack 4P
Numéro de l'AME testé	1	2	3	3
Numéro de campagne PEX	1	2	3	4

Tableau I.1 - Caractéristiques des stacks testés dans les campagnes PEX

I.3.c. Présentation des campagnes PEX réalisées

Les PEX réalisés dans le cadre de la thèse ont été définis par rapport aux attentes du partenaire industriel SAFRAN AEROSYSTEMS. Le but des campagnes d'essais est d'obtenir une base de données expérimentale sur différents types d'AME pour une pile à combustible PEM basse température. Une campagne PEX se décompose en deux parties. Une première partie est dédiée à la réalisation de PEX dans des conditions opératoires classiques, avec cependant plusieurs points réalisés à basse pression : on parle de « PEX Benchmark ». Une seconde partie est dédiée à des essais qui se veulent plutôt exploratoires avec des conditions opératoires plus éloignées des plages classiques de fonctionnement des piles à combustible PEM : on parle de « PEX Exotique ».

I.3.c.i. PEX Benchmark

Quatre facteurs opératoires sont étudiés dans le PEX Benchmark : la température de fonctionnement T, la pression de fonctionnement P, l'humidité relative de l'hydrogène HR_{H2} et l'humidité relative de l'air HR_{air}. Deux niveaux sont testés pour les facteurs, excepté pour la pression pour laquelle quatre niveaux sont examinés. Le PEX se compose donc de 32 points. Les stœchiométries des gaz sont constantes. Le tableau I.2 présente un résumé des points composant le PEX Benchmark.

Conditions opératoires		Niveaux	Nombre de niveaux
Facteur	T	65 - 80 °C	2
	P	0.8 - 1 - 1.3 - 1.5 bara	4
	HR_{H2}	30 - 50 %	2
	HR_{air}	30 - 50 %	2
Autre	λ_{H2}	1.5	1
	λ_{air}	2	1

Tableau I.2 - Points du PEX Benchmark

I.3.c.ii. PEX Exotique

Le PEX Exotique se partage en réalité en quatre PEX appelés :

- **PEX Exotique - Pression** : il s'agit de réaliser quelques points à deux niveaux de pression (0.65 bara et 1.7 bara) non testés dans le PEX Benchmark.
- **PEX Exotique - Stœchiométrie Air** : il s'agit de regarder l'influence d'une stœchiométrie air plus élevée (2.5 ou 3) que celle imposée dans le PEX Benchmark.

- **PEX Exotique - Pression et Stœchiométrie Air** : il s'agit de combiner une stœchiométrie air élevée (3 ou 3.5) et une très basse pression (0.6, 0.65 ou 0.7 bara).
- **PEX Exotique - Température et Pression** : il s'agit de combiner une température basse (40, 45 ou 50°C) et une basse pression (0.8 ou 1 bara), tout en n'humidifiant pas la cathode (HR_{air} = 0%).

Les conditions opératoires imposées lors de ces PEX sont présentées dans les tableaux I.3 à I.6.

Conditions opératoires		Niveaux	Nombre de niveaux
Facteur	T	65 - 80 °C	2
	P	0.65 - 0.8 - 1 - 1.3 - 1.5 - 1.7 bara	6
Autre	HR_{H2}	50 %	1
	HR_{air}	30 %	1
	λ_{H2}	1.5	1
	λ_{air}	2	1

Tableau I.3 - Points du PEX Exotique - Pression

Conditions opératoires		Niveaux	Nombre de niveaux
Facteur	T	65 - 80 °C	2
	λ_{air}	2 - 2.5 - 3	3
Autre	P	1.3 bara	1
	HR_{H2}	50 %	1
	HR_{air}	30 %	1
	λ_{H2}	1.5	1

Tableau I.4 - Points du PEX Exotique - Stœchiométrie Air

Conditions opératoires		Niveaux	Nombre de niveaux
Facteur	T	65 - 80 °C	2
	P	0.6 - 0.65 - 0.7 bara	3
	HR_{air}	30 - 50 %	2
	λ_{air}	3 - 3.5	2
Autre	HR_{H2}	50 %	1
	λ_{H2}	1.5	1

Tableau I.5 - Points du PEX Exotique - Pression et Stœchiométrie Air

Conditions opératoires		Niveaux	Nombre de niveaux
Facteur	T	40 - 45 - 50 °C	3
	P	0.8 - 1 bara	2
	HR_{H2}	30 - 50 %	1
Autre	HR_{air}	0 %	1
	λ_{H2}	1.5	1
	λ_{air}	2	1

Tableau I.6 - Points du PEX Exotique - Température et Pression

Lors d'une campagne de PEX Exotique, les combinaisons de niveaux qui ont déjà été testées dans le PEX Benchmark ne sont pas testées à nouveau. Une campagne PEX Exotique comporte donc 44 nouveaux points en plus de ceux du PEX Benchmark.

I.3.d. Description d'une journée de PEX

I.3.d.i. Démarrages et arrêts

Le changement de conditions opératoires (température, pression, etc.) n'est pas automatisé sur le banc. De ce fait, les essais PEX se déroulent à la journée, c'est-à-dire que chaque stack doit être démarré en début de la journée puis arrêté en fin de journée une fois les points testés. Le démarrage ou l'arrêt d'un stack dure en environ 30 minutes.

I.3.d.ii. Caractérisations réalisées pour les points des PEX

Les différentes combinaisons de conditions opératoires doivent être testées expérimentalement. On laisse tout d'abord la pile à combustible se stabiliser pendant 30 minutes à 1 A/cm² aux conditions opératoires que l'on souhaite caractériser. Une fois cette période de stabilisation passée, on réalise une courbe de polarisation, toujours dans les conditions opératoires souhaitées. Cette courbe débute de la densité de courant la plus élevée, à savoir 1 A/cm², pour aller jusqu'à 0 A/cm². Pour chaque densité de courant, le palier de stabilisation dure 1 minute. Il y a au total 27 paliers de densité de courant. Les valeurs de tension sont calculées pour chaque densité de courant en faisant une moyenne des dix dernières valeurs de tension mesurées sur le palier correspondant. Des spectroscopies d'impédance électrochimique (SIE) sont réalisées à l'issue de chaque palier, à l'exception des trois derniers paliers. Pour une SIE, la fréquence varie de 20 kHz à 1 Hz. Un descriptif plus détaillé est présenté dans l'annexe du chapitre III.1. Au total, une courbe de polarisation réalisée dans cette configuration dure à peu près 1 h (ou 1h30 s'il l'on compte la période de stabilisation).

Il faut noter qu'une contrainte liée au banc est que l'on travaille toujours à débit fixe en dessous d'environ 0.2 A/cm². Cela est lié à un choix de dimensionnement des organes de régulation de débits de gaz, qui doivent opérer sur une gamme de débit assez large et ne peuvent donc assurer de faibles débits. En dessous de 0.2 A/cm², on travaille donc à débit constant/stœchiométrie variable, le débit étant alors égal à celui correspondant à 0.2 A/cm².

Il arrive que certaines conditions opératoires entraînent des performances peu élevées. Or, on ne souhaite pas travailler à des tensions cellules inférieures à 0.4 V, notamment pour éviter d'endommager le composant. C'est pourquoi certaines caractérisations ne débuteront pas à 1 A/cm² mais à des densités de courant moins élevées afin de respecter ce critère sur les tensions cellules.

Par ailleurs, pour les campagnes PEX 1 à 3, les courbes de polarisation réalisées comportent moins de paliers de courant, à savoir 18 paliers au lieu de 27 paliers. En effet, on a fait le choix d'ajouter des paliers supplémentaires lors de la dernière campagne PEX effectuée sur le stack 4P. Néanmoins, le principe de réalisation d'une courbe de polarisation et des SIE associées reste inchangé.

- **Courbes de référence**

Les PEX que l'on souhaite réaliser sont assez denses et assez exploratoires, notamment pour la partie PEX Exotique. Cela signifie qu'il y a un risque de dégrader le stack au cours de la campagne.

Afin de limiter ce risque, plusieurs choix sont faits :

- Ne pas fonctionner lorsqu'une des tensions cellules est inférieure à 0.4 V.
- Pratiquer des démarrages/arrêts maîtrisés et pensés de façon à limiter les phases dégradantes.
- Réaliser d'abord les essais supposés être les moins dégradants pour finir par les essais que l'on soupçonne être les plus dégradants. Le PEX Benchmark sera réalisé en premier, en partant des points aux pressions les plus élevées pour terminer par les pressions les plus faibles. Les PEX Exotiques seront réalisés en suivant le même critère, ce qui signifie que les points des différents PEX Exotiques pourront être mélangés.

Malgré ces précautions, le risque de dégrader le stack lors des essais est toujours présent. Or, on souhaite caractériser la variation des performances en fonction des conditions opératoires et s'il y a vieillissement du stack, ce vieillissement va représenter « un bruit » qui perturbera l'exploitation des résultats. Il faut donc être capable de suivre le vieillissement du stack au cours de la campagne. Pour cela, on a choisi de réaliser des courbes de polarisation dites « de référence » à chaque début de journée de PEX. Ces courbes sont réalisées dans les conditions opératoires fixées par SAFRAN à savoir T = 80°C, P = 1.5 bara, HR_{H2} = 50 %, HR_{air} = 50 %. Avant de réaliser une courbe de polarisation de référence, une stabilisation dans ces conditions opératoires est effectuée pendant 30 minutes à 1 A/cm². Afin de ne pas trop alourdir les journées d'essais, ces courbes ne comportent que 18 paliers de densité de courant et une SIE uniquement sur 4 de ces paliers.

Une autre problématique peut venir perturber nos essais : il s'agit de la problématique des dégradations dites réversibles. On parle de dégradations réversibles par opposition aux dégradations irréversibles qui sont liées au vieillissement du composant. Plusieurs études ont mis en évidence la présence de ces dégradations réversibles [Ch.I-26] [Ch.I-27] [Ch.I-28]. Lors d'essais à courant constant par exemple, on peut observer après des phases d'arrêt ou de caractérisation ce qui semble être un regain de performances à la reprise de l'essai. Les phénomènes passagers soupçonnés d'être responsables de ces dégradations réversibles sont généralement l'accumulation d'eau liquide au sein de la pile à combustible ou la présence de couches d'oxydes en surface du catalyseur platine.

Dans le cas de nos campagnes PEX, même si les essais sont réalisés à la journée, on ne peut être certain que des phénomènes réversibles ne viendront pas affecter la caractérisation des performances au cours de la journée de PEX. Il faudrait être capable de réaliser des essais dans des conditions strictement identiques. Le plus rigoureux serait probablement de réaliser un démarrage du stack puis un point du PEX puis un arrêt complet, et de recommencer cette procédure pour chaque point testé. Malheureusement, il semble évident que cette proposition allonge considérablement la durée des campagnes et n'est pas envisageable vu le nombre de points que l'on souhaite tester. De plus, on ne sait pas quel serait l'impact de ces multiples démarrages et arrêts sur le vieillissement du composant. Un compromis a donc été choisi : on réalise, en plus de la courbe de référence en début de journée, une courbe de référence en fin de journée, après que les points du PEX aient été testés. La comparaison des courbes de référence réalisées en début et en fin de journée doit pouvoir nous donner des indications sur l'état du stack après avoir testé plusieurs points du PEX.

- **Résumé de la composition d'une journée PEX**

  En résumé, une journée de PEX se compose de la sorte (dans l'ordre chronologique) :
  - Démarrage du stack
  - Réalisation d'une courbe de polarisation de référence
  - Réalisation de 2 à 4 points du PEX (courbe de polarisation complète)
  - Réalisation d'une courbe de polarisation de référence
  - Arrêt du stack.

Un point du PEX correspond à un jeu de conditions opératoires donné. Le nombre de points du PEX réalisés dans la journée peut varier suivant comment se déroulent les essais.

Chaque courbe de polarisation réalisée, qu'il s'agisse de courbe de référence ou de points du PEX, est précédée d'une période de stabilisation de 30 minutes à 1 A/cm² dans les conditions opératoires souhaitées.

I.4. Présentation et analyse des résultats de la campagne PEX n°4 sur le stack 4P

Comme indiqué dans le tableau I.7, la campagne PEX sur le stack 4P s'est déroulée sur 26 jours au total, avec 12 jours consacrés au PEX Benchmark et 14 jours consacrés au PEX Exotique. La réalisation du PEX n'a été interrompue que par l'arrêt des essais la nuit et le week-end.

PEX	Nombre de points à tester	Nombre de points réellement testés	Nombre de jours	Dates des essais	Interruption des essais
PEX Benchmark	32	32	12	18/05/18 - 05/06/18	Nuits + Weekends
PEX Exotique	44	44	14	07/06/18 - 28/06/18	Nuits + Weekends
Total	76	76	26	18/05/18 - 28/06/18	Nuits + Weekends

Tableau I.7 - Récapitulatif des campagnes PEX Benchmark et PEX Exotique sur le stack 4P

Les points testés dans la campagne PEX réalisée sur le stack 4P sont présentés ci-après. On distingue ici les points des différents PEX avec 5 tableaux différents : les points du PEX Benchmark dans le tableau I.8, du PEX Exotique Pression dans le tableau I.9, du PEX Exotique Stœchiométrie Air dans le tableau I.10, du PEX Exotique Stœchiométrie Air dans le tableau I.11 et du PEX Exotique Température-Pression dans le tableau I.12. On numérote les journées d'essais de 1 à 26. Tous les points sont numérotés sur l'ensemble de la campagne en suivant l'ordre dans lequel les essais ont été réalisés. La numérotation se poursuit d'un PEX à un autre, et va donc de 1 jusqu'à 76 puisqu'il y a 76 points testés au total. Dans la campagne de PEX Exotique, certains numéros de points ne se suivent pas car les points des différents PEX Exotique ont été mélangés lors de la réalisation des essais.

Numéro du point	Journée de PEX	T (°C)	P (bara)	HR_{air} (%)	HR_{H2} (%)	λ_{air}	λ_{H2}
1	1	80	1.5	50	50	2	1.5
2	1	80	1.5	50	30	2	1.5
3	2	80	1.5	30	50	2	1.5
4	2	80	1.5	30	30	2	1.5
5	2	65	1.5	50	50	2	1.5
6	3	65	1.5	50	30	2	1.5
7	3	65	1.5	30	50	2	1.5
8	3	65	1.5	30	30	2	1.5
9	4	80	1.3	50	50	2	1.5
10	4	80	1.3	50	30	2	1.5
11	4	80	1.3	30	50	2	1.5
12	5	80	1.3	30	30	2	1.5
13	5	65	1.3	50	50	2	1.5
14	6	65	1.3	50	30	2	1.5
15	6	65	1.3	30	50	2	1.5
16	6	65	1.3	30	30	2	1.5
17	7	80	1	50	50	2	1.5
18	7	80	1	50	30	2	1.5
19	7	80	1	30	50	2	1.5
20	8	80	1	30	30	2	1.5
21	8	65	1	50	50	2	1.5
22	8	65	1	50	30	2	1.5
23	9	65	1	30	50	2	1.5
24	9	65	1	30	30	2	1.5
25	10	80	0.8	50	50	2	1.5
26	10	80	0.8	50	30	2	1.5
27	10	80	0.8	30	50	2	1.5
28	11	80	0.8	30	30	2	1.5
29	11	65	0.8	50	50	2	1.5
30	11	65	0.8	50	30	2	1.5
31	12	65	0.8	30	50	2	1.5
32	12	65	0.8	30	30	2	1.5

Tableau I.8 - Présentation des points du PEX Benchmark

Numéro du point	Journée de PEX	T (°C)	P (bara)	HR_{air} (%)	HR_{H2} (%)	λ_{air}	λ_{H2}
33	13	80	1.7	30	50	2	1.5
34	13	65	1.7	30	50	2	1.5
47	18	65	0.65	30	50	2	1.5
56	20	80	0.65	30	50	2	1.5

Tableau I.9 - Présentation des points (additionnels) du PEX Exotique Pression

Numéro du point	Journée de PEX	T (°C)	P (bara)	HR_{air} (%)	HR_{H2} (%)	λ_{air}	λ_{H2}
35	14	80	1.3	30	50	2.5	1.5
36	14	65	1.3	30	50	2.5	1.5
37	15	80	1.3	30	50	3	1.5
38	15	65	1.3	30	50	3	1.5

Tableau I.10 - Présentation des points (additionnels) du PEX Exotique Stœchiométrie Air

Numéro du point	Journée de PEX	*T* (°C)	*P* (bara)	HR_{air} (%)	HR_{H2} (%)	λ_{air}	λ_{H2}
39	15	65	0.7	50	50	3	1.5
40	16	80	0.7	50	50	3	1.5
41	16	65	0.7	50	50	3.5	1.5
42	16	65	0.7	30	50	3.5	1.5
43	17	80	0.7	50	50	3.5	1.5
44	17	80	0.7	30	50	3.5	1.5
45	17	80	0.7	30	50	3	1.5
46	17	65	0.7	30	50	3	1.5
48	18	65	0.65	50	50	3	1.5
49	18	65	0.65	50	50	3.5	1.5
50	18	65	0.65	30	50	3	1.5
51	19	65	0.65	30	50	3.5	1.5
52	19	65	0.6	50	50	3	1.5
53	19	65	0.6	50	50	3.5	1.5
54	19	65	0.6	30	50	3	1.5
55	20	65	0.6	30	50	3.5	1.5
57	20	80	0.65	50	50	3	1.5
58	20	80	0.65	50	50	3.5	1.5
59	21	80	0.65	30	50	3	1.5
60	21	80	0.65	30	50	3.5	1.5
61	21	80	0.6	50	50	3	1.5
62	21	80	0.6	50	50	3.5	1.5
63	22	80	0.6	30	50	3	1.5
64	22	80	0.6	30	50	3.5	1.5

Tableau I.11 - Présentation des points (additionnels) du PEX Exotique Pression-Stœchiométrie Air

Numéro du point	Journée de PEX	T (°C)	P (bar)	HR_{air} (%)	HR_{H2} (%)	λ_{air}	λ_{H2}
65	22	50	1	0	50	2	1.5
66	23	50	1	0	30	2	1.5
67	23	50	0.8	0	50	2	1.5
68	23	50	0.8	0	30	2	1.5
69	24	45	1	0	50	2	1.5
70	24	45	1	0	30	2	1.5
71	24	45	0.8	0	50	2	1.5
72	25	45	0.8	0	30	2	1.5
73	25	40	1	0	50	2	1.5
74	25	40	1	0	30	2	1.5
75	26	40	0.8	0	50	2	1.5
76	26	40	0.8	0	30	2	1.5

Tableau I.12 - Présentation des points (additionnels) du PEX Exotique Température-Pression

Dans les parties suivantes, les résultats de la campagne PEX sur le stack 4P seront présentés et discutés. Quelques-unes des courbes de polarisation et des spectroscopies d'impédance obtenues dans différentes conditions opératoires seront exploitées.

Remarques :

- Toutes les courbes de polarisation et tous les spectres d'impédance exploités sont ramenés à la cellule moyenne équivalente.
- Lorsqu'aucune autre indication n'est donnée, les stœchiométries de gaz sont constantes et égales à 2 pour l'air et 1.5 pour l'H_2.

I.4.a. Suivi des courbes de polarisation de référence

Pour rappel, les courbes de référence sont réalisées dans les conditions opératoires fixées par SAFRAN à savoir T = 80°C, P = 1.5 bara, HR_{H2} = 50 %, HR_{air} = 50 %. La campagne PEX complète comporte 26 journées qui sont numérotées de 1 à 26, soit J1 à J26 en abrégé. Etant donné qu'il y a deux courbes de référence par journée, on comptabilise au total 52 courbes de référence, notées VIréf n°1 à VIréf n°52. De fait, les courbes de référence portant un numéro impair sont celles effectuées en début de journée et celles portant un numéro pair sont celles effectuées en fin de journée.

I.4.a.i. Suivi des courbes de polarisation de référence en début de journée

Dans cette partie, on souhaite comparer les courbes de polarisation de référence réalisées en début de journée pour la campagne PEX complète. Cependant, afin de ne pas surcharger les illustrations, on ne présentera par la suite que quelques courbes sélectionnées afin d'illustrer nos propos. La figure I.5 présente les courbes de référence réalisées en début de journée pour la première et la dernière journée de la campagne PEX complète, c'est-à-dire les journées J1 et J26.

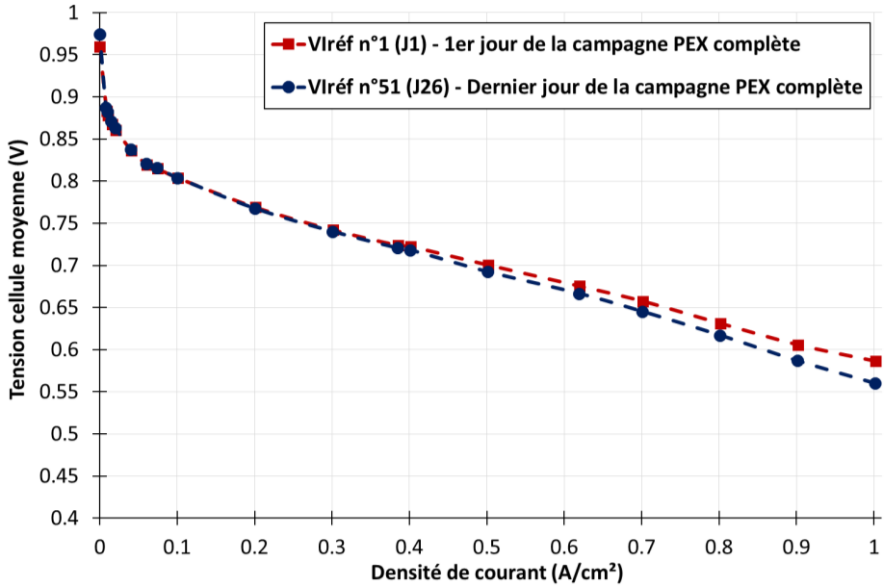


Figure I.5 - Comparaison des courbes de polarisation de référence réalisées en début de journée pour la première et la dernière journée de la campagne PEX complète

On observe qu'à une densité de courant donnée, la tension cellule moyenne mesurée a diminué en fin de campagne. Plus la densité de courant est élevée, plus cette diminution est importante. Ainsi, à 1 A/cm², la tension cellule moyenne a chuté de 26 mV entre la première et la dernière journée de PEX, soit une évolution de - 4.5 %.

Il est intéressant de séparer l'évolution des courbes de référence du PEX Benchmark et du PEX Exotique. La figure I.6 montre une comparaison des courbes de polarisation de référence réalisées en début de journée pour 3 journées du PEX Benchmark : la première journée du PEX Benchmark (qui est aussi la première journée de la campagne PEX complète), la 6ème journée du PEX Benchmark et enfin la dernière journée du PEX Benchmark (qui est la 12ème journée de la campagne PEX complète). La figure I.7 montre une comparaison des courbes de polarisation de référence réalisées en début de journée pour différentes journées : pour la dernière journée du PEX Benchmark, pour la première

journée du PEX Exotique (soit la 13ème journée de la campagne PEX complète), pour deux autres journées prises au sein du PEX Exotique (20ème et 21ème journées de la campagne PEX complète) et enfin la dernière journée du PEX Exotique (qui est la dernière journée de la campagne PEX complète).

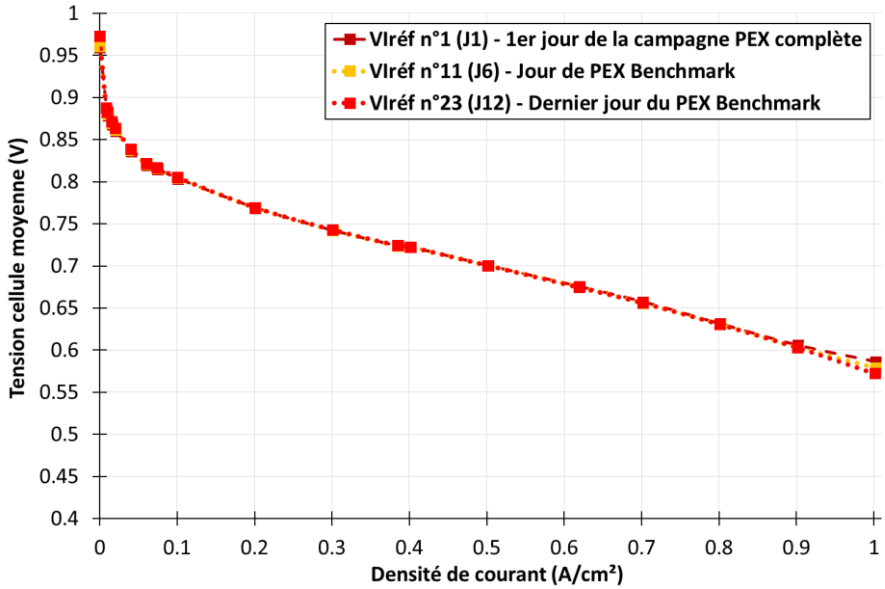


Figure I.6 - Comparaison des courbes de polarisation de référence réalisées en début de journée pour trois journées du PEX Benchmark

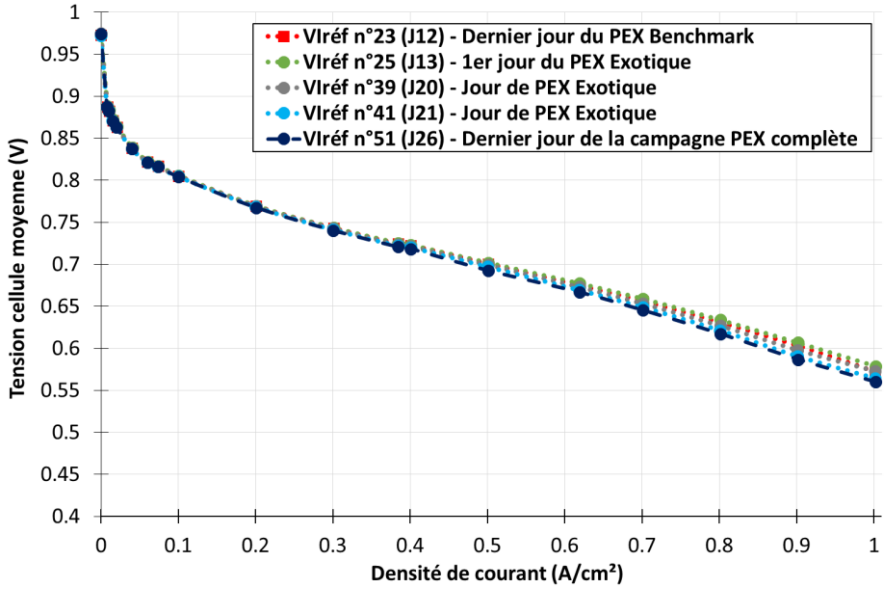


Figure I.7 - Comparaison des courbes de polarisation de référence réalisées en début de journée pour la dernière journée du PEX Benchmark et pour plusieurs journées du PEX Exotique

Le suivi des courbes de référence en début de journée montre qu'il n'y a pas eu de dégradation significative de la tension cellule lors du PEX Benchmark. On constate que lors de la première journée de PEX Exotique, les performances du stack sont légèrement meilleures que celles obtenues la veille lors de la dernière journée de PEX Benchmark. On peut voir ensuite que la dégradation de la tension cellule a plutôt eu lieu lors du PEX Exotique, avec notamment une chute des performances plus importante entre la journée 20 et la journée 21 du PEX.

La figure I.8 illustre la chute de tension entre une journée de PEX donnée et la première journée de la campagne PEX complète pour quatre densités de courant de la courbe de polarisation.

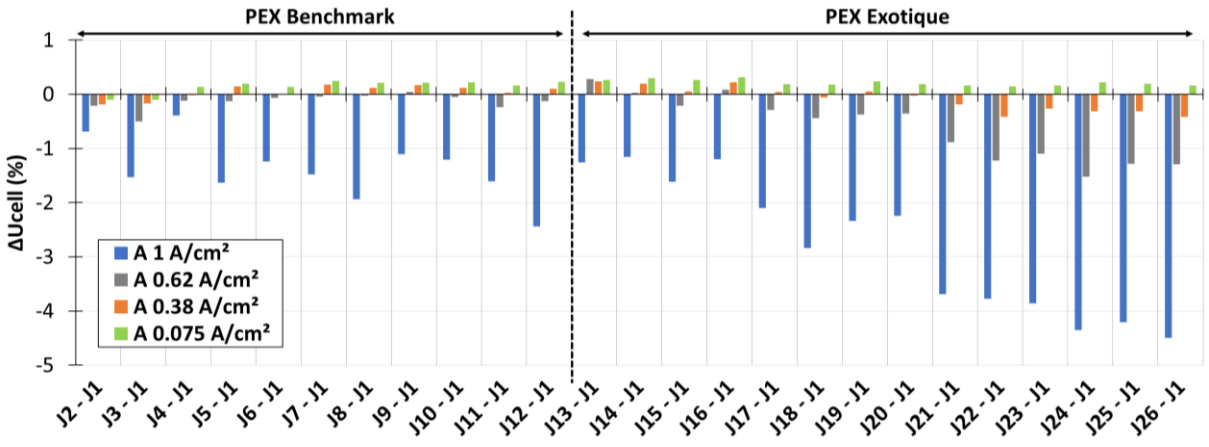


Figure I.8 - Chute de tension entre une journée de PEX donnée et la première journée de la campagne PEX complète pour quatre densités de courant de la courbe de polarisation de référence

On observe une diminution de la tension cellule aux densités de courant les plus élevées tout au long de la campagne. Cette diminution semble s'accentuer sur les dernières journées du PEX Exotique, notamment à partir de la journée 21 du PEX. La dégradation des performances apparaît cependant relativement limitée sur le PEX Benchmark et sur la première moitié du PEX Exotique.

La campagne PEX réalisée sur le stack 4P s'est déroulée sur 192 h d'essais (94 h de PEX Benchmark et 98 h de PEX Exotique). De plus, une partie des essais est exploratoire. Il est donc normal que l'on observe une dégradation du stack pendant la campagne.

L'analyse des SIE réalisées sur quatre des paliers de densité de courant de la courbe de polarisation permet d'apporter des éléments d'information à propos de la dégradation du stack lors de la campagne.

La figure I.9 présente l'évolution des spectres d'impédance à 1 A/cm² obtenus en début de journée pour la première journée et la dernière journée de la campagne PEX complète. Les figures I.10 et I.11 mettent en avant certains spectres du PEX Benchmark et du PEX Exotique (les journées sélectionnées sont les mêmes que pour les courbes présentées en figure I.6 et I.7).

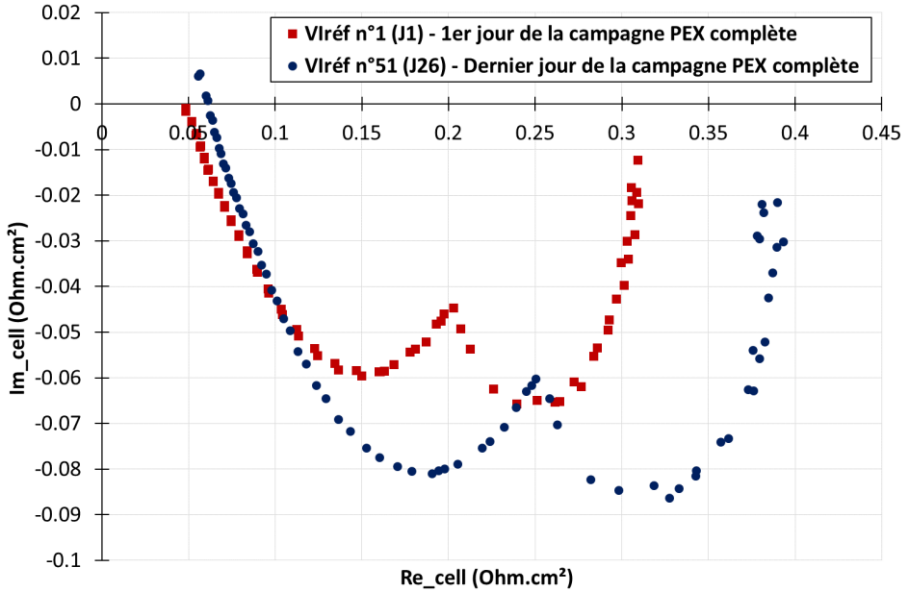


Figure I.9 - Comparaison des spectres d'impédance réalisés à 1 A/cm² en début de journée pour la première et la dernière journée de la campagne PEX complète (courbes de référence)

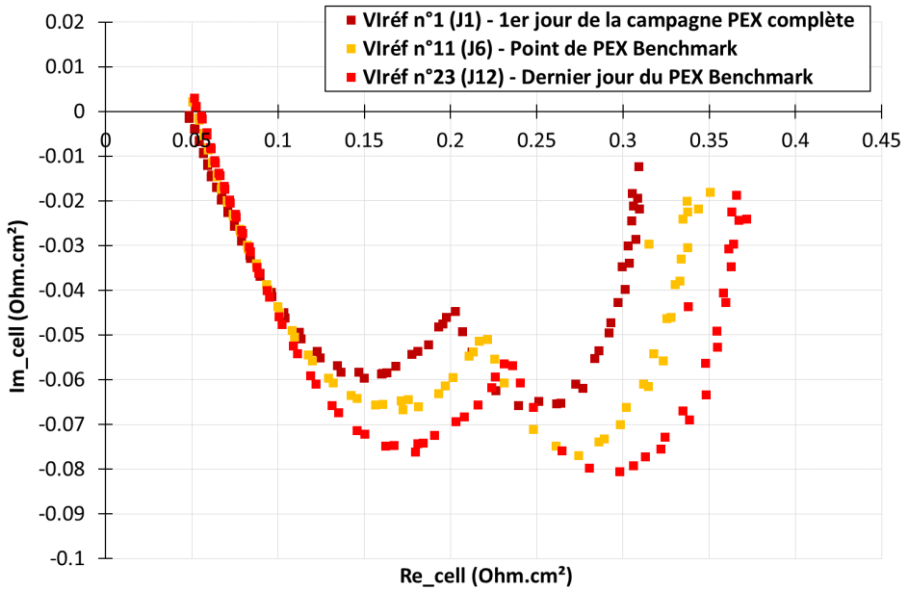


Figure I.10 - Comparaison des spectres d'impédance réalisés à 1 A/cm² en début de journée pour 3 journées du PEX Benchmark (courbes de référence)

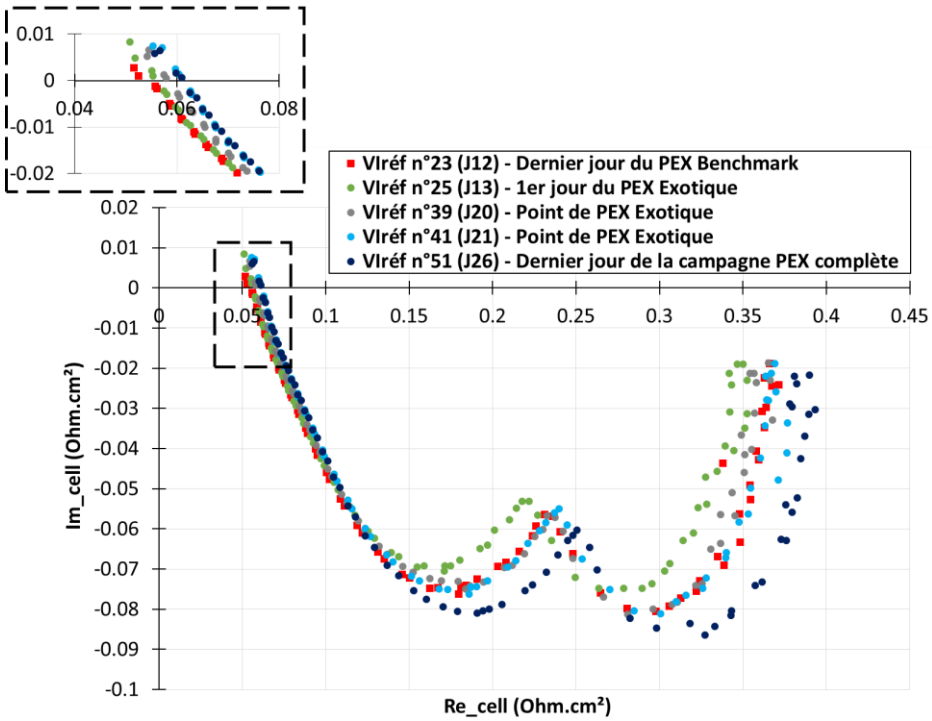


Figure I.11 - Comparaison des spectres d'impédance réalisées à 1 A/cm² en début de journée pour la dernière journée du PEX Benchmark et pour plusieurs journées du PEX Exotique (courbes de référence)

Le suivi des spectres d'impédance, ici à 1 A/cm², met bien en évidence un décalage du spectre au cours de la campagne, aussi bien à haute fréquence qu'à basse fréquence, ce qui montre que le stack s'est dégradé. On peut ainsi mettre en évidence une augmentation de la résistance ohmique et de la résistance basse fréquence lors de la campagne PEX. Cette augmentation est visible aussi bien sur les spectres obtenus lors du PEX Benchmark que sur ceux du PEX Exotique.

Les figures I.12 et I.13 montrent respectivement l'évolution de la résistance ohmique et de la résistance basse fréquence entre une journée de PEX donnée et la première journée de la campagne PEX complète pour quatre densités de courant de la courbe de polarisation.

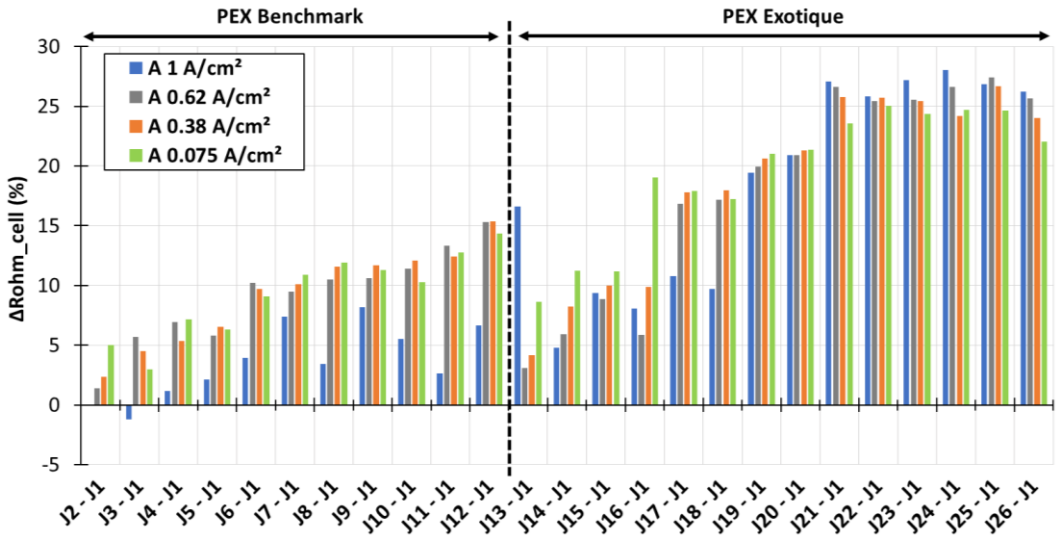


Figure I.12 - Evolution de la résistance ohmique entre une journée de PEX donnée et la première journée de la campagne PEX complète pour quatre densités de courant de la courbe de polarisation de référence

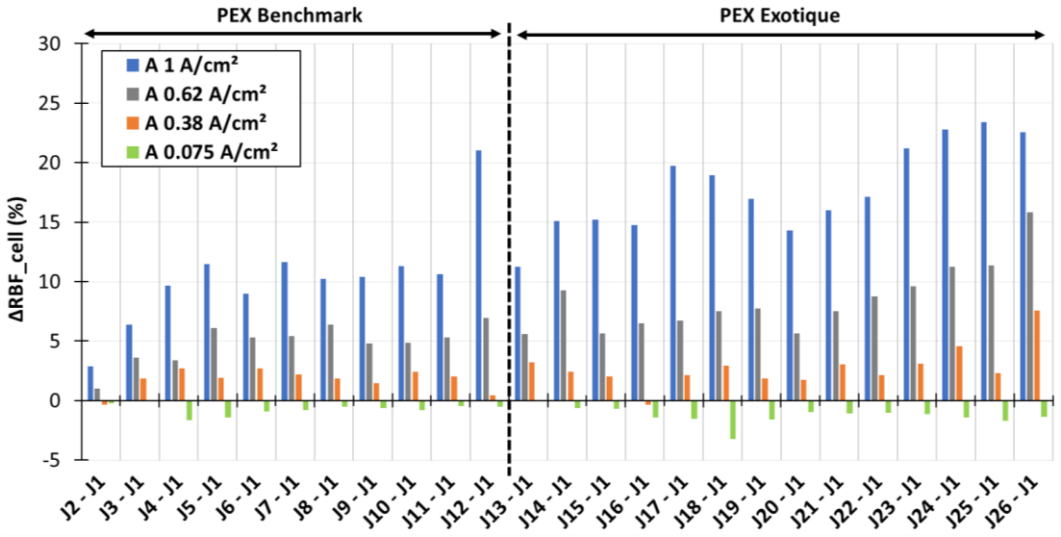


Figure I.13 - Evolution de la résistance basse fréquence entre une journée de PEX donnée et la première journée de la campagne PEX complète pour quatre densités de courant de la courbe de polarisation de référence

On observe une augmentation de la résistance ohmique pour l'ensemble des densités de courant pour lesquelles une SIE a été réalisée. A 1 A/cm², la résistance ohmique a ainsi augmenté d'environ 26 % entre la première et la dernière journée de la campagne PEX. On peut remarquer que la dégradation de la résistance ohmique semble s'être accentuée lors des dernières journées de PEX Exotique (à partir de la journée 19).

On peut noter que si l'on calcule la chute de tension $\Delta U_{R_{ohm}} = j \times \Delta R_{ohm}$ à $j = 1$ A/cm² correspondant à un ΔR_{ohm}de 26 %, on aboutit à $\Delta U_{R_{ohm}} = 12$ mV soit environ 2 % de la tension cellule moyenne initiale. La chute de tension associée à l'augmentation de la résistance ohmique peut donc expliquer en partie la diminution de la tension cellule moyenne chiffrée à 4.5 % sur l'ensemble de la campagne, mais elle n'explique pas totalement cette chute de tension.

Au cours de la campagne PEX, on constate également une augmentation de la résistance basse fréquence aux densités de courant de 1 A/cm², 0.62 A/cm² et 0.38 A/cm². Cette augmentation est d'autant plus importante que la densité de courant considérée est élevée. A 1A/cm², la résistance basse fréquence a augmenté d'environ 23 % entre le début et la fin de la campagne. Ce paramètre a peu évolué pour la densité de courant de 0.075 A/cm². Cela paraît cohérent avec le fait que les problèmes de diffusion sont en général plus critiques pour les densités de courant élevées. La campagne a donc certainement conduit à une augmentation des pertes par diffusion qui participe à la dégradation de la tension cellule moyenne.

I.4.a.ii. Interrogations quant à la présence de phénomènes réversibles

Les courbes de référence nous donnent également des informations sur la présence de phénomènes réversibles qui affectent les performances du stack de façon transitoire. Pour cela, deux choix s'offrent à nous : comparer les courbes de référence entre le début et la fin d'une même journée, ou bien comparer la courbe de référence réalisée en début d'une journée par rapport à celle réalisée le jour précédent en fin de journée. Etant donné que ces courbes sont réalisées dans les mêmes conditions opératoires, elles devraient être très proches, sauf si des phénomènes réversibles entrent

en jeu (comme la présence d'eau liquide dans les couches des électrodes ou d'oxydes en surface du catalyseur, etc.).

On a choisi ici de montrer la comparaison du début de journée par rapport à la fin de journée précédente. Pour illustrer la notion de phénomènes réversibles, la figure I.14 présente deux comparaisons : la figure I.14 (a) compare la courbe de référence de la fin de journée 1 par rapport à la courbe de début de journée 2 et la figure I.14 (b) compare la courbe de référence de la fin de la journée 12 (dernière journée de PEX Benchmark) avec la courbe de référence de début de journée 13 (première journée de PEX Exotique). Ces deux cas ont été choisis car ils font partis des cas qui présentent les différences les plus importantes entre les tensions cellules mesurées en fin de journée et en début de journée suivante. La figure I.15 montre sur un même graphique les spectres d'impédance pour ces mêmes journées à 1 A/cm².

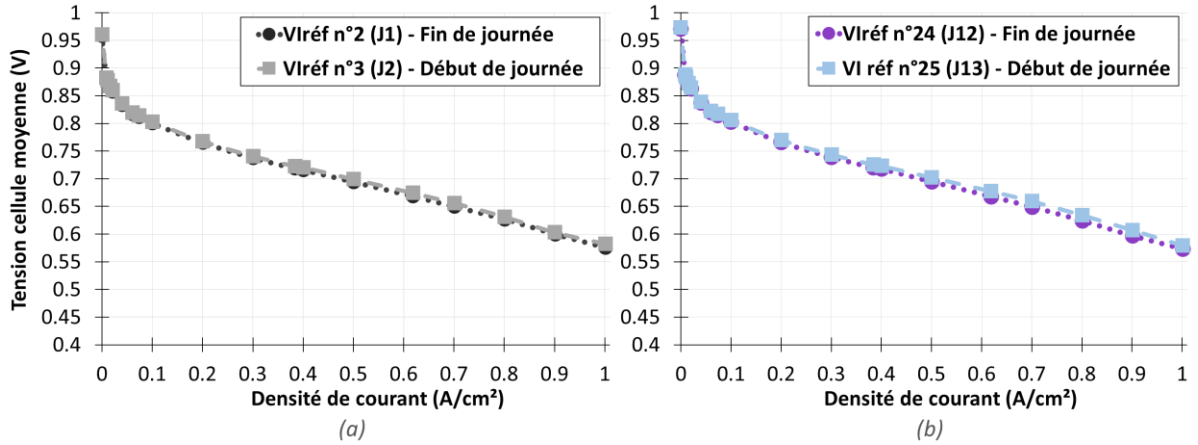


Figure I.14 - Comparaison des courbes de référence de début de journée par rapport aux courbes de référence de fin de journée pour la journée précédente pour le PEX Benchmark

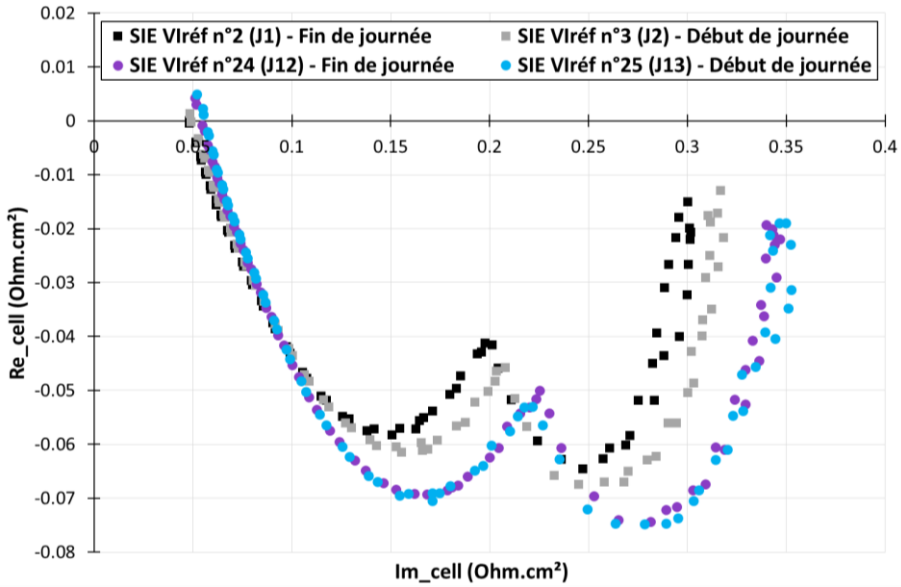


Figure I.15 - Comparaison des spectres d'impédance de début de journée par rapport aux spectres de fin de journée pour la journée précédente à 1 A/cm² pour deux journées de la campagne PEX (courbes de référence)

On remarque ainsi qu'il peut exister des différences entre une courbe de polarisation de référence obtenue en début de journée par rapport à celle obtenue en fin du jour précédent. C'est le cas par exemple pour les courbes de référence n°24 (fin J12) et 25 (début J13) : la courbe de référence n°25 présente des performances légérement meilleures que la courbe de référence n°24. A 1 A/cm², l'augmentation de la tension cellule moyenne est de l'ordre de 6 mV, soit + 1 %, entre la courbe n°25 (début J13) et la courbe n°24 (fin J12). Suite à l'arrêt de la journée 24 et le redémarrage de la journée 25, il semble donc y avoir eu un regain de performances. Cette constatation est également valable, mais dans une moindre mesure, pour la comparaison des courbes 2 (fin J1) et 3 (début J2).

La figure I.16 montre l'évolution de la tension cellule mesurée sur une courbe de référence en début de journée par rapport à celle mesurée sur la courbe de référence réalisée en fin de journée précédente lors de la campagne PEX complète.

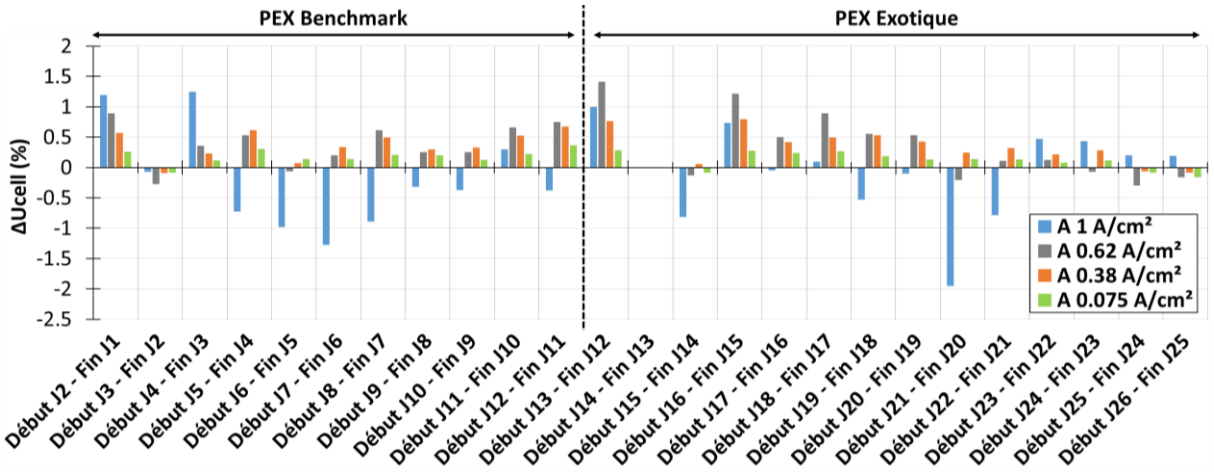


Figure I.16 - Evolution de la tension cellule mesurée sur une courbe de référence en début de journée par rapport à celle mesurée sur la courbe de référence réalisée en fin de journée précédente

Remarque : L'absence de données pour le « Début de J14 - Fin de J13 » s'explique par le fait que la courbe de référence n'a pas pu être réalisée à la fin de journée 13 (à cause d'une erreur de l'opérateur).

On constate que l'évolution de la tension cellule entre le début d'une journée et la fin d'une journée est relativement faible puisque l'écart entre ces deux tensions ne dépasse pas ± 2 % pour toutes les journées du PEX. Le point à 1 A/cm² semble le plus sujet aux variations d'une journée à une autre : ainsi la tension cellule moyenne mesurée à cette densité de courant peut parfois augmenter ou diminuer entre la fin d'une journée et le début de la journée suivante. Pour les trois autres points, la valeur de tension cellule moyenne mesurée en début de journée est en général supérieure à celle mesurée à la fin de la journée précédente.

Les figures I.17 et I.18 présentent respectivement l'évolution de la résistance ohmique et l'évolution de la résistance basse fréquence obtenues en début de journée par rapport aux valeurs obtenues en fin de la journée précédente.

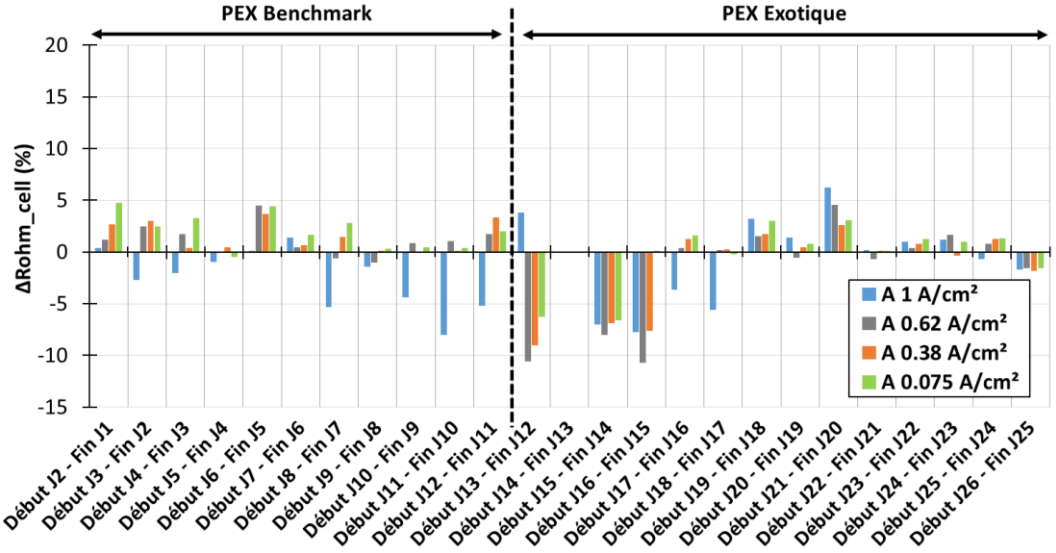


Figure I.17 - Evolution de la résistance ohmique estimée sur une courbe de référence en début de journée par rapport à celle estimée sur la courbe de référence réalisée en fin de journée précédente

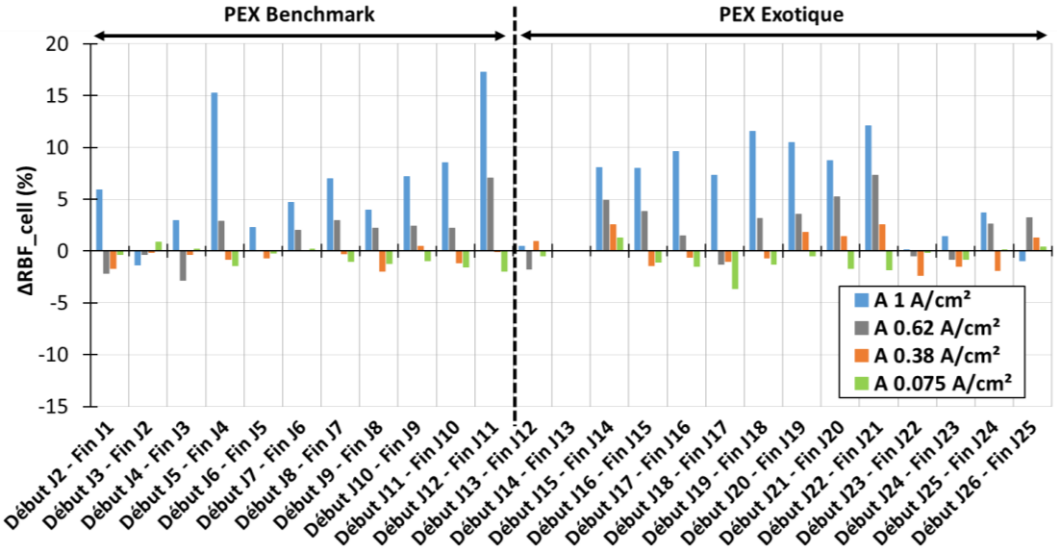


Figure I.18 - Evolution de la résistance basse fréquence mesurée sur une courbe de référence en début de journée par rapport à celle mesurée sur la courbe de référence réalisée en fin de journée précédente

On peut voir que là encore, la résistance ohmique et la résistance basse fréquence estimées peuvent être différentes entre la fin d'une journée et le début de la journée suivante. L'évolution de la résistance ohmique d'une journée à une autre est assez chaotique. Il semblerait que l'arrêt des essais entre deux journées entraîne plutôt une diminution de la résistance ohmique, ce qui se manifeste surtout sur les premières journées du PEX Exotique. La tendance d'évolution de la résistance basse fréquence paraît plus claire : à 1 A/cm² et à 0.62 A/cm², celle-ci est encline à augmenter si l'on compare le début d'une journée par rapport à la fin de la journée précédente. C'est une tendance à laquelle on ne s'attendait pas puisqu'on pensait qu'un arrêt serait plutôt favorable à l'évacuation de l'eau liquide qui se serait accumulée dans le stack pendant la journée d'essais, et donc à la diminution de la résistance basse fréquence.

On peut observer que les mesures effectuées à 1 A/cm² semblent plus sujettes à évoluer d'une journée à une autre. C'est particulièrement notable pour la résistance basse fréquence : la résistance

basse fréquence mesurée en début de journée est souvent supérieure à celle obtenue sur la courbe de référence faite à la fin du jour précédent. Cette évolution plus importante à 1 A/cm² est peut-être due au fait que les mesures pour ce palier sont effectuées après une stabilisation de 30 min à cette densité de courant.

I.4.a.iii. Conclusion sur l'analyse des courbes de référence

Concernant l'évaluation de la dégradation du stack au cours de la campagne PEX complète, l'écart constaté entre les courbes de référence montre que l'on ne peut pas complètement négliger la dégradation du stack lors de la campagne PEX. Cette dégradation s'accentue au fur et à mesure que l'on enchaîne les journées d'essais. Il faudra donc être particulièment vigilant lorsqu'on comparera des courbes réalisées dans des journées éloignées dans le temps. Si l'écart entre des courbes obtenues pour deux points de PEX est alors similaire aux ordres de grandeur évalués dans le cadre du suivi de la dégradation sur les courbes de référence, il faudra être prudent dans les conclusions quant à l'influence des différents facteurs opératoires.

Concernant les interrogations sur la présence de phénomènes réversibles lors des journées d'essais, on peut conclure que l'évolution de la tension cellule reste faible entre la fin d'une journée et le début de la journée suivante. On peut donc penser que les phénomènes réversibles ne viendront pas perturber outre mesure l'évaluation des performances en fonction des conditions opératoires lors de la campagne. Si l'écart de tension cellule moyenne mesuré entre la fin d'une journée et le début de la journée suivante reste acceptable sur l'ensemble de la campagne PEX, l'écart d'un point de vue de la résistance ohmique ou de la résistance basse fréquence ne l'est pas nécessairement. Il faudra donc toujours être vigilant quant aux conclusions sur l'évolution de la résistance ohmique et de la résistance basse fréquence lorsqu'on étudiera l'influence des différentes conditions opératoires.

I.4.b. Etude de l'influence des conditions opératoires pour le PEX Benchmark

L'impact des différents facteurs considérés dans le PEX Benchmark est discuté dans cette partie. Il faut noter que, sur l'ensemble du PEX Benchmark, les meilleures performances sont obtenues dans les conditions suivantes : T = 65°C, P = 1.5 bara, HR_{air} = 50 %, HR_{H2} = 50 %.

I.4.b.i. Influence de la pression

Dans le PEX Benchmark, quatre niveaux de pression ont été testés : 1.5 bara, 1.3 bara, 1 bara et 0.8 bara. La figure I.19 présente les courbes de polarisation 5, 13, 21 et 29 obtenues aux différentes pressions pour T = 65°C, HR_{air} = 50 % et HR_{H2} = 50 %. La figure I.20 montre l'évolution de la résistance ohmique et de la résistance basse fréquence estimées à partir des spectres d'impédance pour les différentes densités de courant de ces courbes de polarisation.

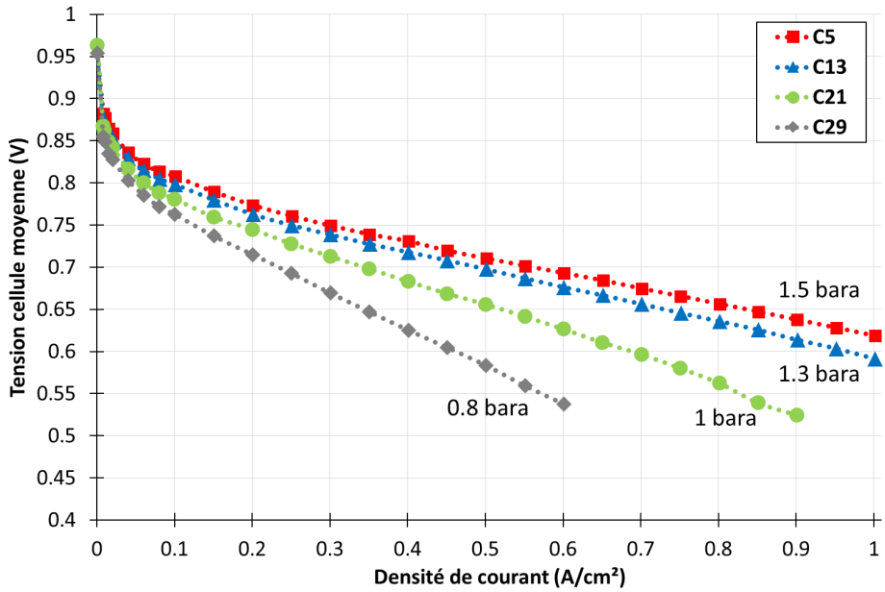


Figure I.19 - Courbes de polarisation pour différentes pressions pour T = 65°C, HR_{air} = 50 %, HR_{H2} = 50 %

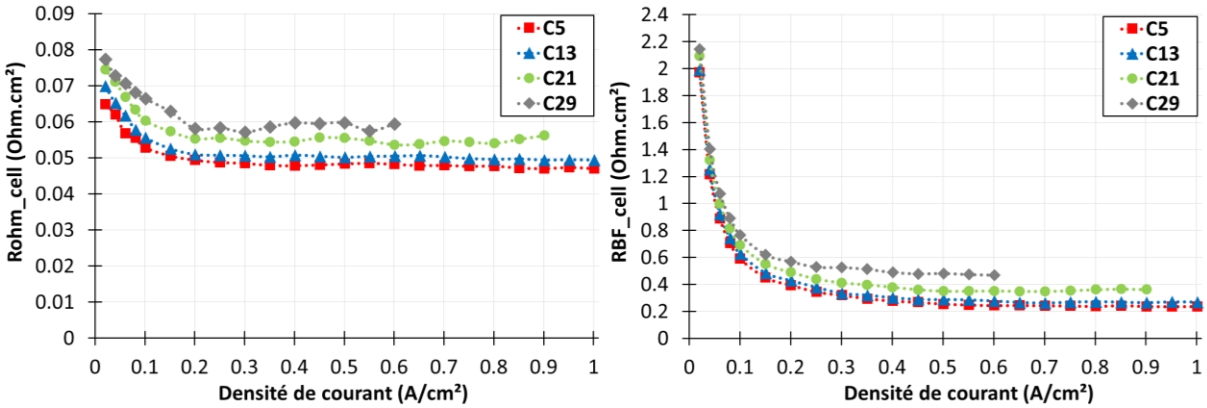


Figure I.20 - Evolution de la résistance ohmique et de la résistance basse fréquence en fonction de la densité de courant pour les courbes 5, 13, 21 et 29

On constate que plus la pression de fonctionnement est basse, plus les performances du stack (c'est-à-dire la tension cellule à une densité de courant donnée) diminuent. Ainsi, la différence entre la tension cellule pour la courbe 29 à 0.8 bara et celle pour la courbe 5 à 1.5 bara est de 0.15 V à 0.6 A/cm² soit une chute de tension cellule de 22 %. La diminution importante des performances lors d'un fonctionnement à basse pression a déjà été mise en évidence dans plusieurs études dans la littérature (voir paragraphe I.1.b). On peut également voir que les performances sont sensibles à la variation de pression aux basses densités de courant où les pertes d'activation sont largement majoritaires. L'évolution des performances en fonction de la pression n'est pas linéaire. En effet, la différence de performances entre 1.5 et 1.3 bara est plus faible que la différence de performances entre 1 et 0.8 bara, alors que l'écart entre les deux pressions comparées est le même.

Avant toute considération propre à l'étude de l'influence des conditions opératoires, il est intéressant de discuter de l'allure d'évolution de la résistance ohmique et de la résistance basse fréquence en fonction de la densité de courant. On constate que la résistance ohmique évolue assez peu en fonction de la densité de courant pour les densités de courant supérieures à 0.2 A/cm² (même si cela n'est pas forcément vrai pour tous les jeux de conditions opératoires comme on le verra par la suite). Pour les densités de courant inférieures à 0.2 A/cm², la résistance ohmique augmente au fur et

à mesure que l'on se rapproche des densités de courant les plus faibles. Cela s'explique notamment par le changement de régime de fonctionnement ayant lieu à 0.2 A/cm² (se reporter à la partie I.3.d.ii). Pour rappel, en dessous de 0.2 A/cm², les débits de gaz sont maintenus constants et égaux à ceux calculés pour 0.2 A/cm². Cela signifie que l'on travaille en sur-stœchiométrie importante pour les très faibles densités de courant, ce qui explique l'augmentation de la résistance ohmique dans cette zone qui traduit un assèchement de la membrane. La résistance basse fréquence est plutôt stable aux moyennes et fortes densités de courant mais augmente fortement aux faibles densités de courant : ce paramètre suit la même allure d'évolution que la dérivée de la tension en fonction de la densité de courant (c'est-à-dire la pente de la courbe de polarisation). On pourra se référer à l'annexe I.1 pour plus d'explications.

On remarque que plus la pression est basse, plus la résistance ohmique est élevée. L'augmentation de la résistance ohmique pour les points à basse pression laisse penser à un assèchement de la membrane plus important que pour les points aux pressions plus élevées. Dans la littérature, Werner et al. suspectent déjà une déshydratation de la membrane à basse pression qui serait accentuée par une température élevée ou une stœchiométrie élevée à la cathode [Ch.I-29]. Plusieurs pistes pourraient expliquer l'assèchement de la membrane suspecté à basse pression. Premièrement, lorsque la pression de fonctionnement diminue, la pression partielle des gaz diminue également, ce qui conduit à une diminution de la concentration en gaz autour des sites réactifs. Cela signifie que les gaz, et donc *a fortiori* l'eau qu'il transporte, peuvent avoir du mal à accéder aux abords de la membrane. Une autre piste d'explication pourrait être liée au fait qu'à température donnée, plus la pression de fonctionnement est basse, plus l'eau aura tendance à s'évaporer, ce qui pourra compliquer l'hydratation de la membrane.

La comparaison des résultats des SIE montre que plus la pression est faible, plus la résistance basse fréquence est élevée. Les phénomènes de diffusion, tout comme ceux d'activation, ne sont pas avantagés par la diminution de pression. Par ailleurs, plus la pression de fonctionnement est basse, plus l'évaporation de l'eau est favorisée. On suspecte donc que le fonctionnement à basse pression soit responsable d'un assèchement des couches actives ce qui entraînerait une variation des propriétés de ces zones. En effet, le transport de protons dans la partie ionomère de la couche active, permettant la formation des points triples, est favorisé par une température plus faible, ce qui expliquerait la tendance d'évolution de la résistance basse fréquence et les performances moins bonnes du stack à température plus élevée.

L'évolution de la résistance ohmique et l'évolution de la résistance basse fréquence en fonction de la pression ne semblent pas linéaires.

I.4.b.ii. Influence de la température

Deux niveaux de température ont été testés dans le PEX Benchmark. La figure I.21 présente les courbes de polarisation obtenues pour les deux températures 65°C et 80°C pour les points 1 et 5 (1.5 bara), 17 et 21 (1 bara) et 25 et 29 (0.8 bara). Tous ces points ont été réalisés pour des humidités relatives identiques : HR_{air} = 50 % et HR_{H2} = 50 %. La figure I.22 montre l'évolution de la résistance ohmique et de la résistance basse fréquence estimées pour les différentes densités de courant de ces courbes de polarisation.

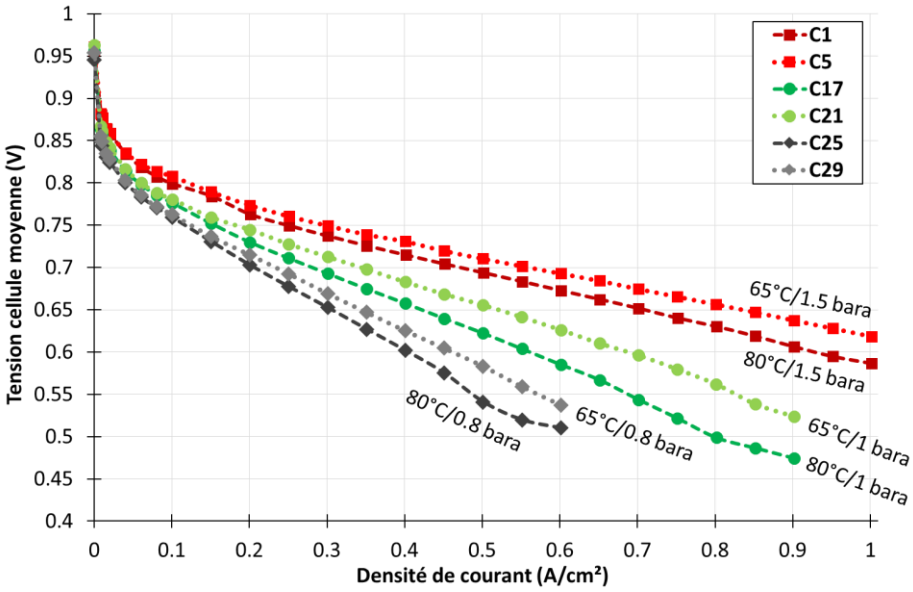
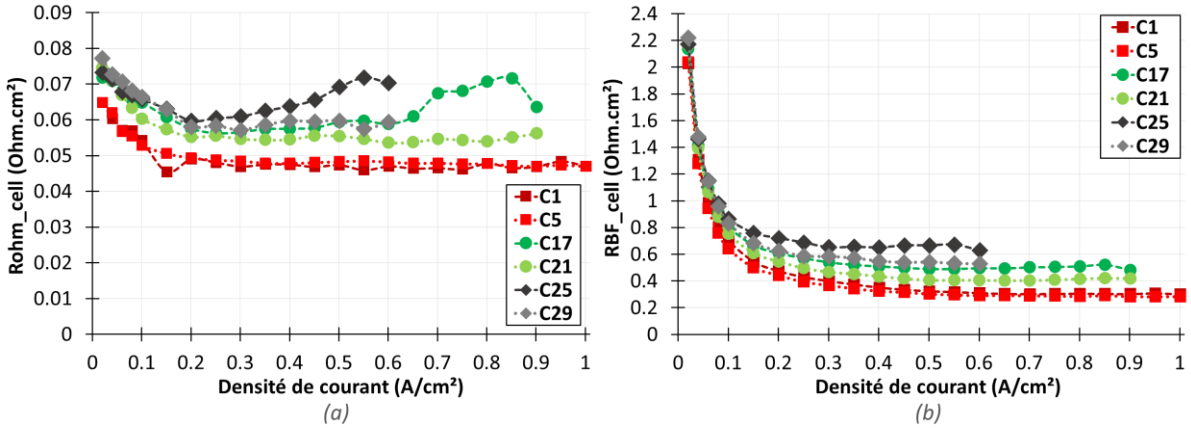


Figure I.21 - Courbes de polarisation pour différentes températures et pressions pour HR_{air} = 50 %, HR_{H2} = 50 %



(a) *(b)*

Figure I.22 - Evolution de la résistance ohmique et de la résistance basse fréquence en fonction de la densité de courant pour les courbes 1, 5, 17, 21, 25 et 29

Pour tous les niveaux de pression testés, la tension cellule mesurée à une densité de courant donnée diminue lorsque la température augmente. Aux très basses densités de courant, il y a peu de différences entre les courbes à 65°C et à 80°C. Le fait que les performances soient meilleures à basse température n'est pas une conclusion classique dans l'étude des piles à combustible PEM. En effet, une température plus élevée favorise en général la cinétique des réactions électrochimiques et permet aussi de favoriser l'évaporation de l'eau liquide qui pourrait s'accumuler dans la PAC. Néanmoins, dans certains cas, l'augmentation de la température peut entraîner une déshydratation de la membrane et donc une diminution de sa conductivité protonique.

On constate une instabilité sur la tension cellule mesurée sur certaines densités de courant les plus élevées pour les courbes de polarisation réalisées à 80°C et à 0.8 bara ou 1 bara.

Pour une densité de courant donnée et un même niveau de pression, la résistance ohmique estimée à 80°C est plus élevée que celle estimée à 65°C, excepté pour les courbes à 1.5 bara où les résistances ohmiques estimées pour les deux températures sont proches. Néanmoins, les différences de résistance ohmique entre les deux niveaux de température ne suffisent pas à expliquer les écarts observés entre les courbes de polarisation correspondantes. L'amélioration des performances avec la diminution de la température ne peut donc s'expliquer complètement par une diminution des pertes

ohmiques. Par exemple, il y a peu de différence entre les résistances ohmiques à 65°C et 80°C pour 1.5 bara alors qu'à ce niveau de pression, la courbe de polarisation à 80°C est plus basse que la courbe de polarisation à 65°C. Pour les points à basse pression (0.8 bara ou 1 bara) et température élevée (80°C), lorsqu'on travaille aux densités de courant élevées, on peut voir que le comportement de la résistance ohmique n'est plus linéaire en fonction de la densité de courant. L'augmentation importante de la résistance ohmique visible aux densités de courant élevées traduit certainement un assèchement de la membrane. Cela pourrait expliquer les instabilités constatées sur certains points des courbes de polarisation à 0.8 bara et 1 bara à 80°C.

On constate également une augmentation de la résistance basse fréquence à 80°C par rapport aux courbes à 65°C. Encore une fois, il y a peu de différence entre les résistances basse fréquence estimées pour les deux niveaux de température à 1.5 bara. Une température plus élevée devrait *a priori* favoriser la cinétique des réactions ainsi que la diffusion des gaz, ce qui devrait plutôt conduire à une diminution de la résistance basse fréquence. Une piste d'explication, similaire à ce qui a été proposé pour le fonctionnement à basse pression, réside dans le fait que l'augmentation de la température favorise l'assèchement des zones actives et pénalise donc le transport de protons dans l'ionomère de la couche active.

I.4.b.iii. Influence des humidités relatives de gaz

Dans le PEX Benchmark, deux niveaux d'humidité relative ont été testés pour l'air et l'hydrogène : 30 % et 50 %. La figure 24 montre les courbes de polarisation obtenues pour les différentes combinaisons possibles de HR_{air}/HR_{H2} pour 65°C et pour deux niveaux de pression, 0.8 bara et 1.5 bara. La figure I.24 présente l'évolution de la résistance ohmique et de la résistance basse fréquence estimées pour les différentes densités de courant de ces courbes de polarisation.

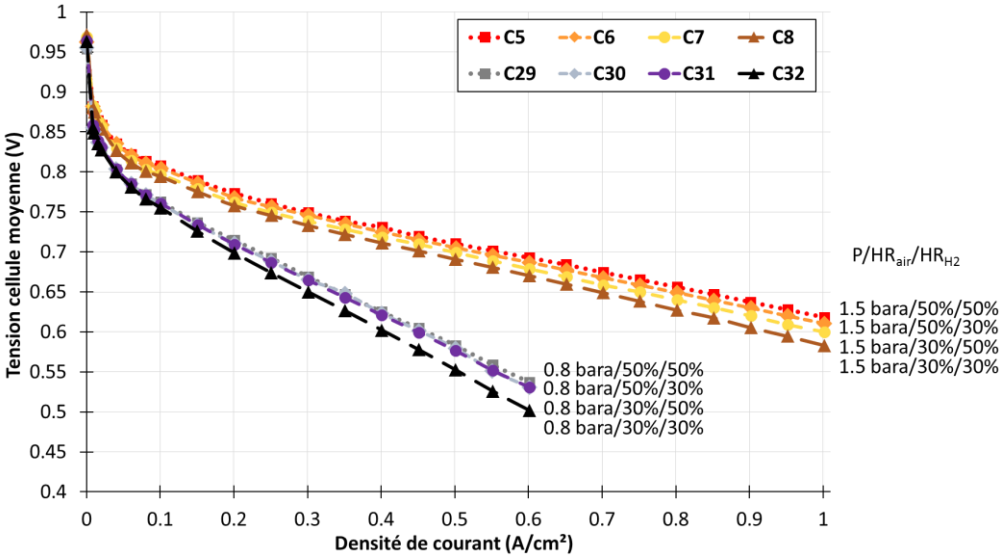
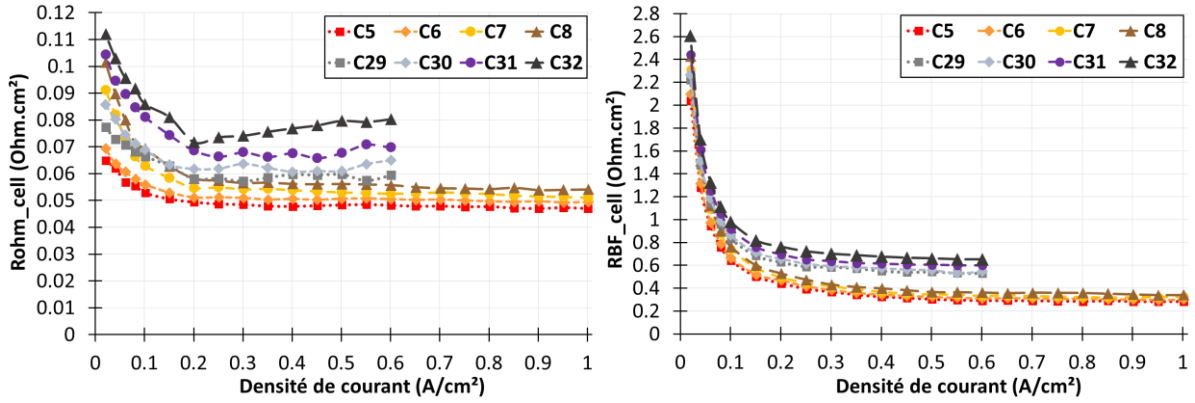


Figure I.23 - Courbes de polarisation pour différentes humidités relatives et pressions pour T = 65°C



(a) *(b)*

Figure I.24 - Evolution de la résistance ohmique et de la résistance basse fréquence en fonction de la densité de courant pour les courbes 5 à 8 (P = 1.5 bara) et 29 à 32 (P = 0.8 bara) réalisées à T = 65°C

Les résultats montrent que, quel que soit le niveau de pression, les performances les plus élevées sont obtenues lorsque les humidités relatives de gaz sont égales à 50%. Au contraire, les performances les moins élevées sont obtenues lorsque les humidités relatives sont à leur niveau le plus bas, à savoir 30 %. Pour la pression la plus élevée (1.5 bara), on constate que c'est l'humidité relative de l'air qui a le plus d'impact sur la tension cellule mesurée. Pour la pression la plus faible (0.8 bara), les performances sont proches pour les combinaisons HR_{air}/HR_{H2} de 50/50 %, 50/30 % et 30/50 %. Il faut toutefois garder en tête que les courbes de polarisation à 0.8 bara ne sont tracées qu'à partir de 0.6 A/cm² (et non 1 A/cm²), ce qui signifie qu'il y aurait peut-être un écart de performances plus important entre les différentes combinaisons d'humidités relatives aux densités de courant plus élevées.

L'évolution de la résistance ohmique pour les combinaisons d'humidités relatives testées suit la tendance à laquelle on s'attendait : les résistances ohmiques les plus faibles sont celles estimées lorsque les humidités relatives sont égales à 50 % alors que les résistances ohmiques les plus élevées sont celles estimées lorsque les humidités relatives sont égales à 30 %. Lorsque les humidités relatives ne sont pas égales des deux côtés, c'est la diminution de l'humidité relative côté air qui conduit à une augmentation de la résistance ohmique plus importante (en comparaison d'une diminution de l'humidité relative côté hydrogène). Cela pourrait s'expliquer par le fait que la stœchiométrie côté air est plus élevée : la diminution de l'humidité relative de l'air pourrait donc être la cause d'un assèchement de la membrane plus important que la diminution de l'humidité relative de l'hydrogène, en dépit du fait que la production d'eau liée à la réaction électrochimique a lieu à la cathode. La répartition des résistances ohmiques en fonction des humidités relatives est plus dispersée pour les courbes à 0.8 bara. De plus, la résistance ohmique présente une évolution en fonction de la densité de courant plus perturbée à basse pression et a tendance à augmenter aux densités de courant élevées entre 0.2 A/cm² et 0.6 A/cm². L'humidité relative des gaz a donc plus d'impact sur la résistance ohmique lorsqu'elle est associée aux basses pressions. Il semblerait ainsi que l'on provoque un assèchement important de la membrane lorsqu'on combine basse pression et faibles humidités relatives.

La tendance d'évolution de la résistance basse fréquence est similaire à celle observée pour la résistance ohmique : les résistances basse fréquence les plus faibles sont obtenues pour des humidités relatives égales à 50 % alors que les résistances basse fréquence les plus élevées sont celles obtenues pour les humidités relatives de 30 %. Là encore, c'est la diminution de l'humidité relative de l'air qui conduit à l'augmentation de la résistance basse fréquence la plus importante. Les écarts entre les

résistances basse fréquence estimées pour les différentes combinaisons d'humidités relatives sont plus importants à basse pression. Ces constatations sont certainement liées au fait que l'augmentation des humidités relatives est favorable à la diffusion des protons au sein des couches actives. Cela rejoint les constatations issues de l'étude de l'influence de la température et de la pression. A basse pression, l'évaporation de l'eau est favorisée et des problèmes d'assèchements des couches actives et diffusives de la pile à combustible sont suspectés. Injecter plus d'eau grâce à l'humidification des gaz pourrait donc permettre de compenser ces phénomènes d'assèchement.

La figure I.25 présente les courbes de polarisation obtenues pour les différentes combinaisons possibles d'humidités relatives HR_{air}/HR_{H2} pour 1.5 bara et 0.8 bara mais cette fois pour 80°C, et la figure I.26 montre les résistances ohmiques et résistances basse fréquence estimées pour ces courbes.

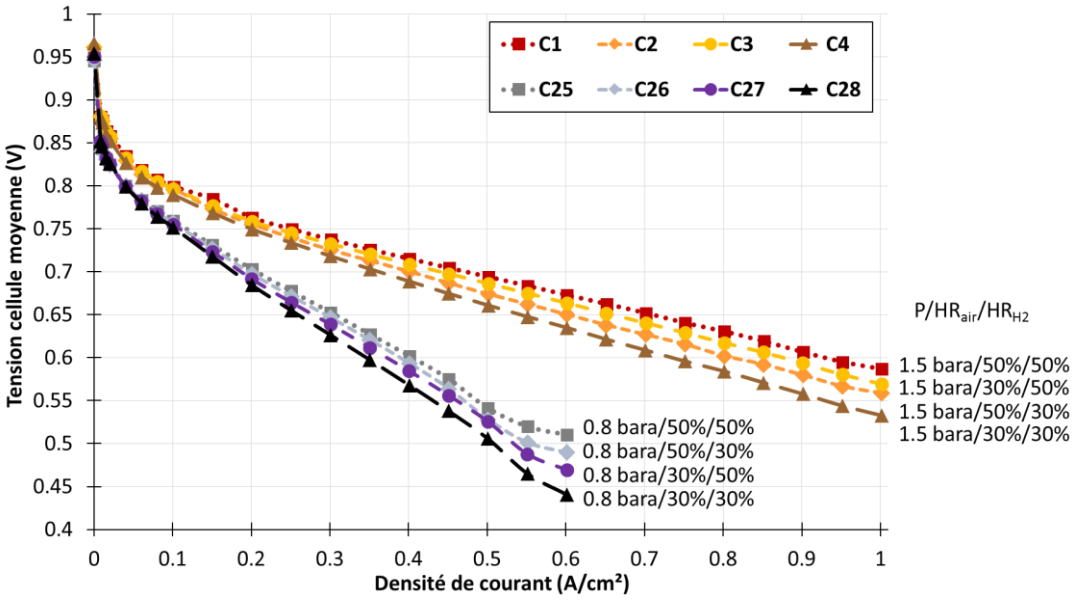


Figure I.25 - Courbes de polarisation pour différentes humidités relatives et pressions pour T = 80°C

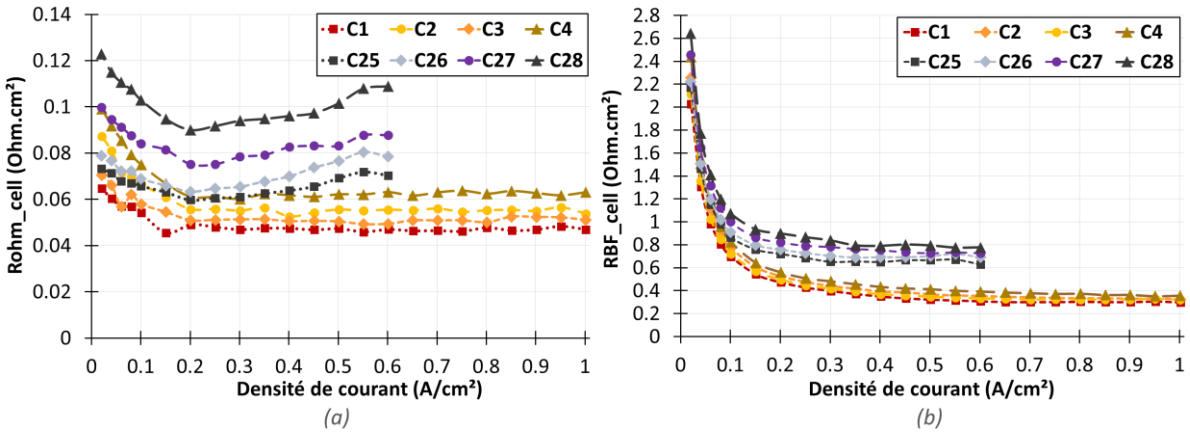


Figure I.26 - Evolution de la résistance ohmique et de la résistance basse fréquence en fonction de la densité de courant pour les courbes 1 à 4 (P = 1.5 bara) et 25 à 28 (P = 0.8 bara) réalisées à T = 80°C

On remarque qu'à 80°C, pour 1.5 bara, la répartition des courbes en fonction des combinaisons d'humidités relatives n'est pas la même que celle observée lorsqu'on travaille à 65°C. En effet, à 80°C et 1.5 bara, lorsque les humidités relatives imposées des deux côtés ne sont pas identiques, c'est la diminution de l'humidité relative de l'hydrogène qui entraîne la diminution de tension cellule la plus

importante et non la diminution de l'humidité relative de l'air comme c'était le cas à 65°C. Cette conclusion n'est pas valable pour la courbe à 0.8 bara où la répartition des courbes de polarisation reste la même entre les deux niveaux de température. Néanmoins, quel que soit le niveau de pression, on observe que la dispersion des courbes de polarisation entre les différentes combinaisons est plus importante à 80°C en comparaison de ce qui a été observé à 65°C. Cela montre que le changement d'humidité relative côté air et/ou côté H_2 a plus d'influence sur les performances lorsque la température est plus élevée. A 80°C, on peut également voir apparaître des instabilités à partir de 0.5 A/cm² sur les courbes à 0.8 bara.

Les conclusions quant à l'évolution des résistances ohmiques et basse fréquence estimées à 80°C sont plutôt similaires à celles établies lors de l'analyse des résultats à 65°C. On peut cependant noter que l'écart entre les résistances ohmiques estimées à 80°C est plus important qu'à 65°C entre les combinaisons d'humidités relatives : par exemple, à 0.8 bara et à 80°C, la résistance ohmique a augmenté d'environ 57 % (soit environ 0.04 Ohm.cm²) à 0.6 A/cm² lorsque les humidités relatives (à l'anode et à la cathode) passent de 30 % à 50 %. L'évolution de la résistance basse fréquence est assez simialire entre les deux niveaux de température, excepté que l'on peut voir apparaître des instabilités sur certains points de mesure entre 0.3 A/cm² et 0.6 A/cm² à 80°C.

I.4.b.iv. Analyse de sensibilité aux conditions opératoires

Il est possible de réaliser une analyse graphique des résultats du PEX Benchmark en calculant les effets des facteurs et de leurs interactions sur les réponses suivies dans le PEX [Ch.I-30].

L'effet $E_{A=i}$ d'un facteur *A* à un niveau *i* est donné par l'équation (I.3) :

$$E_{A=i} = Moyenne\ réponses\ lorsque\ (A = i) - Moyenne\ générale \quad \text{(I.3)}$$

L'interaction $I_{A=i,B=j}$ entre deux facteurs *A* et *B* prenant respectivement les niveaux *i* et *j* est donnée par la formule (I.4) :

$$I_{A=i,B=j} = Moyenne\ réponses\ lorsque\ (A = i\ et\ B = j) - Moyenne\ générale - E_{A=i} - E_{B=j} \quad \text{(I.4)}$$

Certaines conditions opératoires n'ont pas permis de réaliser des mesures de tension sur le domaine complet de densité de courant qui va normalement jusqu'à 1 A/cm². On choisit donc de calculer les différents effets et interactions des facteurs pour le point de la courbe de polarisation à 0.6 A/cm² [d].

La figure I.27 montre les effets des différents facteurs sur la tension cellule mesurée à 0.6 A/cm². Les niveaux des facteurs sont exprimés en valeur réduite (comprise entre -1 et 1) de façon à pouvoir représenter les effets de tous les facteurs sur le même graphe.

[d] En effet, les courbes de polarisation du PEX Benchmark présentant les performances les plus faibles commencent a minima à 0.6 A/cm².

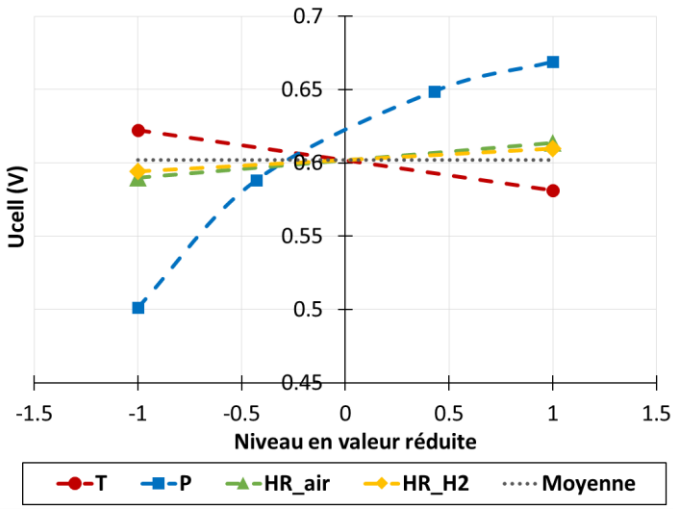


Figure I.27 - Graphe des effets des différents facteurs sur la tension cellule mesurée à 0.6 A/cm²

On constate que, dans le domaine opératoire étudié, c'est la pression qui a le plus d'impact (en valeur absolue) sur les performances du stack. La température est le deuxième facteur qui a le plus d'impact sur la tension cellule mesurée, suivie ensuite par l'humidité relative de l'air et enfin par l'humidité relative de l'hydrogène. Dans le domaine opératoire étudié, l'augmentation de la pression ou des humidités relatives des gaz a une influence favorable sur la tension cellule mesurée à 0.6 A/cm². Au contraire, l'augmentation de la température impacte défavorablement les performances du stack.

Pour avoir des ordres de grandeur, les valeurs des effets sont comprises entre $7.8x10^{-3}$ et $1.0x10^{-1}$ V.

Il est intéressant de noter que l'effet de la pression sur la tension cellule ne semble pas être linéaire mais se rapproche plutôt d'un polynôme d'ordre 2. On ne peut pas donner plus d'informations sur l'effet de la température et des humidités relatives sur la tension cellule car seuls deux niveaux ont été testés pour chacun de ces facteurs.

La figure I.28 montre les interactions (limitées à l'ordre 2) entre les différents facteurs étudiés, toujours pour le point à 0.6 A/cm².

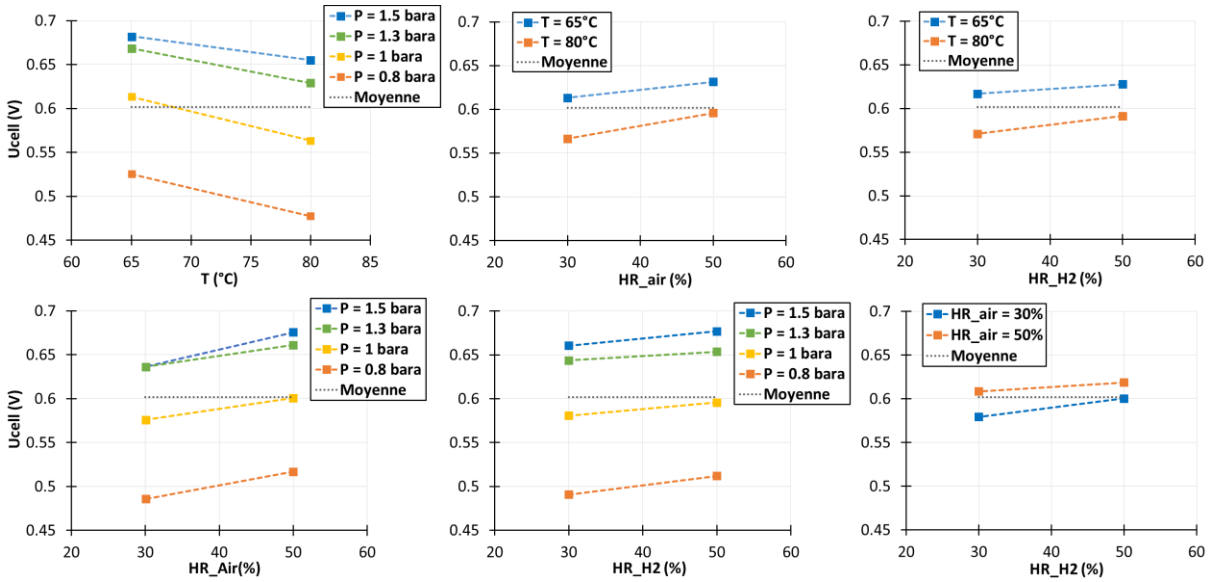
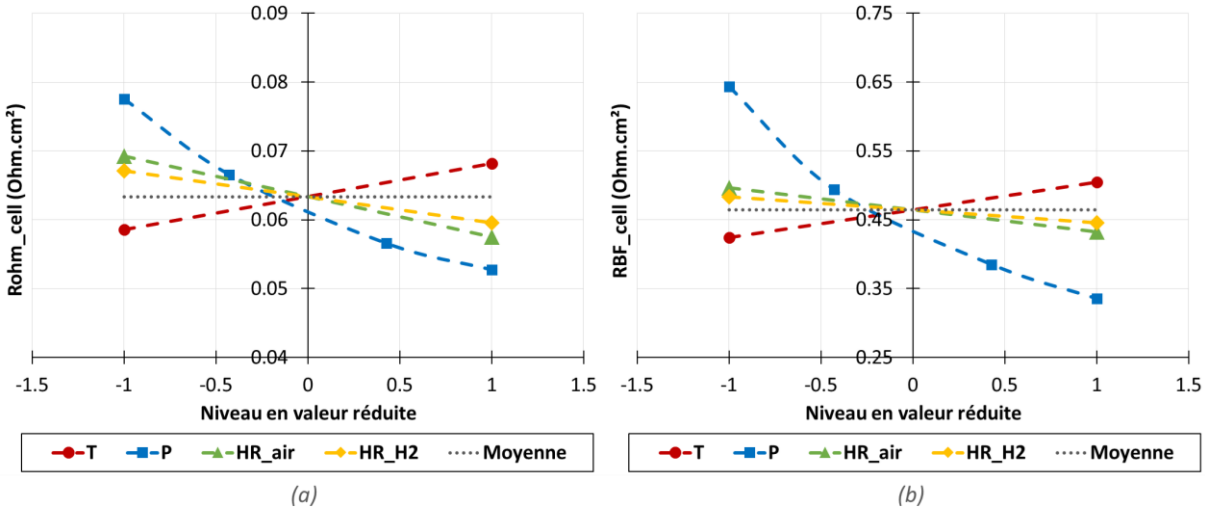


Figure I.28 - Graphes de l'effet des interactions sur la tension cellule mesurée à 0.6 A/cm²

Quelles que soient les interactions étudiées, les courbes d'un même graphe sont quasiment parallèles, excepté pour le graphe de l'interaction entre la pression et l'humidité relative de l'air pour 1.5 bara et 1.3 bara. Cela signifie qu'il n'y a à première vue que des interactions faibles entre les différents facteurs pour le point de la courbe de polarisation à 0.6 A/cm².

Les valeurs des interactions calculées à l'aide de l'équation (I.4) sont comprises (en valeur absolue) entre $2.7x10^{-4}$ et $7x10^{-3}$ V. Si l'on compare aux ordres de grandeur obtenus pour les effets, on observe que, même s'il n'y a visuellement pas d'interaction forte entre les facteurs, certaines interactions peuvent être du même ordre de grandeur que certains effets. Cela signifie qu'il n'est probablement pas judicieux de négliger les interactions entre facteurs.

La figure I.29 présente cette fois les effets des différents facteurs sur la résistance ohmique et sur la résistance basse fréquence estimée à 0.6 A/cm².



(a) *(b)*

Figure I.29 - Graphe des effets des différents facteurs sur la résistance ohmique (a) et sur la résistance basse fréquence (b) à 0.6 A/cm²

C'est la pression qui a l'impact le plus important sur la résistance ohmique estimée à 0.6 A/cm². Viennent ensuite l'humidité relative de l'air et la température dont les effets en valeur absolue sont assez proches. Enfin, c'est l'humidité relative de l'hydrogène qui a le moins d'influence sur la résistance ohmique. Concernant la résistance basse fréquence, le facteur ayant la plus forte influence est la pression, suivie ensuite de la température puis de l'humidité relative de l'air et enfin l'humidité relative de l'hydrogène. L'augmentation de la pression ou des humidités relatives a un impact positif sur la résistance ohmique et sur la résistance basse fréquence, c'est-à-dire que cela entraîne une diminution de ces paramètres. Au contraire, une augmentation de la température cause une augmentation de la résistance ohmique et de la résistance basse fréquence. Cette observation est cohérente avec ce qui avait été constaté de visu sur les courbes de polarisation et les SIE associées. On observe que l'effet de la pression sur la résistance ohmique et sur la résistance basse fréquence n'est pas non plus linéaire.

Pour avoir un ordre de grandeur, les valeurs des effets (en valeur absolue) sont comprises entre $3.2x10^{-3}$ et $1.4x10^{-2}$ Ohm.cm² pour la résistance ohmique et entre $1.5x10^{-2}$ et $1.7x10^{-1}$ Ohm.cm² pour la résistance basse fréquence.

L'annexe I.2 présente le graphe des interactions pour ces deux paramètres. Les résultats montrent que les interactions entre les différents facteurs restent faibles que ce soit pour la résistance ohmique ou pour la résistance basse fréquence.

I.4.c. Résultats du PEX Exotique

Remarque : on peut se demander quel est l'intérêt d'explorer des conditions opératoires non classiques, comme par exemple un fonctionnement à basse pression ou sans humidification de l'air. Il ne faut pas perdre de vue que, comme expliqué auparavant, le choix des conditions opératoires doit être fait au final en considérant l'ensemble du système pile à combustible (stack + auxiliaires). Cela est particulièrement vrai pour les applications transport pour lesquelles le choix et le dimensionnement des auxiliaires sont primordiaux. Pour le fonctionnement à basse pression qui nous intèresse particulièrement dans ces travaux, l'intérêt est d'abaisser la pression tout en conservant des performances élevées : en effet, cela limite le travail du compresseur d'air et favorise le rendement global du système. Il est également favorable d'un point de vue système de se passer de l'humidification si possible, afin de limiter le recours à des humidificateurs (qui peuvent être des organes complexes et coûteux selon la technologie choisie) et à des réservoirs d'eau. Le fait d'opérer à des températures élevées doit également être privilégié au niveau système afin de réduire les problèmatiques liées au refroidissement et aux organes associés. Si les performances du composant ne permettent pas de travailler dans des conditions favorables d'un point de vue système, il faut alors trouver un compromis en cherchant par exemple à jouer sur plusieurs conditions opératoires. C'est le cas par exemple quand on travaille sans humidification côté air : on choisit alors de fonctionner également à basse température pour limiter les problèmes d'assèchements.

I.4.c.i. PEX Exotique Pression

Le but du PEX Exotique Pression est de tester le stack dans une gamme de pression plus étendue que celle testée dans le PEX Benchmark. Pour cela, en plus des points déjà réalisés dans le PEX Benchmark, deux autres niveaux de pression sont testés : 1.7 bara et 0.65 bara. Comme dans le PEX Benchmark, deux niveaux de température, à savoir 65°C et 80°C, sont testés. Pour ne pas multiplier le nombre de points à réaliser, l'humidité relative de l'air est fixée à 30 % et l'humidité relative de l'hydrogène est fixée à 50 % (ce choix étant fixé par le partenaire industriel).

La figure I.30 montre les courbes de polarisation obtenues pour les différents niveaux de pression à la température de 65°C. La figure I.31 présente l'évolution de la résistance ohmique et de la résistance basse fréquence en fonction de la densité de courant pour les courbes de polarisation sélectionnées.

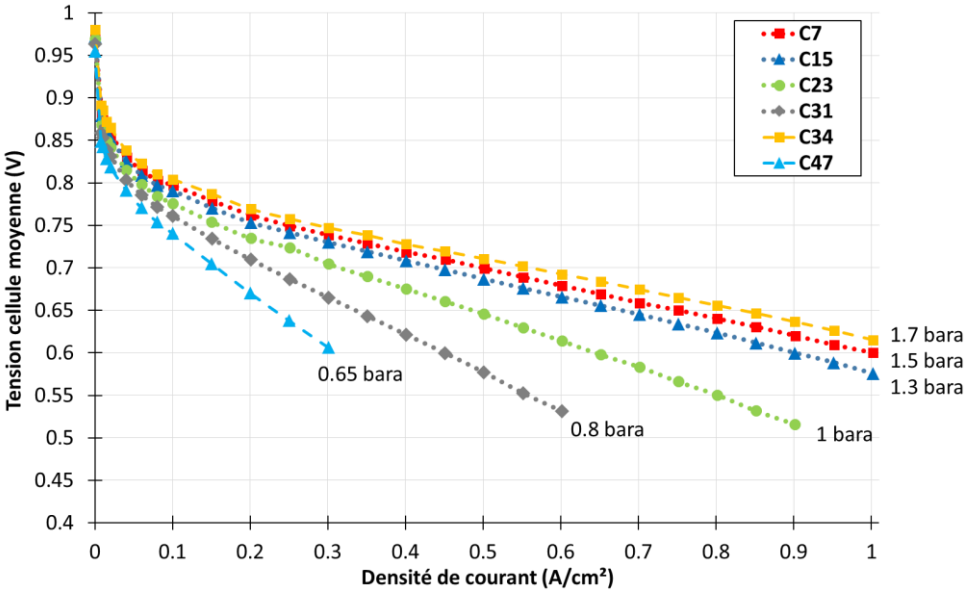
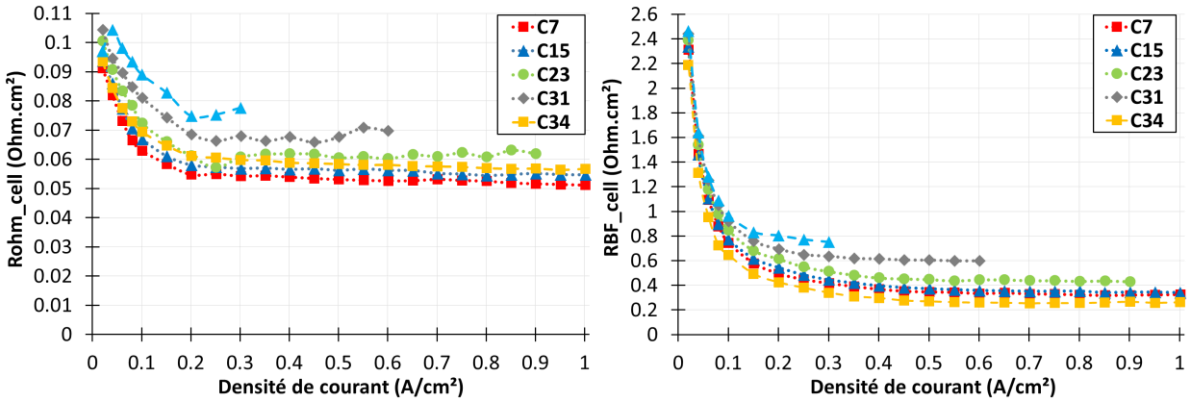


Figure I.30 - Courbes de polarisation 7, 15, 23, 31 (PEX Benchmark) et 34 et 47 (PEX Exotique Pression) réalisées à différentes pressions pour T = 65°C, HR_{air} = 30 %, HR_{H2} = 50 %



(a) *(b)*

Figure I.31 - Evolution de la résistance ohmique et de la résistance basse fréquence en fonction de la densité de courant pour les courbes 7, 15, 23 et 31 (PEX Benchmark) et 34 et 47 (PEX Exotique Pression)

On constate qu'à une densité de courant donnée, plus la pression est élevée, plus la tension cellule moyenne mesurée est élevée. Les résultats présentés ici confirment encore une fois l'évolution non linéaire de la tension cellule moyenne mesurée en fonction de la pression. En effet, on peut voir qu'il y a un gain de performances relativement faible entre 1.5 et 1.7 bara et qu'il en est de même entre 1.3 et 1.5 bara. Au contraire, le fonctionnement à des pressions inférieures ou égales à 1 bara entraîne une chute importante de la tension cellule moyenne mesurée.

Il est important de noter que les courbes présentées ici ont été réalisées entre les journées 3 (courbe C7) et 18 (courbe C47). On a vu que, s'il y avait peu d'évolution de la tension cellule au cours du temps lors du suivi des courbes de référence, il y a quand même une augmentation non négligeable de la résistance ohmique et de la résistance basse fréquence lors de la campagne complète. Il faut donc être vigilant lors de la comparaison des résistances ohmiques ou des résistances basse fréquence entre le PEX Benchmark et le PEX Exotique. Ainsi, entre les journées 3 et 18, à 1 A/cm², on a observé sur les courbes de polarisation de référence une diminution de la tension cellule de - 1.3 % et une augmentation de la résistance ohmique et de la résistance basse fréquence respectivement de + 11 %

et de + 12 %. Cela explique certainement pourquoi la résistance ohmique estimée à 1.7 bara est plus élevée que celle estimée à 1.5 bara : à 1 A/cm², la résistance ohmique estimée à 1.7 bara est supérieure d'environ 15 % à celle estimée à 1.5 bara. L'augmentation de la résistance ohmique constatée entre les courbes à 1.5 et 1.7 bara et, dans une moindre mesure, celle entre les courbes à 0.8 et 0.65 bara sont donc à relativiser car elles traduisent probablement également du vieillissement du composant au cours de la campagne. L'augmentation de la pression de fonctionnement entraîne une diminution de la résistance basse fréquence. Même si ce comportement est bien celui qui était attendu, les écarts entre les résistances basse fréquence entre les points du PEX Benchmark (0.8 à 1.5 bara) et les points du PEX Exotique Pression (0.65 et 1.7 bara) présentés ici sont à relativiser.

Afin de s'affranchir au mieux de l'incertitude liée à l'évolution de la résistance ohmique due au vieillissement, on compare cette fois sur la figure I.32 les courbes « $U_{cell} + R_{ohm}*j$ » pour les différents niveaux de pression. On entend par là les courbes de polarisation auxquelles on a ajouté la chute de tension assimilée à une variation de la résistance ohmique, en considérant que cette chute de tension est linéaire en fonction de la densité de courant.

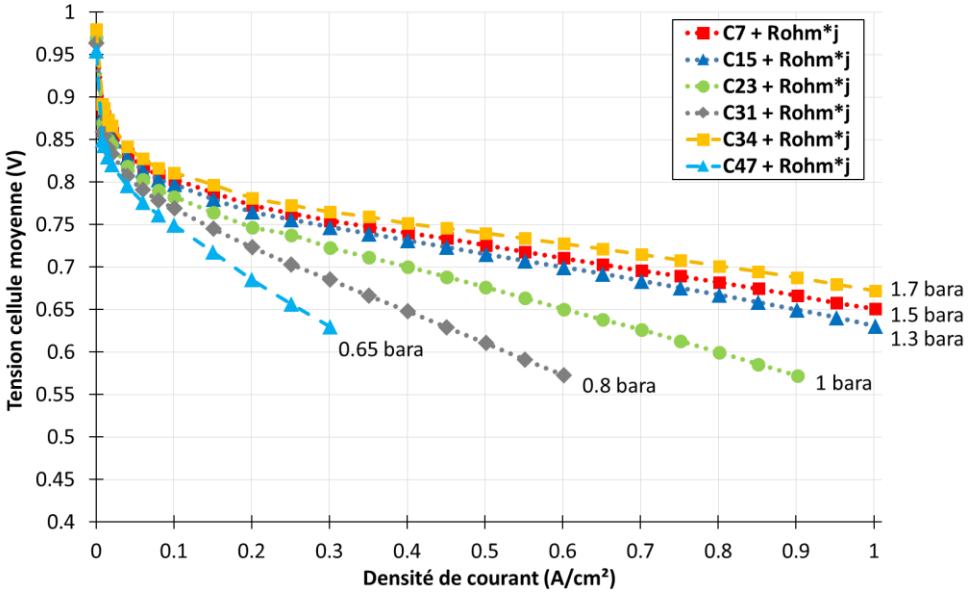


Figure I.32 - Courbes « $U_{cell} + R_{ohm}*j$ » correspondant aux courbes de polarisation à différentes pressions pour T = 65°C, HR_{air} = 30 %, HR_{H2} = 50 %

On constate que lorsqu'on ajoute les pertes ohmiques aux courbes de polarisation, l'ordre dans lequel se placent les courbes en fonction de la pression n'est pas modifié. Les écarts de performances entre les courbes à 1.5 et 1.7 bara et entre 0.8 et 0.65 bara restent du même ordre de grandeur que celui constaté précédemment sur la figure I.30. Cela signifie que ces écarts ne peuvent être expliqués par l'évolution de résistance ohmique constatée.

I.4.c.ii. PEX Exotique Stœchiométrie Air

Dans le PEX Exotique Stœchiométrie Air, on cherche à savoir quel serait l'impact d'une augmentation de la stœchiométrie de l'air. Les niveaux testés pour la stœchiométrie côté air sont 2.5 et 3, en plus du niveau à 2 testé dans le PEX Benchmark. La pression est fixée dans ce PEX à 1.3 bara,

les humidités relatives de l'air et de l'hydrogène sont égales respectivement à 30 % et à 50 %. La température est fixée quant à elle à 65°C ou 80°C.

La figure I.33 montre les courbes de polarisation 15 (PEX Benchmark) et 36 et 38 (PEX Exotique Stœchiométrie air) réalisées à différentes stœchiométries de l'air pour 65°C. La figure I.34 présente l'évolution de la résistance ohmique et de la résistance à 1 Hz pour ces courbes de polarisation.

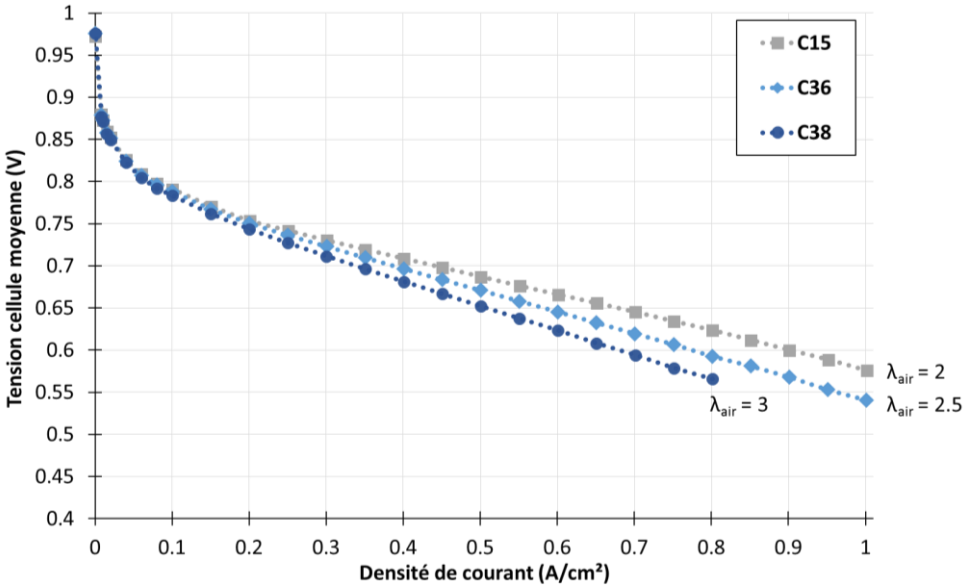


Figure I.33 - Courbes de polarisation 15 (PEX Benchmark) et 36 et 38 (PEX Exotique Stœchiométrie air) réalisées à différentes stœchiométries de l'air pour T = 65°C, P = 1.3 bara, HR_{air} = 30 %, HR_{H2} = 50 %

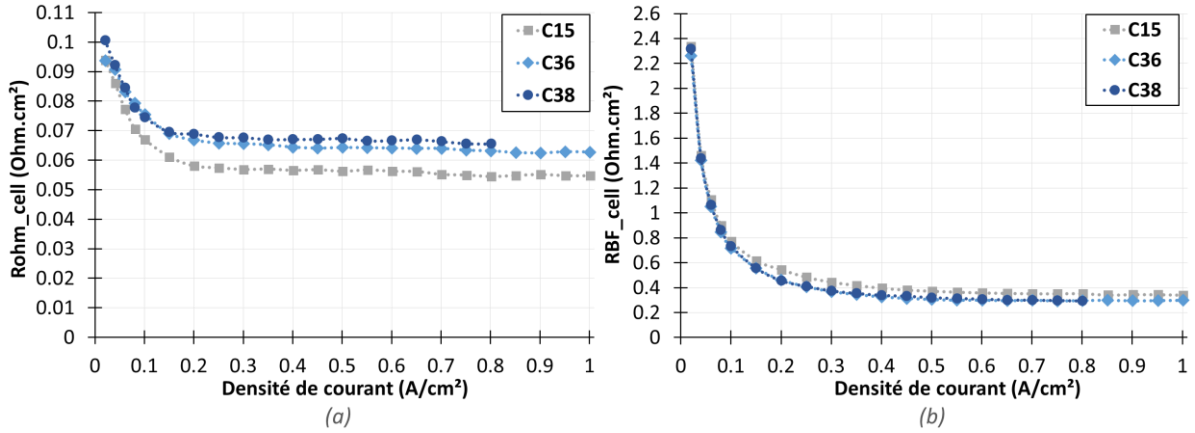


Figure I.34 - Evolution de la résistance ohmique (à gauche) et de la résistance basse fréquence en fonction de la densité de courant pour les courbes 15 (PEX Benchmark) et 36 et 38 (PEX Exotique Stœchiométrie air)

On observe que l'augmentation de la stœchiométrie côté air entraîne une diminution des performances : la diminution des performances par rapport au cas où λ_{air} = 2 est de - 6.1 % à 1 A/cm² pour λ_{air} = 2.5 et de - 9.3 % à 0.8 A/cm² pour λ_{air} = 3. Ce résultat n'est pas classique mais traduit la sensibilité particulière du jeu d'AME testé dans ce PEX vis-à-vis de conditions plus asséchantes.

L'augmentation de la résistance ohmique estimée à λ_{air} = 2.5 et λ_{air} = 3 par rapport au cas à λ_{air} = 2 est notable. La résistance ohmique estimée à λ_{air} = 2 est inférieure de 20 % environ par rapport à celle estimée à λ_{air} = 3 à 0.8 A/cm². La résistance ohmique pour λ_{air} = 3 est légèrement plus élevée que pour λ_{air} = 2.5. Cela signifie que l'état hydrique de la membrane n'est pas similaire suivant

la stœchiométrie : aux stœchiométries air de 2.5 et 3, l'hydratation de la membrane est moins bonne que pour une stœchiométrie air égale à 2.

La résistance basse fréquence obtenue pour λ_{air} = 2 est légèrement plus élevée que celle estimée pour les autres valeurs de stœchiométrie air. Cela peut s'expliquer par le fait qu'une stœchiométrie moins élevée, notamment à la cathode où a lieu la production d'eau, ne favorise pas l'évacuation de l'eau à l'extérieur de la pile à combustible et peut donc compliquer la diffusion des gaz. Néanmoins, cela ne se traduit pas en moins bonnes performances si l'on compare les courbes de polarisation réalisées aux différentes stœchiométries air car les performances sont plus élevées aux densités de courant élevées pour le cas à λ_{air} = 2.

La figure I.35 présente les courbes « U_{cell} + R_{ohm}*j » correspondantes. On peut voir que les différences entre les résistances ohmiques estimées pour les trois niveaux de stœchiométrie air ne permettent pas d'expliquer les différences constatées sur les courbes de polarisation.

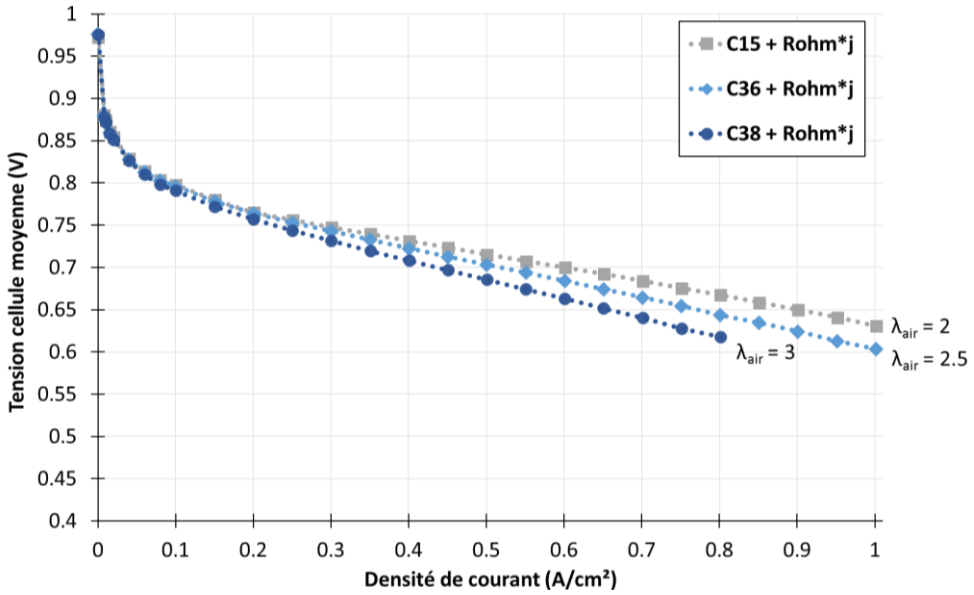


*Figure I.35 - Courbes « U_{cell} + R_{ohm}*j » correspondant aux courbes de polarisation à différentes stœchiométries air pour T = 65°C, P = 1.3 bara, HR_{air} = 30 %, HR_{H2} = 50 %*

Les phénomènes responsables d'une chute de tension plus importante aux stœchiométries élevées ne sont donc pas discernables sur les spectres d'impédance réalisés. Il est donc compliqué de conclure quant à la réelle cause de la diminution de performances aux stœchiométries élevées. Une piste d'explication pourrait cependant être que les plus fortes stœchiométries d'air favorisent l'assèchement de l'ionomère présent dans les couches actives. Il aurait été intéressant de chercher à trouver à quelle valeur se situait l'optimum de stœchiométrie air, car peut-être qu'une stœchiométrie air égale à 2 n'est pas le cas le plus favorable.

I.4.c.iii. PEX Exotique Pression-Stœchiométrie Air

Dans le PEX Exotique Pression-Stœchiométrie Air, on cherche à savoir si les performances du stack pourraient être améliorées en basse pression en travaillant à une stœchiométrie air élevée. Les niveaux testés pour la stœchiométrie côté air sont 3 et 3.5. La pression varie elle entre 3 niveaux :

0.7 bara, 0.65 bara et 0.6 bara. L'humidité relative de l'air est égale à 30 % et l'humidité relative de l'hydrogène est égale à 50 %. La température est fixée quant à elle à 65°C ou 80°C. La figure I.36 montre les courbes de polarisation du PEX Exotique Stœchiométrie air réalisées à différentes stœchiométries de l'air pour T = 65°C. La figure I.37 présente l'évolution de la résistance ohmique et de la résistance basse fréquence pour ces courbes de polarisation.

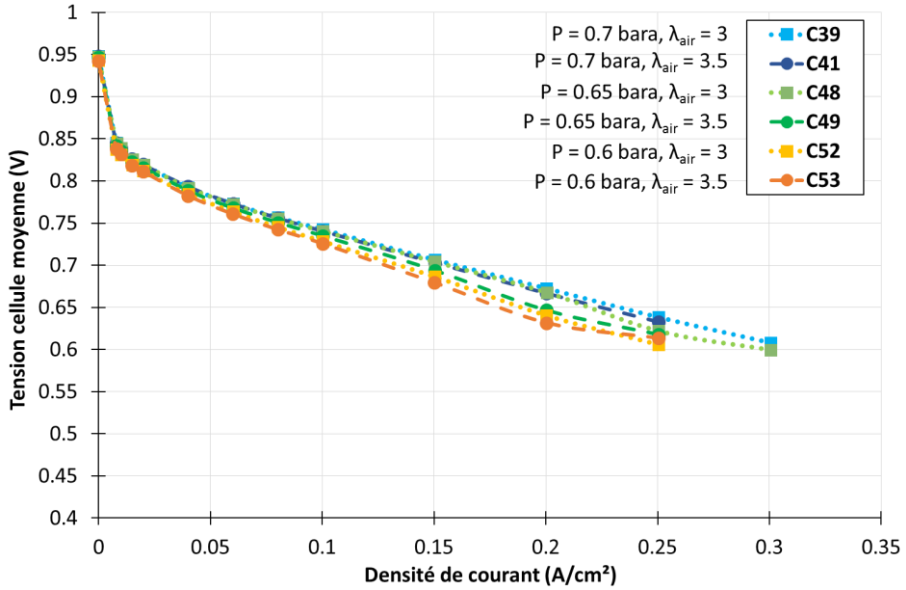
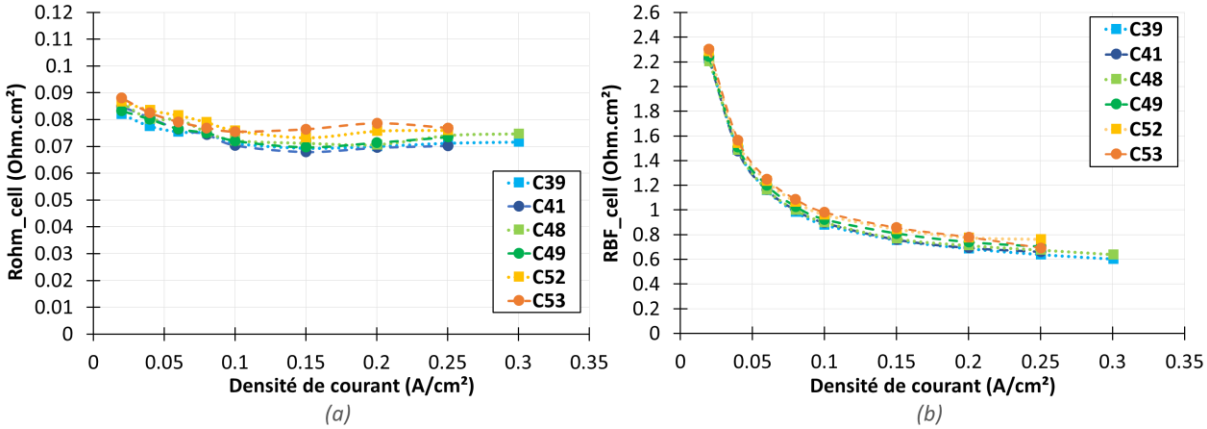


Figure I.36 - Courbes de polarisation du PEX Exotique Pression-Stœchiométrie air réalisées à différentes stœchiométries de l'air pour T = 65°C, HR_{air} = 30 %, HR_{H2} = 50 %



(a) *(b)*

Figure I.37 - Evolution de la résistance ohmique (à gauche) et de la résistance basse fréquence en fonction de la densité de courant pour les courbes 39, 41, 48, 49, 52 et 53 du PEX Exotique Pression-Stœchiométrie Air

Remarque : pour plus de lisibilité, un zoom sur les densités de courant entre 0 et 0.35 A a été effectué sur les figures I.36 et I.37.

On a pu constater dans le PEX précédent, à savoir le PEX Exotique Stœchiométrie Air, que les stœchiométries d'air élevées ne permettaient pas d'améliorer les performances du stack. Cette conclusion est également valable pour les points à basse pression testés dans le PEX Exotique Pression-Stœchiométrie Air. Les résultats montrent que les performances sont améliorées lorsque la pression augmente. Cependant, les performances du stack à basse pression sont faibles, et l'exploration des densités de courant reste limitée même lorsque la stœchiométrie air est plus élevée. On observe, sur les mesures de tension et de résistance ohmique, que certains points paraissent instables. Les

résistances ohmiques les plus élevées sont obtenues pour les points à 0.6 bara. Ce sont également les points qui présentent la résistance basse fréquence la plus élevée.

En augmentant la stœchiométrie air aux basses pressions, on souhaitait compenser la diminution de la concentration de gaz liée à la diminution de la pression partielle d'oxygène. Néanmoins, les résultats du PEX Benchmark laissaient penser qu'il pouvait y avoir un assèchement d'une partie de la couche active lors du fonctionnement à basse pression. Si cette hypothèse est vraie, il est normal que les stœchiométries air plus élevées favorisent d'autant plus cet assèchement et n'améliorent pas les performances.

I.4.c.iv. PEX Exotique Pression-Température

Le but de ce PEX est de tester des points à basse température et à basse pression lorsqu'on n'humidifie pas l'air. L'idée ici est de voir si le fait de fonctionner à basse pression permettrait également de travailler à plus basse température. Pour éviter tout problème potentiel d'accumulation d'eau au sein du stack (du fait de la température plus basse), on n'humidifie pas l'air. La température varie donc entre 3 niveaux : 40°C, 45°C et 50°C. La pression est fixée à 1 bara ou 0.8 bara. Il n'y a pas d'humidification de l'air mais l'humidité relative de l'hydrogène est égale à 30 % ou 50 %.

La figure I.38 montre les courbes de polarisation du PEX Exotique Pression-Température pour une humidité relative d'hydrogène de 50 %. La figure I.39 présente l'évolution de la résistance ohmique et de la résistance basse fréquence pour l'ensemble de ces courbes de polarisation. On illustre également sur ces courbes les résultats de certains points du PEX Benchmark qui se rapprochent le plus des conditions opératoires de ce PEX Exotique : il s'agit des points réalisés à 65°C et 80°C pour les niveaux de pression 1 bara et 0.8 bara avec la combinaison de HR_{air}/HR_{H2} de 30%/50% (c'est-à-dire les courbes 19, 23, 27 et 31). Cela doit servir à comparer les résultats du PEX Exotique avec des conditions opératoires plus classiques (pour la température) même si le niveau d'humidité relative de l'air n'est pas le même.

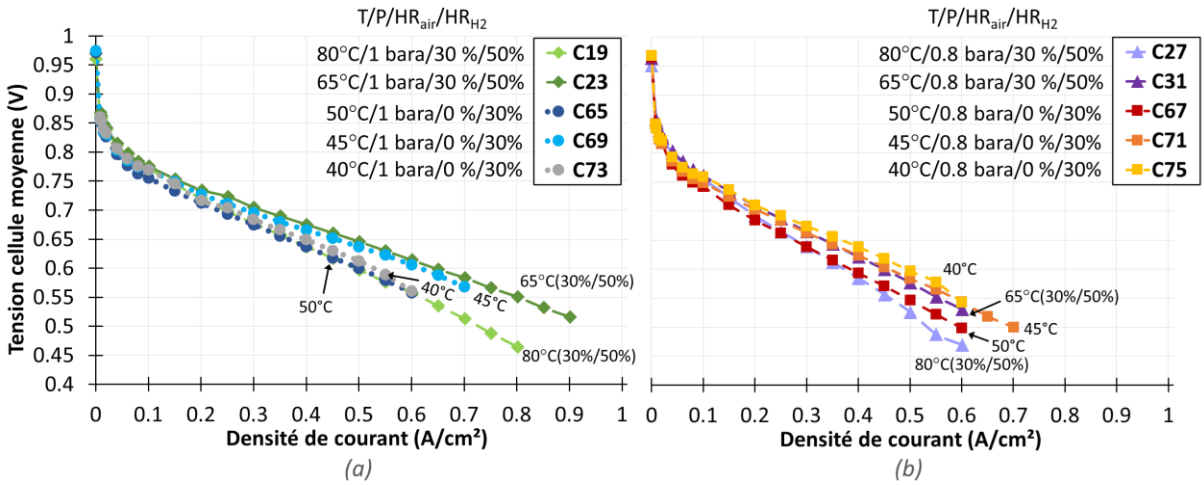


Figure I.38 – Exemple de courbes de polarisation du PEX Exotique Pression-Température et du PEX Benchmark réalisées à différentes températures

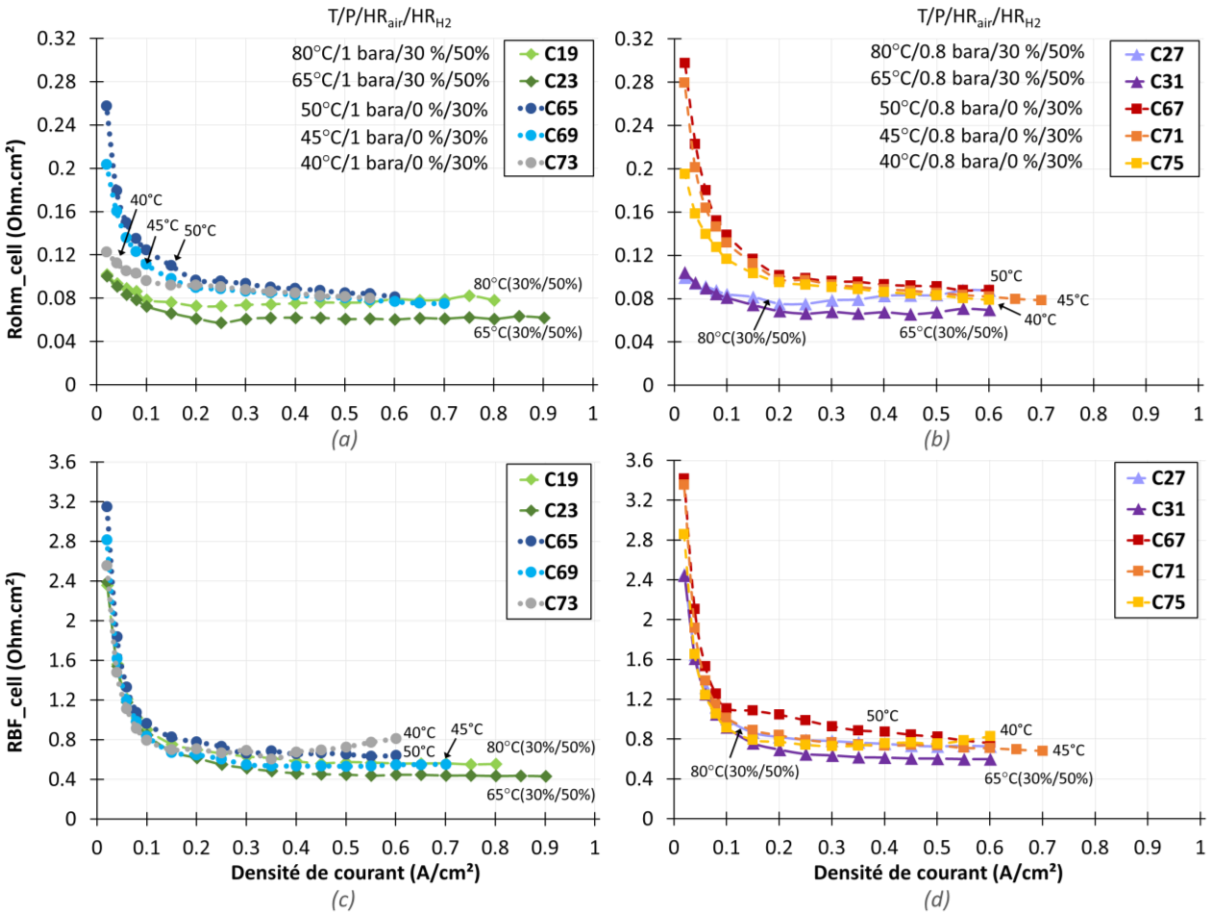


Figure I.39 - Evolution de la résistance ohmique - (a) et (b) - et de la résistance basse fréquence - (c) et (d) - en fonction de la densité de courant pour les courbes 65, 67, 69, 71, 73 et 75 du PEX Exotique Pression-Stœchiométrie Air et pour les courbes 19, 23, 27 et 31 du PEX Benchmark

Pour les courbes de polarisation du PEX Exotique Pression-Température réalisées à 1 bara, les meilleures performances sont obtenues à 45°C alors que les performances les moins élevées sont obtenues à 50°C. Pour les courbes réalisées à 0.8 bara, plus la température est basse et plus les performances sont élevées. Contrairement à ce à quoi l'on pouvait s'attendre, la diminution de la température semble avoir un impact favorable sur les performances. On peut cependant voir qu'un coude de diffusion semble malgré tout apparaître sur les deux courbes à 40°C, ce qui laisserait penser à un engorgement du stack à cette température. Une température à 45°C pourrait donc constituer un compromis entre performances et stabilité.

Lorsqu'on s'intéresse également aux courbes de polarisation du PEX Benchmark présentées en figure I.38, on s'attend à ce que le fait de travailler à une température élevée (65 ou 80°C) et en humidifiant l'air (HR_{air} = 30 %) entraîne des performances plus élevées en comparaison des courbes de du PEX Exotique Pression-Température. Or on se rend compte que les courbes obtenues à 40, 45 ou 50°C sans humidifier l'air ne sont pas si éloignées des courbes obtenues à 65 ou 80°C avec de l'air humidifié, et sont mêmes meilleures dans certain cas. A basse densité de courant (< 0.1 A/cm²), la tension cellule mesurée est légèrement meilleure à 65 et 80°C avec de l'air humidifié, ce qui peut s'expliquer par le fait qu'une température élevée favorise la cinétique des réactions et réduit donc les pertes d'activation (qui sont très largement prédominantes à basse densité de courant par rapport aux autres pertes). Les conclusions sont moins tranchées au-delà de 0.1 A/cm². On peut cependant observer que plus la pression est basse, plus l'augmentation de température sera néfaste aux

performances. Ainsi, à 1 bara, les performances les plus élevées sont obtenues à 65°C (air humidifié) alors qu'à 0.8 bara, les performances les plus élevées sont obtenues à 40°C (air non humidifié). L'optimum de performances (d'un point de vue de la tension cellule) ne situe donc probablement pas à 65°C pour les basses pressions. On retrouve une conclusion similaire dans la référence [Ch.I-8], dans laquelle Werner et al. déconseillent de travailler à des températures supérieures à 55°C pour les pressions inférieures à 0.9 bara, car ils pensent que cela risque de déshydrater la membrane.

Pour les points du PEX Exotique Pression-Température (température entre 40, 45 et 50°C), on constate que plus la température est faible, plus la résistance ohmique est élevée. Cela est d'autant plus vrai que l'on se rapproche des faibles densités de courant. Par ailleurs, on constate une forte augmentation de la résistance ohmique pour les densités de courant inférieures à 0.2 A/cm², signe que l'on assèche fortement la membrane. Cela est dû aux fortes stœchiométries imposées dans cette zone de fonctionnement. Si l'on compare maintenant ces résultats à ceux du PEX Benchmark, on constate que l'augmentation de la résistance ohmique en dessous de 0.2 A/cm² est beaucoup moins forte pour les points du PEX Benchmark obtenus à 65°C et 80°C avec de l'air humidifié. La résistance ohmique estimée pour ces points à 65°C et 80°C (air humidifié) est de façon générale plus faible qu'à 40, 45 ou 50°C (air non humidifié) même si cela a tendance à se rééquilibrer aux densités de courant les plus élevées. On peut voir par exemple que les résistances ohmiques estimées à 80°C (air humidifié) sont proches de celles obtenues à 40, 45 ou 50°C (air non humidifié) au-delà de 0.5 A/cm². Dans tous les cas, à une densité de courant donnée, la résistance ohmique la plus faible est celle estimée à 65°C (air humidifié).

Pour les points du PEX Exotique Pression-Température (température entre 40, 45 et 50°C), la résistance basse fréquence estimée pour 50°C est plus élevée que celle estimée à 40°C pour l'ensemble des densités de courant, ce qui n'est pas un résultat attendu du fait qu'une température plus élevée devrait favoriser l'évacuation de l'eau et donc la diffusion des gaz. Pour les points réalisés à 40°C, on observe une tendance d'évolution différente, visible notamment à 1 bara : la résistance basse fréquence tend à augmenter aux densités de courant les plus élevées, si bien qu'elle est alors plus élevée que la résistance basse fréquence estimée à 45°C voir même à 50°C. Cela pourrait être le signe d'un début d'engorgement du stack à 40°C dû à la faible température de fonctionnement. Si l'on compare maintenant ces résultats à ceux du PEX Benchmark, on observe que la résistance la plus faible sur l'ensemble des points présentés est celle obtenue à 65°C (air humidifié). A 80°C, la résistance basse fréquence estimée s'approche de celle estimée pour le point à 45°C (air non humidifié).

I.4.c.v. Points additionnels

Des points additionnels ont été réalisés à la fin de la campagne PEX sur le stack 4P, c'est-à-dire après l'ensemble des PEX Exotiques. Quelques-uns des résultats issus de ces points additionnels sont présentés dans l'annexe I.3. Ces points sont principalement de trois sortes :

- Points milieux de chacun des PEX : ils doivent servir à valider la modélisation présentée dans le chapitre II.
- Points déjà testés et réalisés à nouveau : le but est de voir si l'ordre dans lequel sont réalisés les points sur une journée de PEX a une influence sur les résultats.
- Points à d'autres pressions (0.7, 0.9 et 1.1 bara) pour mieux cerner la tendance d'évolution des différents paramètres en fonction de la pression.

I.5. Eléments de comparaison entre les différentes campagnes PEX réalisées

L'objectif visé lors de la définition des essais PEX était de tester différents types d'AME dans des conditions opératoires choisies et de comparer ensuite ces jeux d'AME les uns par rapport aux autres en fonction des résultats des PEX. Malheureusement, lors des trois premières campagnes PEX, c'est-à-dire lors des campagnes PEX sur les stacks 1P, 2P et 3P, une erreur s'est glissée dans le logiciel de gestion du banc : la relation donnant la masse d'eau à injecter et la consigne de HR a été mal définie. Les niveaux d'HR réellement imposés pour ces trois premières campagnes PEX n'ont pas été ceux qui été souhaités au départ. Pour une consigne de HR fixée à 50 %, le niveau réel d'HR est alors situé autour de 26 % avec une variation de l'ordre de ± 25 % : les niveaux sont ainsi compris entre 31 % et 20 %. Pour une consigne de HR fixée à 30 %, le niveau réel d'HR est autour de 16 %, avec une variation de l'ordre de ± 25 % : les niveaux sont ainsi compris entre 19 % et 12 %.

La base de données générée lors des différentes campagnes PEX est considérable et on ne pourra exposer l'ensemble des résultats obtenus. On se concentrera donc dans cette partie sur quelques-uns des résultats qui semblent les plus intéressants.

I.5.a. Comparaison entre le PEX sur le stack 4P et le PEX sur le stack 3P (jeu d'AME n°3)

Il s'agit dans cette partie de comparer les résultats des PEX sur le stack 4P précédemment présentés et les résultats du PEX sur le stack 3P. Ces deux stacks sont composés d'un jeu d'AME identique, et plus précisément du jeu d'AME n°3 (identique notamment à celui testé dans les essais de vieillissement présentés dans le chapitre III).

I.5.a.i. Comparaison de performances entre les deux stacks à conditions opératoires données

La comparaison est rendue plus compliquée par le fait que les niveaux de HR testés ne sont pas identiques entre le PEX sur le stack 3P et le PEX sur le stack 4P comme explicité juste avant. Néanmoins, il existe deux jeux de conditions opératoires très proches qui ont été testés lors de ces deux campagnes : il s'agit des points à T = 65°C et à T = 80°C lorsqu'on a P = 1.5 bara, $HR_{air} = HR_{H2} \approx 30$ %. Les figures I.40 et I.41 montrent une comparaison des courbes de polarisation ainsi que des résistances ohmiques et basse fréquence obtenues dans ces conditions opératoires pour les stacks 3P et 4P.

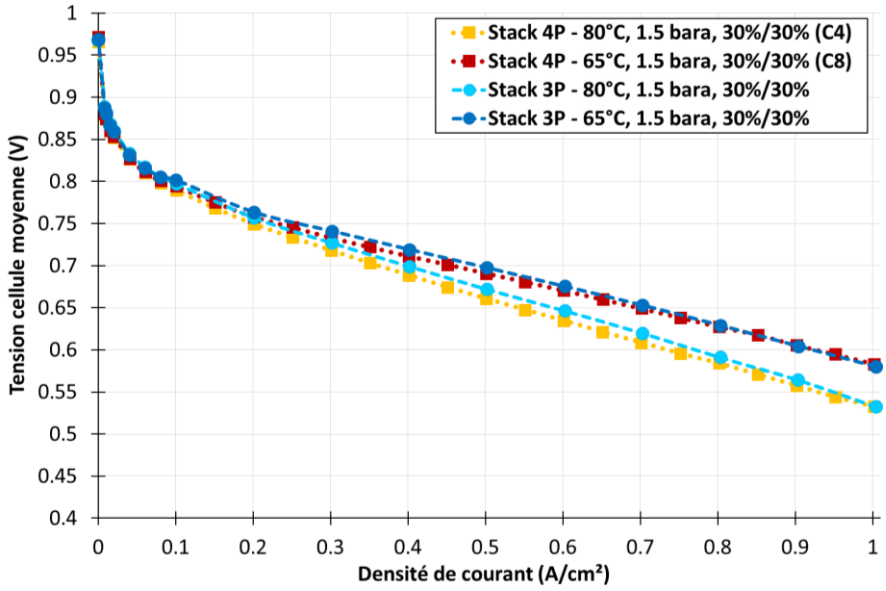


Figure I.40 - Comparaison de courbes de polarisation obtenues pour les campagnes PEX sur stack 3P et sur stack 4P

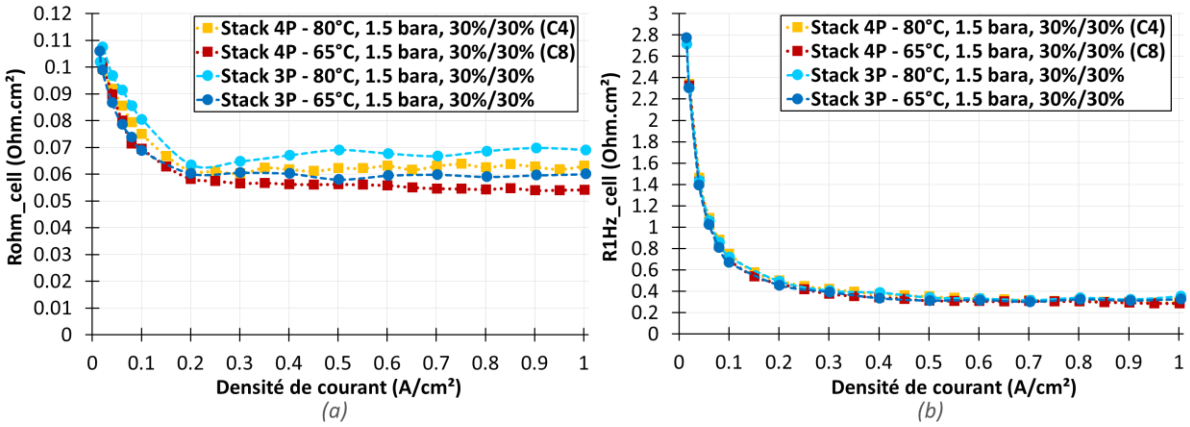


Figure I.41 - Comparaison des résistances ohmiques et des résistances à 1Hz estimées pour les campagnes PEX sur stack 3P et sur stack 4P

On remarque que les courbes obtenues lors des campagnes PEX sont proches entre le stack 3P et le stack 4P lorsque les conditions opératoires imposées sont les mêmes. Pour le jeu de condition opératoire T = 65°C, P = 1.5 bara, $HR_{air} = HR_{H2} \approx 30$ %, la courbe de polarisation obtenue pour le stack 3P est légèrement au-dessus de celle obtenue pour le stack 4P, excepté pour les densités de courant les plus élevées (> 0.7 A/cm²) où les deux courbes sont quasiment superposées. L'écart entre les courbes pour le stack 3P et le stack 4P est plus important pour les conditions opératoires T = 80°C, P = 1.5 bara, $HR_{air} = HR_{H2} \approx 30$ %. A 0.5 A/cm², l'écart entre la tension cellule mesurée pour le stack 3P par rapport à celle mesurée pour le stack 4P est d'environ 11 mV à 80°C (soit + 1.7 %) et d'environ 7 mV à 65°C (soit + 0.95 %). Les résultats montrent que la résistance ohmique est légèrement plus élevée pour le stack 3P, notamment aux densités de courant moyennes et élevées. La résistance basse fréquence estimée varie peu entre les deux stacks.

L'écart entre les courbes de polarisation obtenues sur le stack 3P et le stack 4P pourrait être expliqué par la variation de R_{ohm} observée entre les stacks 3P et 4P. La figure I.42, qui présente les courbes « $U_{cell} + R_{ohm}*j$ », permet d'affirmer que l'écart de résistance ohmique entre les stacks ne permet pas d'expliquer la différence observée sur les courbes de polarisation.

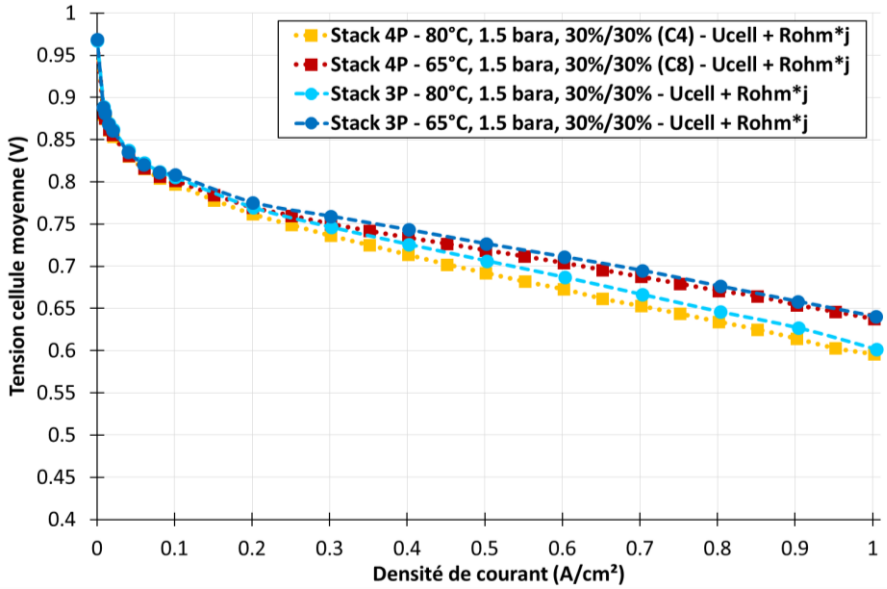


*Figure I.42 - Comparaison de courbes « U_{cell} +R_{ohm}*j » obtenues pour les campagnes PEX sur stack 3P et sur stack 4P*

L'hypothèse la plus probable pour expliquer l'écart de performances entre les deux stacks est certainement une différence de performances des stacks en début de vie, ce qui a déjà pu être constaté sur des stacks pourtant composés des mêmes AME. Cette différence pourrait être due à un rodage non identique entre les deux stacks. Ces hypothèses ne sont cependant pas vérifiables puisque, involontairement, les caractérisations réalisées à la réception du stack en début de vie n'ont pas été effectuées dans des conditions opératoires similaires. De plus, le rodage est effectué chez le partenaire industriel SAFRAN avant réception des stacks.

On peut cependant considérer que l'écart de performance constaté entre les deux stacks dans des mêmes conditions opératoires reste faible. Cela confirme donc le caractère reproductible des essais sur un même jeu d'AME mais également la cohérence des résultats de caractérisation obtenus lors des deux campagnes PEX. Ainsi, la campagne réalisée sur le stack 3P peut être considérée comme une « extension » de la campagne sur le stack 4P : en effet, en considérant les deux campagnes, on dispose d'une base de données du comportement et des performances du jeu d'AME n°3 dans un domaine opératoire d'humidité relative plus large que celui initialement prévu.

I.5.a.ii. Observations et conclusions de la campagne sur le stack 3P

On ne se concentrera ici que sur quelques points clé des résultats de la campagne PEX sur le stack 3P.

Les courbes de polarisation obtenues lors de la campagne sur le stack 3P à différentes pressions et à T = 65°C, HR_{air} ≈ 16 %, HR_{H2} ≈ 26 % sont montrées sur la figure I.43. On présente également la courbe de polarisation obtenue pour le stack 4P dans les conditions opératoires nominales, à savoir T = 65°C, P = 1.5 bara, HR_{air} = HR_{H2} = 50 %.

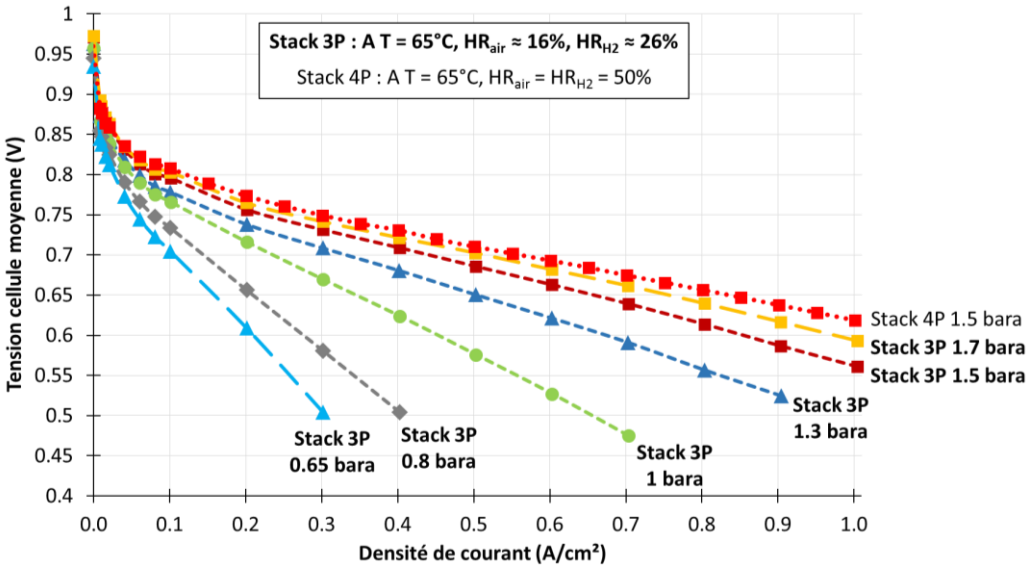


Figure I.43 - Courbes de polarisation réalisées à différentes pressions pour T = 65°C, HR_{air} ≈ 16 % et HR_{H2} ≈ 26 % lors de la campagne sur le stack 3P

Comme on s'y attendait, de manière générale, les performances obtenues sur le stack 3P à plus basse humidité relative sont plus faibles que celles obtenues dans la campagne sur le stack 4P où les humidités relatives imposées étaient plus importantes (30 % ou 50 %).

On peut cependant constater que le fait de travailler à des humidités relatives plus faibles ne modifie pas les conclusions quant au comportement du stack vis-à-vis de la pression de fonctionnement : plus la pression est élevée, plus la tension cellule moyenne mesurée est élevée. De plus, on remarque encore une fois que la dépendance de la tension cellule moyenne à la pression n'est pas une fonction linéaire.

La figure I.44 présente les courbes de polarisation obtenues à différentes températures et pressions pour la campagne sur le stack 3P pour $HR_{air} = HR_{H2}$ ≈ 26 %.

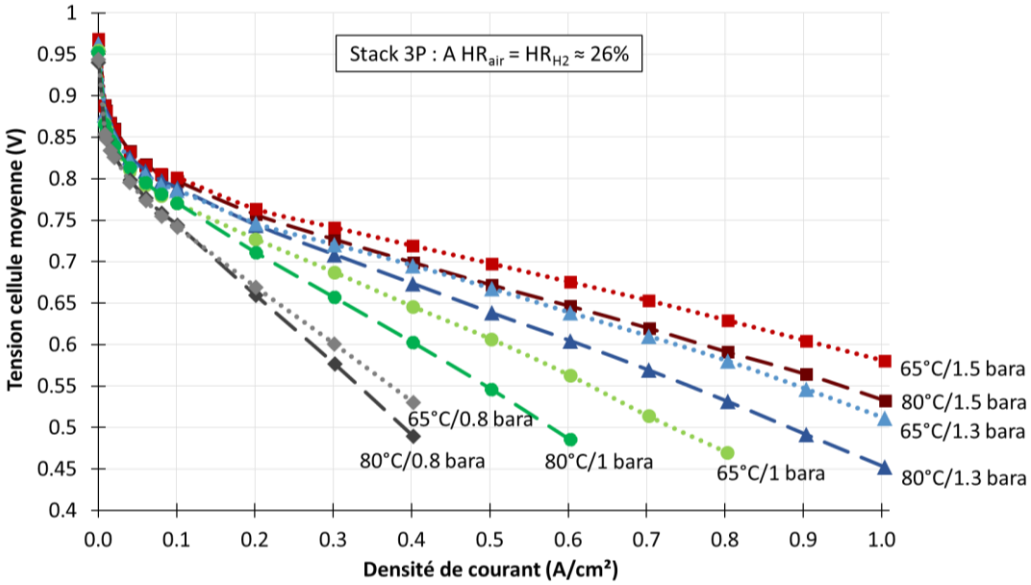


Figure I.44 - Courbes de polarisation réalisées à différentes pressions pour $HR_{air} = HR_{H2}$ ≈ 26 % lors de la campagne sur le stack 3P

On observe que là encore les conclusions sont les mêmes (par rapport aux conclusions de la campagne sur le stack 4P) quant à l'influence de la température sur les performances : quel que soit le niveau de pression, la tension cellule moyenne la plus élevée est obtenue pour la température la plus faible T = 65°C.

Plus généralement, l'analyse de la campagne PEX sur le stack 3P n'a montré aucune incohérence par rapport aux conclusions tirées de la campagne PEX sur le stack 4P composé des mêmes AME.

I.5.b. Comparaison entre les PEX sur les stacks 1P, 2P et 3P

Les premières campagnes PEX réalisées sur les stacks 1P et 2P ne peuvent être comparées directement à la campagne sur le stack 4P mais peuvent par contre être comparées à la campagne sur le stack 3P. Les stacks 1P, 2P et 3P sont composés de trois jeux d'AME différents mais ont été testés dans les mêmes conditions opératoires (avec le même problème sur les niveaux d'humidités relatives imposés).

La figure I.45 donne les courbes de polarisation obtenues lors des campagnes sur les stacks 1P, 2P et 3P à différentes pressions et pour T = 65°C, $HR_{air} = HR_{H2} \approx 26$ %.

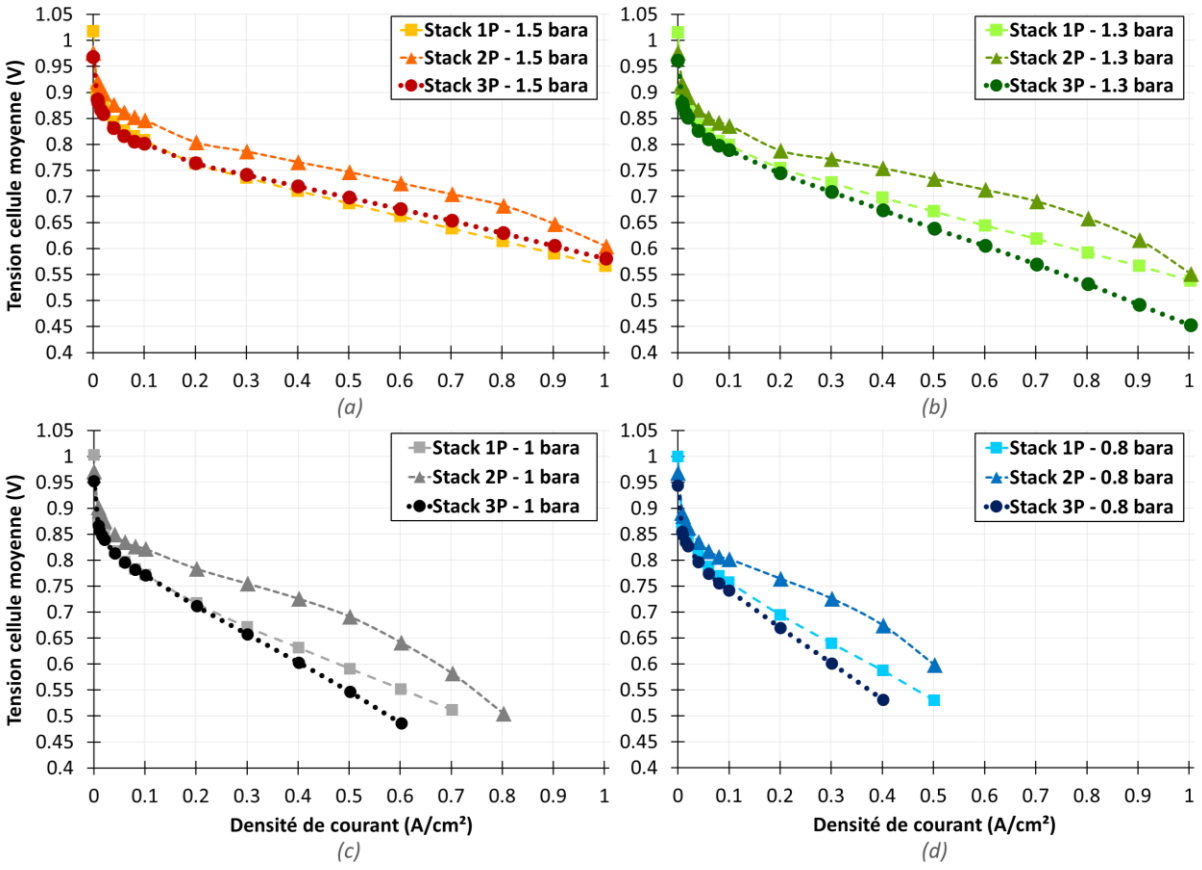


Figure I.45 - Comparaison des courbes de polarisation obtenues à différentes pressions pour les campagnes PEX sur les stacks 1P, 2P et 3P pour T = 65°C, $HR_{air} = HR_{H2} \approx 26$ %

L'allure des courbes de polarisation du stack 2P se démarque de celle des stacks 1P et 3P. En effet, les courbes obtenues pour le stack 2P laissent apparaître un coude de diffusion très net aux densités de courant les plus élevées, ce qui n'est pas le cas des deux autres stacks. Le stack 2P présente également des performances plus élevées quel que soit le niveau de pression considéré. L'allure des courbes de polarisation des stack 1P et 3P sont plutôt semblables même si la tension cellule moyenne mesurée n'est pas identique, surtout pour les densités de courant les plus élevées. De façon générale, le stack 1P présente des performances plus élevées que le stack 3P, excepté pour le niveau de pression à 1.5 bara. L'OCV le plus élevé est celui du stack 1P pour les différents niveaux de pression.

La diminution de la pression a là encore un impact défavorable sur la tension cellule moyenne mesurée. Pour le stack 2P, le coude de diffusion apparaît à des densités de courant d'autant plus faibles que la pression est basse. Les stacks 1P et 2P présentent une évolution assez similaire en fonction de la pression : le passage d'une pression de 1.5 bara à une pression de 1.3 bara entraîne une diminution des performances assez faible, alors que le passage de 1.3 bara à 1 bara et *a fortiori* à 0.8 bara cause une chute importante des performances. Pour le stack 1P, l'écart de performances entre les pressions 1.5 bara et 1.3 bara est plus important que pour les autres stacks.

Les figures I.46 et I.47 montrent respectivement les résistances ohmiques et résistances basse fréquence estimées sur les courbes de polarisation des campagnes sur les stacks 1P, 2P et 3P à différentes pressions et pour T = 65°C, $HR_{air} = HR_{H2} \approx 26$ %.

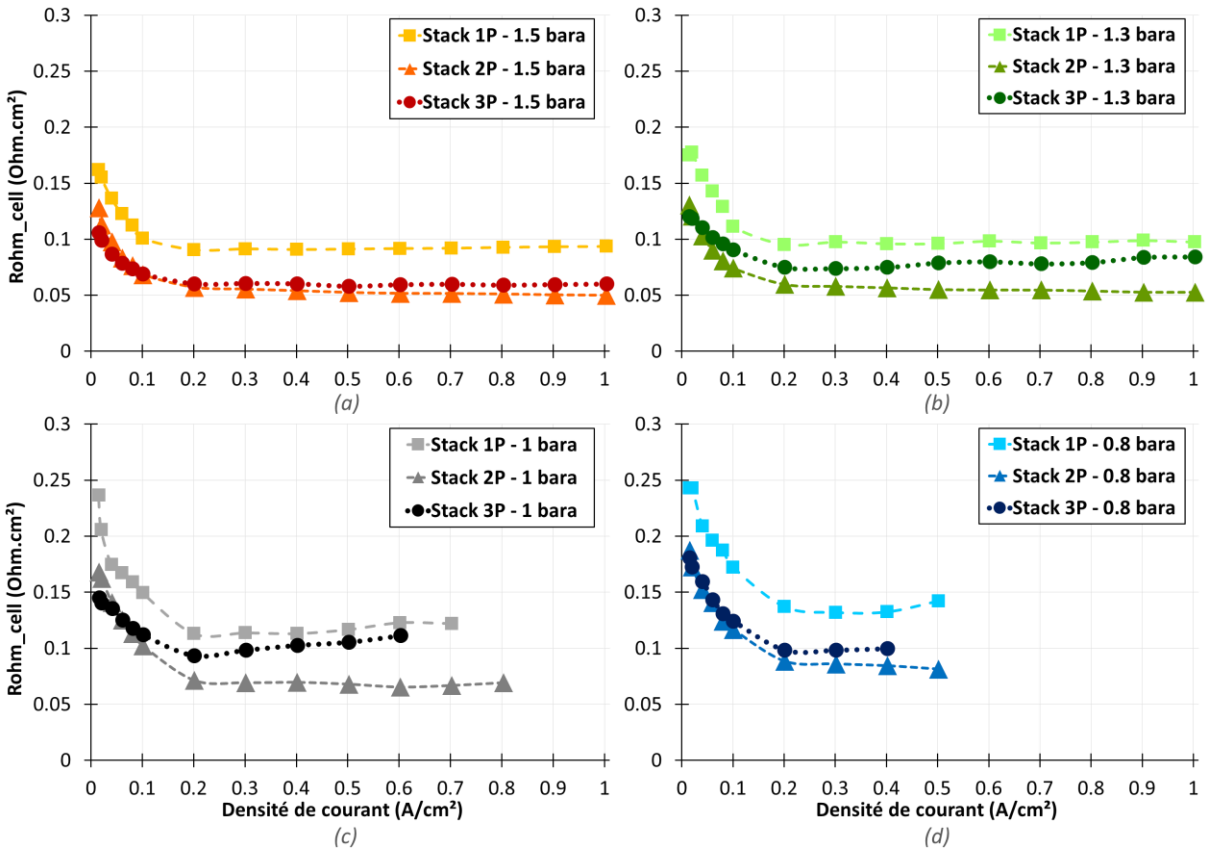


Figure I.46 - Comparaison des résistances ohmiques estimées à différentes pressions pour les campagnes PEX sur les stacks 1P, 2P et 3P pour T = 65°C, $HR_{air} = HR_{H2} \approx 26$ %

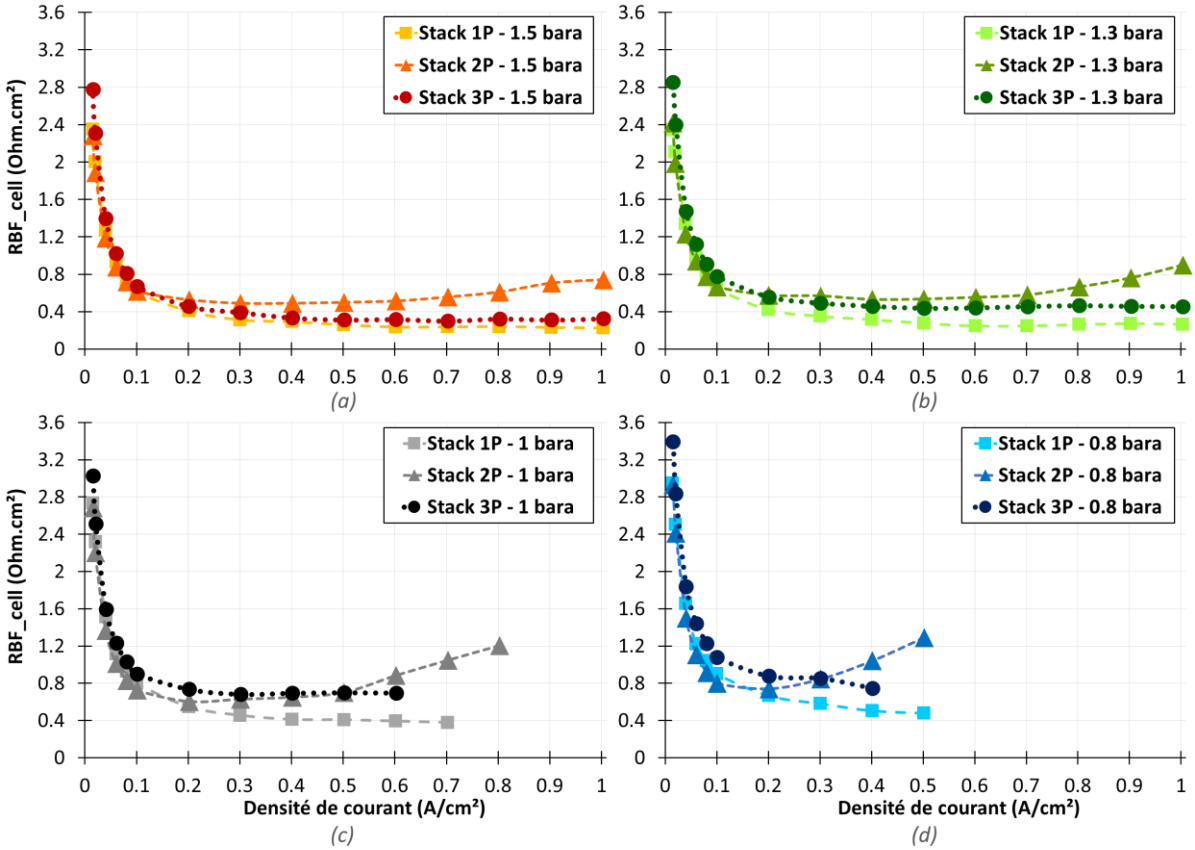


Figure I.47 - Comparaison des résistances basse fréquence estimées à différentes pressions pour les campagnes PEX sur les stacks 1P, 2P et 3P pour T = 65°C, $HR_{air} = HR_{H2} \approx 26$ %

Quel que soit le stack considéré, à condition opératoire donnée, la résistance ohmique semble peu varier pour les densités de courant supérieures à 0.2 A/cm². Il semblerait cependant que pour les stacks 1P et 2P, lorsque la basse pression est combinée aux densités de courant les plus élevées, la résistance peut avoir tendance à augmenter comme on peut le voir sur les courbes du stack 2P à 1 bara et du stack 1P à 0.8 bara. Cela pourrait traduire un assèchement de l'AME due au fonctionnement à basse pression. Pour les densités de courant inférieures à 0.2 A/cm², la résistance ohmique estimée pour les trois stacks augmente fortement. Cela s'explique par le fait qu'en dessous de 0.2 A/cm², le débit est fixe et maintenu égal à la valeur qu'il prend pour 0.2 A/cm², ce qui signifie que plus l'on travaille à basse densité de courant dans cette zone, plus la sur-stœchiométrie est importante. Quelles que soient la pression et la densité de courant, la résistance ohmique la plus élevée est celle estimée pour le stack 1P. Excepté pour quelques points à très basse densité de courant, le stack 2P présente la résistance ohmique la plus faible par rapport aux deux autres stacks.

La résistance basse fréquence présente une tendance d'évolution de même type que la résistance ohmique : au dessus de 0.2 A/cm², la résistance basse fréquence évolue peu alors qu'elle augmente fortement en dessous de 0.2 A/cm² lorsqu'on approche des très basses densités de courant. Cependant, un phénomène particulier peut être observé pour le stack 2P : on note une augmentation de la résistance basse fréquence pour les densités de courant les plus élevées. Cette augmentation est d'autant plus importante que la pression de fonctionnement est faible. L'augmentation importante de la résistance basse fréquence aux densités de courant les plus élevées laisse donc penser à un engorgement du stack (ce qui est cohérent avec une résistance ohmique plus faible signalée dans le paragraphe précédent) et doit donc être reliée à l'apparition du coude de diffusion constatée sur les courbes de polarisation.

On s'intéresse maintenant à l'influence de la température de fonctionnement sur les performances des stacks 1P, 2P et 3P. La figure I.48 présente ainsi les courbes de polarisation obtenues à différentes températures pour P = 1.5 bara, $HR_{air} = HR_{H2} \approx 26$ %.

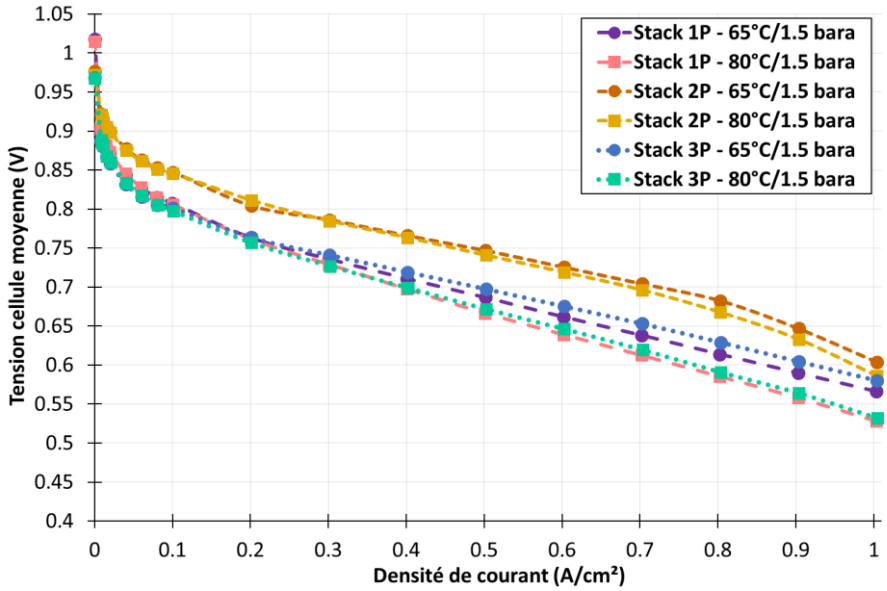


Figure I.48 - Comparaison des courbes de polarisation obtenues à différentes températures pour les campagnes PEX sur les stacks 1P, 2P et 3P pour P = 1.5 bara, $HR_{air} = HR_{H2} \approx 26$ %

Quel que soit le stack testé, la tension cellule moyenne mesurée est plus élevée à 65°C, en comparaison du cas à 80°C pour les densités de courant supérieures à 0.2 A/cm². Pour les densités de courant inférieures à 0.2 A/cm², on n'observe pas de différence notable entre les courbes à 65°C et à 80°C. On retrouve ainsi le comportement déjà observé pour le stack 4P (dans une gamme d'humidité relative différente). La différence entre les courbes à 65°C et 80°C est cependant assez faible pour le stack 2P alors qu'elle est plus importante pour les stacks 1P et 3P.

La figure I.49 présente les résistances ohmiques et basse fréquence estimées aux différentes températures pour P = 1.5 bara, $HR_{air} = HR_{H2} \approx 26$ %.

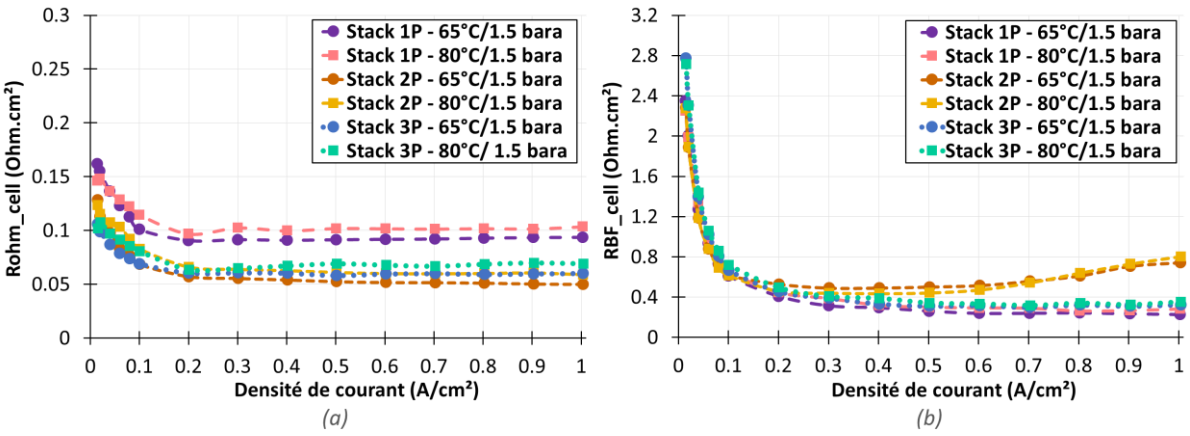


Figure I.49 - Comparaison des résistances ohmiques et basse fréquence estimées à différentes températures pour les campagnes PEX sur les stacks 1P, 2P et 3P pour P = 1.5 bara, $HR_{air} = HR_{H2} \approx 26$ %

Pour les trois stacks, la résistance ohmique estimée à une densité de courant donnée est plus élevée pour la courbe à 80°C, excepté pour les points à très basse densité de courant où cette tendance s'inverse (la résistance ohmique est plus élevée à 65°C).

La résistance basse fréquence estimée pour les stacks 1P, 2P et 3P est plus faible à 80°C en comparaison de celle obtenue à 65°C. On constate là encore que la résistance basse fréquence estimée pour le stack 2P augmente de façon notable pour les densités de courant élevées pour les deux niveaux de température.

En conclusion, l'étude et la comparaison du comportement et des performances des trois stacks nous donne des informations sur les trois jeux d'AME testés. Le jeu d'AME n°2 est celui qui présente de façon générale les performances les plus élevées. Néanmoins, cet AME semble être propice à l'engorgement, ce qui peut conduire à une instabilité de certains points de fonctionnement. Les jeux d'AME n°1 et 3 ne laissent pas apparaître de coude de diffusion aux densités de courant élevées. Le stack 1P composé de l'AME n°1 présente la résistance ohmique la plus élevée. Cela laisse penser que la membrane de cet AME est probablement la plus épaisse en comparaison du stack 3P/AME n°3. Cela est d'ailleurs cohérent avec le fait que le stack 3P présente l'OCV le plus élevé : en effet, on peut s'attendre en général à ce qu'une membrane plus épaisse conduise à un OCV plus élevé [Ch.I-31].

I.6. Conclusion générale du chapitre

Le but des campagnes d'essais PEX était de caractériser et d'étudier l'influence des conditions opératoire sur différents jeux d'AME implantés dans des stacks PEM basse température.

D'un point de vue méthodologique, l'organisation des essais selon des plans d'expériences a permis de structurer les campagnes d'essais et d'obtenir une base de données très riche en informations. La mise en place d'un suivi de courbes de polarisation de référence s'est également avérée très utile. En effet, on ne peut pas s'affranchir des problématiques de dégradations réversibles et irréversibles lors de campagnes aussi longues et aussi denses. Ces dégradations peuvent venir perturber l'analyse des résultats. On a donc cherché à quantifier l'impact que ces dégradations peuvent avoir sur les caractérisations réalisées au cours des campagnes. **Le suivi des courbes de référence a permis de montrer que les pertes réversibles et irréversibles ont un impact mesuré sur la tension cellule moyenne mesurée**. Néanmoins, ce suivi a mis en évidence que **les résistances ohmiques et basse fréquence étaient quant à elles plus sensibles au vieillissement du stack ainsi qu'à la présence de pertes réversibles** bien que cela ne se répercute pas significativement sur les courbes de polarisation. Il faut donc parfois se montrer prudent lors de la comparaison de ces paramètres d'une journée d'essais à une autre. La mise en œuvre de courbes de référence est donc une technique intéressante pour valider la cohérence des résultats obtenus lors de campagnes, notamment lorsque certains points sont exploratoires, et doit permettre de donner des alertes quant aux dérives qui pourraient survenir.

Les résultats obtenus lors des campagnes PEX ont permis d'obtenir une base de données très riche en informations pour les différents stacks testés. Des tendances générales ont pu être données

vis-à-vis de l'influence des conditions opératoires sur le comportement et les performances des stacks. L'AME n°3, qui compose les stacks 3P et 4P, a été particulièrement étudié.

Des premières investigations ont été menées avec succès à basse pression (≤ 1 bara). **Les résultats ont montré une diminution des performances importante lors du fonctionnement à basse pression**, ce qui est cohérent avec les quelques études trouvées dans la littérature. **L'augmentation de la résistance ohmique constatée à basse pression laisse penser que les basses pressions favorisent l'assèchement de la membrane**. **L'augmentation de la résistance basse fréquence aux basses pressions laisse penser à des problèmes d'activation ou de diffusion des gaz, liés notamment à la diminution de la concentration en gaz réactifs, mais également à un assèchement des couches actives et diffusives**.

Les essais ont également permis de mettre en évidence **la sensibilité particulière de l'AME vis-à-vis de conditions plutôt asséchantes** : température élevée et stoechiométrie air élevée impactent négativement les performances du stack. Cela est certainement à relier à des problèmes de transport protonique dans l'ionomère des couches actives des électrodes.

Des essais plus exploratoires ont apporté des informations supplémentaires sur le comportement des stacks à basse pression. Ces essais ont montré que **l'augmentation de la stœchiométrie de l'air ne permet pas d'améliorer les performances à basse pression**. Cela signifie que la dégradation des performances observées à basse pression ne s'explique probablement pas uniquement par la diminution de la concentration de gaz. Des phénomènes plus complexes, comme par exemple un assèchement des couches actives, doivent certainement intervenir là encore. Les PEX exotiques ont également démontré que l'optimum de température de fonctionnement ne devait pas se situer dans la gamme de températures classiquement préconisée pour les piles à combustible PEM. **En effet, une diminution de la température serait apparemment favorable aux performances à basse pression**.

La comparaison des campagnes réalisées sur les stacks 3P et 4P composés du même jeu d'AME a montré que les résultats obtenus étaient cohérents d'une campagne à l'autre, ce qui montre que l'on peut être confiant vis-à-vis de notre méthodologie expérimentale. La comparaison des stacks présentant un jeu d'AME différent a permis de mettre en évidence les comportements particuliers de chacun des stacks.

Il faut garder à l'esprit que les conclusions données ici sont propres aux performances « instantanées », et ne présagent en rien de la stabilité des performances aux points de fonctionnement étudiés.

Dans le chapitre II, une partie des résultats des campagnes PEX va maintenant être utilisée dans un but de modélisation.

CHAPITRE II : MODELISATION DES RESULTATS DES PLANS D'EXPERIENCES REALISES SUR DES PILES A COMBUSTIBLE PEM BASSES TEMPERATURES

Comme on a pu le voir dans le chapitre précédent, une base de données expérimentales très riche a été obtenue grâce aux différentes campagnes de plans d'expériences réalisées. L'objectif ici est d'utiliser une partie de ces données afin d'ajuster et de paramétrer un modèle des performances d'une pile à combustible.

Le modèle présenté et utilisé dans cette thèse reprend les précédents travaux réalisés au laboratoire LAPLACE, notamment ceux issus de la thèse d'I. Labach [Ch.II-1]. L'idée générale est d'obtenir un modèle capable d'estimer les performances d'une pile à combustible en fonction des conditions opératoires appliquées. On souhaite que ce modèle se base autant que possible sur des lois et relations « physiques », et non empiriques, afin d'avoir un modèle aussi générique que possible. Le modèle ainsi obtenu permettrait de déterminer l'optimum en termes de performances. Le but à plus long terme est d'arriver ainsi à intégrer ce modèle des performances dans un modèle plus global qui permettrait de proposer des optimisations au niveau système, en intégrant la présence des auxiliaires. Cette optimisation est particulièrement importante pour les applications liées au transport, pour lequelles l'ensemble du système doit être étudié afin de répondre aux problématiques d'encombrement et de masse.

Comme déjà dit, les travaux présentés dans cette thèse reprennent la même philosophie que celle proposée par I. Labach. Néanmoins, des modifications seront ici apportées au modèle afin de l'appliquer à la technologie testée et aux campagnes de plans d'expériences réalisées, appelées campagnes PEX. Le modèle sera ainsi ajusté à partir des données de la campagne PEX Benchmark réalisée sur le stack 4P (se référer au chapitre I pour plus d'informations). Une partie des résultats des PEX Exotiques réalisés sur le stack 4P sera utilisée afin d'examiner le comportement du modèle dans des conditions opératoires non classiques.

Dans ce chapitre, on commencera par introduire le modèle utilisé. Les différentes étapes de modélisation et les résultats associés seront ensuite présentés, en partant d'une identification réalisée courbe à courbe puis en utilisant une identification multi-courbes, pour aboutir à des lois de variation des paramètres du modèle en fonction des conditions opératoires. Enfin, on cherchera à explorer le potentiel prédictif du modèle, pour voir si celui-ci est capable d'estimer les performances de la pile à combustible dans des conditions opératoires autres que celles utilisées pour la paramétrisation du modèle.

II.1. Présentation du modèle quasi-statique développé par le LAPLACE

Dans cette partie, on décrit le modèle quasi-statique développé précédemment au LAPLACE qui permet, pour un jeu de conditions opératoires donné, d'estimer la courbe de polarisation de la pile à combustible testée. Le modèle se veut macroscopique et se base sur une analogie électrique : tous les phénomènes mis en jeu au sein du composant sont ramenés dans le domaine électrique et sont caractérisés par leur impact sur la tension du composant.

Les hypothèses adoptées dans l'approche de modélisation proposée sont les suivantes :

- La modélisation est unidimensionnelle.
- Les gaz impliqués dans les réactions électrochimiques sont l'air et l'hydrogène purs.
- Les gaz ont un comportement de gaz parfaits.
- Pour un jeu de conditions opératoires imposé, on ne considère pas les variations locales de conditions opératoires.
- Les concentrations de gaz dans les canaux sont supposées constantes et les pertes de charge à l'intérieur des canaux sont supposées négligeables.
- On considère qu'il n'y a pas de vieillissement du composant. Cette hypothèse sera discutée dans la partie consacrée à la modélisation des courbes de référence.

Dans l'approche de modélisation, le stack est modélisé par une cellule moyenne équivalente (donnée par la tension du stack divisée par le nombre de cellules).

Comme illustré sur la figure II.1, différentes pertes interviennent dans l'expression de la tension d'une pile à combustible et expliquent l'allure de la courbe de polarisation.

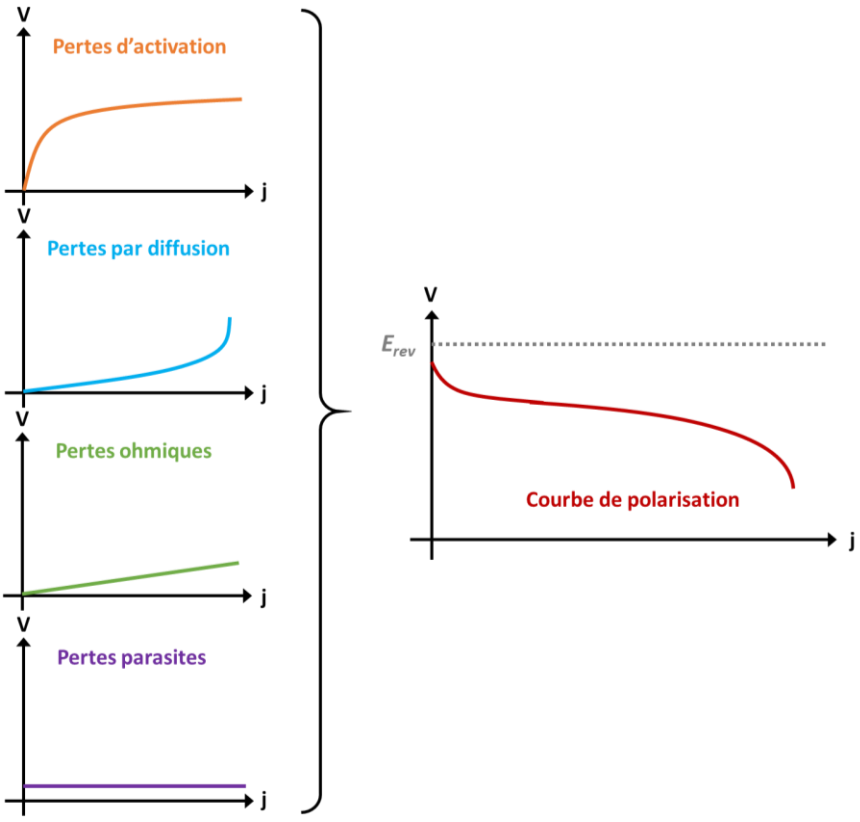


Figure II.1 – Pertes intervenant dans l'expression de la tension d'une pile à combustible

A une densité de courant *j* donnée, la tension cellule U_{cell} d'une pile à combustible est exprimée par l'équation (II.1) en fonction de la tension réversible E_{rev} et des pertes présentes dans le composant, à savoir les pertes d'activation η_{act}, les pertes par diffusion η_{diff} et les pertes ohmiques η_{ohm}.

$$U_{cell}(j) = E_{rev} - \eta_{act}(j) - \eta_{diff}(j) - \eta_{ohm}(j) \quad \text{(II.1)}$$

Une description plus détaillée des différents termes introduits est présentée dans la suite.

II.1.a. Tension réversible

Pour une réaction chimique faisant intervenir les espèces *i*, la variation d'enthalpie libre ΔG est donnée par la relation (II.2).

$$\Delta G(T) = \Delta G^{\circ}(\mathrm{T}) + RT \ln(\prod_i a_i{}^{\nu_i}) \quad \text{(II.2)}$$

Avec $\Delta G°$ la variation d'enthalpie libre dans les conditions standards de température et de pression (CSTP[e]), R la constante des gaz parfaits, T la température, a_i l'activité de l'espèce i et ν_i le coefficient stœchiométrique pour l'espèce *i.*

Or, la tension à vide d'un composant, que l'on appellera ici tension réversible E_{rev}, est donnée par l'équation (II.3).

$$E_{rev} = \frac{|\Delta G(T)|}{nF} \quad \text{(II.3)}$$

Avec n le nombre d'électrons engagés dans la réaction électrochimique (n = 2 ici) et F la constante de Faraday.

En combinant les équations (II.2) et (II.3), on obtient l'équation (II.4) qui est appelée loi de Nernst et qui n'est valable qu'à l'équilibre thermodynamique.

$$E_{rev} = E_{rev}^{\circ}(T) + \frac{RT}{nF} \ln\left[\frac{a_{H_2}(a_{O_2})^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}}\right] \quad \text{(II.4)}$$

Avec E_{rev}° la tension réversible dans les CSTP.

On suppose que l'eau produite par la réaction est sous forme liquide, ce qui signifie que son activité a_{H_2O} est considérée égale à 1. L'activité d'un gaz supposé parfait est égale à sa pression partielle, notée P_{H_2} pour l'hydrogène et P_{O_2} pour l'oxygène. La loi de Nernst devient l'équation (II.5).

$$E_{rev} = E_{rev}^{\circ}(T) + \frac{RT}{nF} \ln\left[P_{H_2}\left(P_{O_2}\right)^{\frac{1}{2}}\right] \quad \text{(II.5)}$$

- **Calcul du $E°_{rev}(T)$**

En appliquant les relations de la thermodynamique, le calcul de la tension réversible E_{rev}° est donné par l'équation (II.6).

[e] CSTP : $T°$ =25°C (298.15 K) et $P°$ = 1 atm.

$$E^{\circ}_{rev}(T) = \frac{|\Delta G^{\circ}(T)|}{nF} = \frac{|\Delta H^{\circ}(T) - T\Delta S^{\circ}(T)|}{nF} \quad \text{(II.6)}$$

Avec $\Delta H^{\circ}(T)$ la variation de l'enthalpie et $\Delta S^{\circ}(T)$ la variation de l'entropie dans les CSTP.

Dans le cas de la pile à combustible PEM, la variation d'enthalpie et la variation d'entropie s'expriment respectivement en fonction des enthalpies de formation et des entropies de formation des différentes espèces impliquées dans la réaction électrochimique, suivant leur stœchiométrie, comme présenté dans les équations (II.7) et (II.8).

$$\Delta H^{\circ}(T) = \Delta_f H^{\circ}_{H_2O,l}(T) - \Delta_f H^{\circ}_{H_2,g}(T) - \frac{1}{2}\Delta_f H^{\circ}_{O_2,g}(T) \quad \text{(II.7)}$$

$$\Delta S^{\circ}(T) = \Delta_f S^{\circ}_{H_2O,l}(T) - \Delta_f S^{\circ}_{H_2,g}(T) - \frac{1}{2}\Delta_f S^{\circ}_{O_2,g}(T) \quad \text{(II.8)}$$

Pour une espèce *i*, les relations donnant son enthalpie et son entropie de formation en fonction de la température sont obtenues via les équations (II.9) et (II.10). La capacité thermique molaire $c_{p,i}$ de l'espèce *i* en fonction de la température est donnée par l'équation (II.11).

$$\Delta_f H^{\circ}_i(T) = H^{\circ}_{f_i}\left(T^{\circ} = 298.15K\right) - \int_{T^{\circ}=298.15K}^{T} c_{p,i}(T)\, dT \quad \text{(II.9)}$$

$$\Delta_f S^{\circ}_i(T) = S^{\circ}_{f_i}\left(T^{\circ} = 298.15K\right) - \int_{T^{\circ}=298.15K}^{T} \frac{c_{p,i}(T)}{T}\, dT \quad \text{(II.10)}$$

$$c_{p,i}(T) = a_{c_{p,i}} + b_{c_{p,i}}T + c_{c_{p,i}}T^2 \quad \text{(II.11)}$$

Les enthalpies et entropies de formation pour l'eau, l'hydrogène et l'oxygène, ainsi que les coefficients utilisés dans le calcul des capacités thermiques sont donnés dans l'annexe II.1.

Dans les CSTP, on a $\Delta G°$ = - 237 kJ.mol^{-1}, ce qui conduit à E°_{rev} = 1.23 V.

II.1.b. Pertes d'activation

Les pertes d'activation traduisent de manière générale la cinétique de la réaction électrochimique s'opérant au sein de la pile à combustible. La loi de Butler-Volmer donne l'expression du courant faradique en fonction de la chute de tension aux bornes d'une électrode. On considère dans cette partie qu'il n'y a pas de limitation liée au transport de matière (cette hypothèse sera revue plus loin en vue de séparer les pertes d'activation et de diffusion dans l'expression mathématique de la tension cellule). On obtient les équations (II.12) et (II.13) donnant l'expression du courant faradique *j* pour chacune des électrodes.

$$j = J_{0,a}\left[\exp\left(\frac{\alpha_a nF}{RT}\eta_{act,a}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha_a)nF}{RT}\eta_{act,a}\right)\right] \quad \text{(II.12)}$$

$$j = J_{0,c}\left[\exp\left(\frac{\alpha_c nF}{RT}\eta_{act,c}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha_c)nF}{RT}\eta_{act,c}\right)\right] \quad \text{(II.13)}$$

Avec $J_{0,a}$ et $J_{0,c}$ respectivement les densités de courant d'échange anodique et cathodique, α_a et α_c les coefficients de transfert de charge[g] à l'anode et à la cathode et $\eta_{act,a}$ et $\eta_{act,c}$ les chutes de tension anodique et cathodique.

[g] α_a correspond au coefficient de transfert de charge de l'oxydation à l'anode et α_c correspond au coefficient de transfert de charge de la réduction à la cathode.

Une des deux réactions est cependant prépondérante pour chacune des électrodes : l'oxydation est favorisée à l'anode tandis que la réduction est favorisée à la cathode. Cela permet de négliger un des termes exponentiels dans les équations (II.12) et (II.13), de façon à aboutir aux équations (II.14) et (II.15). Ces équations peuvent alors être inversées de façon à déterminer une expression des chutes de tension anodique et cathodique : on obtient ainsi les lois de Tafel dans les équations (II.16) et (II.17). Ces lois ne sont valables que pour les densités de courant supérieures aux densités de courant d'échange $J_{0,a}$ et $J_{0,c}$.

$$j = J_{0,a} \exp\left(\frac{\alpha_a nF}{RT}\eta_{act,a}\right) \quad \text{(II.14)}$$

$$j = J_{0,c} \exp\left(\frac{\alpha_c nF}{RT}\eta_{act,c}\right) \quad \text{(II.15)}$$

$$\eta_{act,a} = \frac{RT}{\alpha_a nF}\ln\left(\frac{j}{J_{0,a}}\right) \quad \text{(II.16)}$$

$$\eta_{act,c} = \frac{RT}{\alpha_c nF}\ln\left(\frac{j}{J_{0,c}}\right) \quad \text{(II.17)}$$

En réalité, pour la pile à combustible, la cinétique à l'anode est favorisée par rapport à la cathode, ce qui signifie que le courant d'échange à l'anode est significativement supérieur au courant d'échange à la cathode. Les pertes d'activation à la cathode sont donc plus importantes et l'on choisit de regrouper les pertes d'activation dans un terme unique noté η_{act} exprimé par l'équation (II.18). Ce terme unique englobe les pertes d'activation pour les deux électrodes, même si les pertes d'activation sont largement prédominantes à la cathode.

Les termes α et J_0 sont explicités dans les équations (II.19) et (II.20). Pour plus de détails, on pourra se référer à la référence [Ch.II-2].

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha nF}\ln\left(\frac{j}{J_0}\right) \quad \text{(II.18)}$$

$$\alpha = \frac{\alpha_a \alpha_c}{\alpha_a + \alpha_c} \quad \text{(II.19)}$$

$$J_0 = J_{0,a}^{\frac{\alpha_c}{\alpha_a+\alpha_c}} J_{0,c}^{\frac{\alpha_a}{\alpha_a+\alpha_c}} \quad \text{(II.20)}$$

II.1.c. Pertes par diffusion

La diffusion des gaz au sein de la pile à combustible va entraîner des pertes dites par diffusion. En effet, la présence d'eau, sous forme vapeur ou même liquide, va entraver le transport de matière. Cela est particulièrement vrai à la cathode où est produite l'eau issue de la réaction électrochimique. Si l'on travaille en H_2/Air, de l'azote est également présent en grande quantité à la cathode, ce qui va entraver la diffusion de l'oxygène jusqu'aux sites réactifs.

II.1.a.i. Exploitation des profils de concentration des réactifs

Pour déterminer une expression des pertes par diffusion, on s'intéresse au profil de concentration de l'oxygène à la cathode, qui est présenté sur la figure II.2. On suppose ici que le transport de matière ne se fait que par diffusion dans la couche de diffusion.

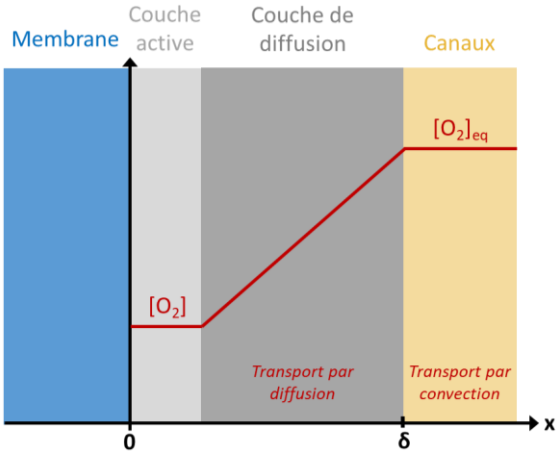


Figure II.2 - Profil de concentration de l'oxygène au sein des différentes couches à la cathode

La deuxième loi de Fick est alors appliquée dans la couche de diffusion à la cathode, ce qui donne l'équation (II.21). En régime stationnaire, cette équation devient l'équation (II.22), que l'on peut intégrer de façon à déduire l'équation (II.23). La première loi de Fick nous dit que la densité de flux molaire de l'oxygène $J_{m,O2}$ est proportionnelle au gradient de concentration de l'oxygène notée $[O_2]$. Or, la densité de flux molaire est liée à la vitesse de consommation de l'oxygène qui est fonction du courant I selon la loi de Faraday. On en déduit donc l'équation (II.24), qui nous permet de déterminer une expression de la concentration en oxygène dans la couche active selon l'équation (II.25).

$$\frac{\partial [O_2](x,t)}{\partial t} = D_{O2} \frac{\partial^2 [O_2](x,t)}{\partial x^2} \quad \text{(II.21)}$$

$$D_{O2} \frac{\partial^2 [O_2](x)}{\partial x^2} = 0 \quad \text{(II.22)}$$

$$D_{O2} \frac{\partial [O_2](x)}{\partial x} = cste \quad \text{(II.23)}$$

$$D_{O2} \frac{\partial [O_2](x)}{\partial x} = J_{m,O2}(x = 0) = \frac{I}{nFS_{elec}} \quad \text{(II.24)}$$

$$[O_2] = [O_2]_{eq} - \frac{I\delta}{nFS_{elec}D_{O2}} \quad \text{(II.25)}$$

Avec D_{O2} le coefficient de diffusion de l'oxygène, δ l'épaisseur de l'électrode, S_{elec} la surface de l'électrode.

On définit la densité de courant limite $J_{lim,O2}$ comme la valeur (fictive) de densité de courant pour laquelle la totalité de l'oxygène présent dans la couche catalytique serait consommée par la réaction électrochimique, c'est-à-dire que la concentration d'oxygène aux abords des sites réactifs serait nulle. L'équation (II.26) donne alors l'expression de cette densité de courant limite. En intégrant cette expression dans l'équation (II.25), on aboutit finalement à l'équation (II.27).

En appliquant un raisonnement similaire côté anode cette fois, on obtient l'équation (II.28).

$$J_{lim,O2} = \frac{nFD_{O2}[O_2]_{eq}}{\delta} \quad \text{(II.26)}$$

$$[O_2] = [O_2]_{eq}\left(1 - \frac{j}{J_{lim,O2}}\right) \quad \text{(II.27)}$$

$$[H_2] = [H_2]_{eq}\left(1 - \frac{j}{J_{lim,H2}}\right) \quad \text{(II.28)}$$

II.1.a.ii. Expression des pertes par diffusion

La loi classique de Butler-Volmer, appliquée à l'anode ou à la cathode dans les équations (II.29) et (II.30), intègre également les rapports d'activité des différents réactifs mis en jeu dans les demi-réactions. Pour mémoire, cet aspect avait été négligé précédemment.

$$j = J_{0,a}\left[\left(\frac{a_{H2}}{a_{H2,eq}}\right)^{\gamma_{H2}} \exp\left(\frac{\alpha_a nF}{RT}\eta_a\right) - \left(\frac{a_{H+}}{a_{H+,eq}}\right)^{\gamma_{H+,a}} \exp\left(-\frac{(1-\alpha_a)nF}{RT}\eta_a\right)\right] \quad \text{(II.29)}$$

$$j = J_{0,c}\left[\left(\frac{a_{O2}}{a_{O2,eq}}\right)^{\gamma_{O2}} \left(\frac{a_{H+}}{a_{H+,eq}}\right)^{\gamma_{H+,c}} \exp\left(\frac{\alpha_c nF}{RT}\eta_c\right) - \left(\frac{a_{H2O}}{a_{H2O,eq}}\right)^{\gamma_{H2O}} \exp\left(-\frac{(1-\alpha_c)nF}{RT}\eta_c\right)\right] \quad \text{(II.30)}$$

Avec γ_{H2} l'ordre de la réaction par rapport à l'espèce H_2 à l'anode, γ_{O2} l'ordre de la réaction par rapport à l'espèce O_2 à la cathode, $\gamma_{H+,a}$ et $\gamma_{H+,c}$ l'ordre de la réaction par rapport à l'espèce H^+ respectivement à l'anode et à la cathode, η_a et η_c les chutes de tension anodique et cathodique.

On suppose que l'eau est à l'état liquide et que son activité est donc égale à 1. La concentration en proton H^+ est considérée comme constante. Enfin, les activités des gaz réactifs correspondent à leurs concentrations respectives. On en déduit les équations (II.31) et (II.32).

$$j = J_{0,a}\left[\left(\frac{[H_2]}{[H_2]_{eq}}\right)^{\gamma_{H2}} \exp\left(\frac{\alpha_a nF}{RT}\eta_a\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha_a)nF}{RT}\eta_a\right)\right] \quad \text{(II.31)}$$

$$j = -J_{0,c}\left[\left(\frac{[O_2]}{[O_2]_{eq}}\right)^{\gamma_{O2}} \exp\left(\frac{\alpha_c nF}{RT}\eta_c\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha_c)nF}{RT}\eta_c\right)\right] \quad \text{(II.32)}$$

En supposant que l'un des termes exponentiels peut être négligé pour chacune des électrodes, et en utilisant les expressions (II.27) et (II.28), on aboutit aux expressions (II.33) et (II.34) donnant les chutes de tension anodique et cathodique.

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha_a nF}\ln\left(\frac{j}{J_{0,a}}\right) - \frac{RT}{\frac{\alpha_a}{\gamma_{H2}}nF}\ln\left(1 - \frac{j}{J_{lim,H2}}\right) \quad \text{(II.33)}$$

$$\eta_c = -\frac{RT}{\alpha_c nF}\ln\left(\frac{j}{J_{0,c}}\right) + \frac{RT}{\frac{\alpha_c}{\gamma_{O2}}nF}\ln\left(1 - \frac{j}{J_{lim,O2}}\right) \quad \text{(II.34)}$$

On peut alors définir des chutes de tension de diffusion qui sont données par les équations (II.35) et (II.36). On introduit des coefficients de diffusion β_a et β_c. Bien que l'on s'autorise à séparer les pertes d'activation et de diffusion, cette séparation n'a pas réellement de sens physique.

$$\eta_{diff,a} = \frac{RT}{\beta_a nF}\ln\left(1 - \frac{j}{J_{lim,H2}}\right) \quad \text{(II.35)}$$

$$\eta_{diff,c} = \frac{RT}{\beta_c nF}\ln\left(1 - \frac{j}{J_{lim,O2}}\right) \quad \text{(II.36)}$$

On choisit de définir les pertes globales par diffusion η_{diff} (sans dissocier les électrodes) à l'aide de l'équation (II.37). En pratique, cela peut revenir à considérer que les problèmes de diffusion sont largement majoritaires à la cathode, lieu de production d'eau. Enfin, comme l'on souhaite définir des chutes de tension uniquement positives, l'expression finale des pertes par diffusion intègre une valeur absolue. Un coefficient global de diffusion β, qui prend en compte la valeur des coefficients de transfert de charge et des ordres des réactions, a été introduit dans [Ch.II-2].

$$\eta_{diff}(j) = \left|\frac{RT}{\beta nF}\ln\left(1 - \frac{j}{J_{lim}}\right)\right| \quad \text{(II.37)}$$

II.1.d. Pertes ohmiques

Les pertes ohmiques traduisent de l'influence des phénomènes de transport de charge, à savoir les électrons et les protons, au sein de la pile à combustible. Comme indiqué dans l'équation (II.38), on considère que les pertes ohmiques suivent une loi d'Ohm. La résistance ohmique globale R_{ohm} est la somme de la résistance protonique de la membrane, des résistances électroniques des différentes couches et des résistances de contact entre ces couches. Dans une pile à combustible saine et dont le montage a été bien réalisé, la résistance de la membrane est prédominante par rapport aux autres résistances, bien que cette affirmation doive être tempérée pour des membranes très fines.

$$\eta_{ohm}(j) = R_{ohm} j \tag{II.38}$$

La résistance ohmique peut être estimée expérimentalement à l'aide de méthodes telles que la spectroscopie d'impédance. Dans ce cas, elle ne constitue pas un paramètre du modèle et les pertes ohmiques peuvent être évaluées.

II.1.e. Phénomènes parasites

Les phénomènes parasites principaux qui peuvent intervenir dans la chute de tension globale sont présentés ci-après.

II.1.e.i. Crossover de gaz et fuite d'électrons à travers la membrane

Le crossover (terme repris de l'anglais) correspond à la perméation de gaz à travers la membrane. En effet, la membrane n'est jamais totalement étanche aux gaz et il y a donc au sein de celle-ci, un passage de gaz (H_2, O_2 et N_2), en plus de l'échange de protons.

Dans la plupart des études, on ne s'intéresse qu'au crossover d'H_2 car on fait l'hypothèse qu'il s'agit du crossover le plus important du fait de la faible taille des molécules d'H_2 [Ch.II-3] [Ch.II-4]. L'hydrogène qui traverse la membrane peut réagir directement avec l'oxygène au niveau des sites catalytiques (réaction exothermique). Le crossover d'H_2 peut également conduire à la formation de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 au niveau de la membrane. Une partie de l'H_2 issu du crossover peut également partir vers la sortie avec le flux sortant (N_2, O_2 non consommé, H_2O). Dans tous les cas, les électrons mis en jeu dans ces réactions parasites n'interviennent plus dans la réaction électrochimique globale. Le crossover d'H_2 est un phénomène à surveiller. Il en va de la sécurité du composant et du système. Si le crossover dépasse un certain seuil (généralement 10 mA/cm²), il faudra arrêter le composant. Au regard de la finesse atteinte par les membranes à ce jour, de l'azote finit aussi par passer côté anodique, ce qui a pour conséquence d'inerter progressivement cette électrode (la constante de temps liée à ce phénomène est assez grande, de l'ordre de plusieurs minutes ou dizaines de minutes) : une purge est alors nécessaire. Ce phénomène n'est pas considéré ici.

En théorie, la membrane est censée être un isolant électronique. Dans la pratique, il peut exister une fuite d'électrons à travers la membrane. Les électrons qui traversent la membrane entraînent là encore une diminution du nombre d'électrons impliqués dans la réaction globale. Néanmoins, on considère en général que ce courant de fuite des électrons est négligeable.

Une densité de courant parasite J_n liée à ces fuites de gaz réactifs et d'électrons à travers la membrane est donc introduite dans l'équation générale des pertes d'activation donnée par l'équation (II.39). On remarque que grâce à l'introduction de ce paramètre, l'expression des pertes d'activation est valable pour j = 0 A/cm².

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha nF}\ln\left(\frac{j+J_n}{J_0}\right) \quad \text{(II.39)}$$

II.1.e.ii. Corrosion du carbone

La corrosion du carbone est possible thermodynamiquement pour des potentiels supérieurs à 0.207 V [Ch.II-5] [Ch.II-6]. Cependant, la réaction de corrosion du carbone est considérée comme négligeable en dessous de 0.8 V car cinétiquement lente [Ch.II-7]. La corrosion du carbone intervient donc principalement lors des phases de fonctionnement favorisant les potentiels élevés, comme lors des passages à l'OCV ou lors des phénomènes d'appauvrissement en réactif H_2 ou O_2, aussi appelés starvation (terme repris de l'anglais).

Comme ce phénomène a une constante de temps bien plus lente que la réaction principale entre l'H_2 et l'O_2 en fonctionnement normal, il ne vient pas influencer la tension du composant.

II.1.e.iii. Oxydation du catalyseur platine

Le catalyseur platine peut s'oxyder au contact de l'eau présente à la cathode, principalement pour des potentiels supérieurs à 0.8 V [Ch.II-8]. Dans la gamme de fonctionnement d'une pile à combustible PEM, la couche catalytique peut donc être en partie recouverte d'une couche d'oxyde de platine, ce qui peut constituer un frein à la réaction de réduction de l'oxygène. Ce phénomène d'oxydation du catalyseur peut notamment expliquer une partie de la différence entre la tension théorique à vide (1.23 V dans les CSTP) et l'OCV réellement mesuré (de l'ordre de 0.9 à 1.1 V). On parle de « potentiel mixte » qui est la résultante de plusieurs réactions dont les constantes de temps sont proches [Ch.II-1]. Ce phénomène n'est pas pris en compte ici. Par conséquent, la modélisation de l'OCV dans nos travaux sera considérée comme approximative.

II.1.f. Modèle final

La tension cellule et les différentes pertes sont exprimées via les équations (II.40) à (II.44).

$$U_{cell}(j) = E_{rev} - \eta_{act}(j) - \eta_{diff}(j) - \eta_{ohm}(j) \quad \text{(II.40)}$$

$$E_{rev} = E^0_{rev}(T,P) + \frac{RT}{nF}\ln\left[P_{H_2}\left(P_{O_2}{}^{\frac{1}{2}}\right)\right] \quad \text{(II.41)}$$

$$\eta_{act}(j) = \frac{RT}{\alpha nF}\ln\left(\frac{j+J_n}{J_0}\right) \quad \text{(II.42)}$$

$$\eta_{diff}(j) = \left|\frac{RT}{\beta nF}\ln\left(1-\frac{j}{J_{lim}}\right)\right| \quad \text{(II.43)}$$

$$\eta_{ohm}(j) = R_{ohm}j \quad \text{(II.44)}$$

En synthétisant toutes les équations précédentes, l'expression de la tension cellule utilisée pour la modélisation est donnée par l'équation (II.45).

$$U_{cell}(j) = E_{rev}^{0}(T,P) - \frac{RT}{nF}\ln\left[P_{H_2}\left(P_{O_2}{}^{\frac{1}{2}}\right)\right] - \frac{RT}{\alpha nF}\ln\left(\frac{j+J_n}{J_0}\right) - \left|\frac{RT}{\beta nF}\ln\left(1-\frac{j}{J_{lim}}\right)\right| - R_{ohm}j \quad \text{(II.45)}$$

Les paramètres du modèle à identifier sont donc *a priori* : α, J_n, J_0, β, J_{lim} et R_{ohm}.

La plupart des courbes de polarisation obtenues lors de cette campagne ne présentent pas de coude de diffusion : il est donc compliqué de modéliser les pertes par diffusion à l'aide d'un logarithme. **On fait donc le choix de modéliser les pertes par diffusion par une relation linéaire en fonction de la densité de courant**. En effet, cela se justifie par le fait que, si l'on considère que $j >> J_{lim}$, l'équation (II.43) devient l'équation (II.46). En introduisant un paramètre appelé résistance de diffusion R_{diff} selon l'expression (II.47), on aboutit alors à l'équation (II.48).

$$\eta_{diff}(j) = \frac{RT}{\beta nF J_{lim}} j \quad \text{(II.46)}$$

$$R_{diff} = \frac{RT}{\beta nF J_{lim}} \quad \text{(II.47)}$$

$$\eta_{diff}(j) = R_{diff} j \quad \text{(II.48)}$$

L'expression globale de la tension cellule sur laquelle se base le modèle est donnée par l'équation (II.49).

$$U_{cell}(j) = E_{rev}^{0}(T,P) - \frac{RT}{nF}\ln\left[P_{H_2}\left(P_{O_2}{}^{\frac{1}{2}}\right)\right] - \frac{RT}{\alpha nF}\ln\left(\frac{j+J_n}{J_0}\right) - R_{diff}j - R_{ohm}j \quad \text{(II.49)}$$

Dans ce modèle, **la résistance ohmique R_{ohm} est estimée par spectroscopie d'impédance**.

On fait le choix de fixer le coefficient de transfert de charge α à 0.5, comme cela a été proposé dans de précédents travaux au laboratoire [Ch.II-1] [Ch.II-9]. D'autres équipes ont également opté pour ce choix dans la littérature [Ch.II-10] [Ch.II-11] [Ch.II-12]. Ce choix peut notamment être motivé par le fait que la pente de Tafel est souvent identifiée comme égale à 70 mV/dec à 80°C aux faibles densités de courant.

Finalement, **les paramètres du modèle à estimer sont J_n, J_0 et R_{diff}.**

Pour la partie modélisation, comme pour l'analyse des résultats présentée au chapitre I, **on s'intéresse à la tension cellule moyenne équivalente calculée à partir de la tension stack**.

II.2. Modélisation courbe à courbe de la campagne PEX sur stack 4P

Dans cette partie, on cherche à appliquer le modèle à la campagne PEX Benchmark réalisée sur le stack 4P. Le modèle utilisé repose sur l'équation (II.49).

Le modèle est implémenté sous Matlab. L'identification des différents paramètres est réalisée à l'aide de l'algorithme d'optimisation « cmaes » (CMAES, pour Covariance Matrix Adaptation

Evolution Strategy). L'identification des paramètres du modèle consiste à déterminer le jeu de paramètres pour lequel l'erreur quadratique est la plus faible possible entre la courbe de polarisation expérimentale et celle donnée par le modèle. On appele « fonction objectif » l'erreur que l'algorithme doit minimiser.

Pour une identification sur une courbe de polarisation, l'erreur quadratique $\varepsilon_{fobj,VI}$ à minimiser est donnée par l'équation (II.50).

$$\varepsilon_{fobj,VI} = \sum_{j} \left(\frac{U_{cell,est}(j) - U_{cell,\exp}(j)}{U_{cell,exp}(j)} \right)^2 \quad \text{(II.50)}$$

Avec $U_{cell,est}$ la tension cellule moyenne estimée par le modèle et $U_{cell,exp}$ celle mesurée expérimentalement pour la densité de courant *j*.

II.2.a. Modélisation des courbes de référence pour le stack 4P

Dans cette partie, on cherche à modéliser les courbes de polarisation de référence à l'aide du modèle proposé. La campagne PEX sur le stack 4P a duré 26 jours au total. Deux courbes de référence sont effectuées chaque jour : une en début de journée et l'autre en fin de journée. Les courbes de référence sont réalisées dans des mêmes conditions opératoires à savoir T = 80°C, P = 1.5 bara, HR_{H2} = 50 %, HR_{air} = 50 %. On pourra se référer à la partie I.3 du chapitre I pour plus d'informations.

On ne s'intéresse pas pour le moment à de la modélisation en conditions opératoires variables. L'idée est de voir si l'on peut voir une évolution significative des paramètres du modèle au cours du temps, ce qui traduirait une dégradation du composant au cours des différents PEX réalisés. **Dans cette partie, on cherche à déterminer un jeu de paramètres (J_0, J_n, R_{diff}) pour chacune des 52 courbes de référence réalisées pendant la campagne. Il s'agit d'une identification courbe à courbe.**

Les courbes de référence ne comportent que quatre SIE, qui ont été réalisées sur les paliers à 1 A/cm², 0.62 A/cm², 0.38 A/cm² et 0.07 A/cm². A défaut de connaître la résistance ohmique pour chacune des densités de courant des courbes de référence, on fera l'hypothèse que la résistance ohmique est constante par morceaux sur chacun des intervalles définis par les quatre densités de courant pour lesquelles une SIE a été effectuée. Cette hypothèse est formulée par l'équation (II.51).

$$\begin{cases} R_{ohm}(j) = R_{ohm}(j = 0.07\ \mathrm{A/cm^2}) \text{ pour } 0\ \mathrm{A/cm^2} \leq j \leq 0.07\ \mathrm{A/cm^2} \\ R_{ohm}(j) = R_{ohm}(j = 0.38\ \mathrm{A/cm^2}) \text{ pour } 0.07\ \mathrm{A/cm^2} < j \leq 0.38\ \mathrm{A/cm^2} \\ R_{ohm}(j) = R_{ohm}(j = 0.62\ \mathrm{A/cm^2}) \text{ pour } 0.38\ \mathrm{A/cm^2} < j \leq 0.62\ \mathrm{A/cm^2} \\ R_{ohm}(j) = R_{ohm}(j = 1\ \mathrm{A/cm^2}) \text{ pour } 0.62\ \mathrm{A/cm^2} < j \leq 1\ \mathrm{A/cm^2} \end{cases} \quad \text{(II.51)}$$

Afin d'évaluer la cohérence de l'estimation obtenue à l'aide du modèle, on calcule l'erreur relative sur la tension cellule ε_{Ucell} qui se fait à partir de la différence entre la tension cellule moyenne expérimentale et la tension cellule moyenne estimée par le modèle selon l'équation (II.52). L'erreur relative dépend de la courbe de polarisation et de la densité de courant considérées. L'erreur relative moyenne est donnée par la moyenne de l'ensemble des erreurs relatives en valeurs absolues sur l'ensemble des points et des courbes. L'erreur relative maximale est l'erreur la plus élevée en valeur absolue.

$$\varepsilon_{Ucell}(courbe,j) = 100 \times \frac{U_{cell,est}(courbe,j) - U_{cell,exp}(courbe,j)}{U_{cell,exp}(courbe,j)} \quad \text{(II.52)}$$

Les journées d'essais sont numérotées de 1 à 26 : les journées 1 à 12 pour le PEX Benchmark et 13 à 26 pour le PEX Exotique (composé de l'ensemble des PEX Exotiques). Le tableau I.8 présenté dans le paragraphe I.4 du chapitre I explique la numérotation des journées.

Lorsqu'on modélise les courbes de référence de la campagne PEX, l'erreur moyenne obtenue est de 0.66 % (en raisonnant en valeurs absolues). L'erreur maximale (en valeur absolue) est de 2.67 % et est obtenue pour le point à 1 A/cm² de la courbe de référence n°23 (réalisée lors de la journée 12 de la campagne). A titre d'exemple, la figure II.3 montre les courbes de référence expérimentale et estimée à l'aide du modèle pour la courbe de référence n°23 ainsi que les valeurs d'erreurs associées. Des résultats similaires sont obtenus pour les autres courbes. On constate que le modèle proposé permet bien d'estimer les courbes de polarisation de référence avec une précision satisfaisante.

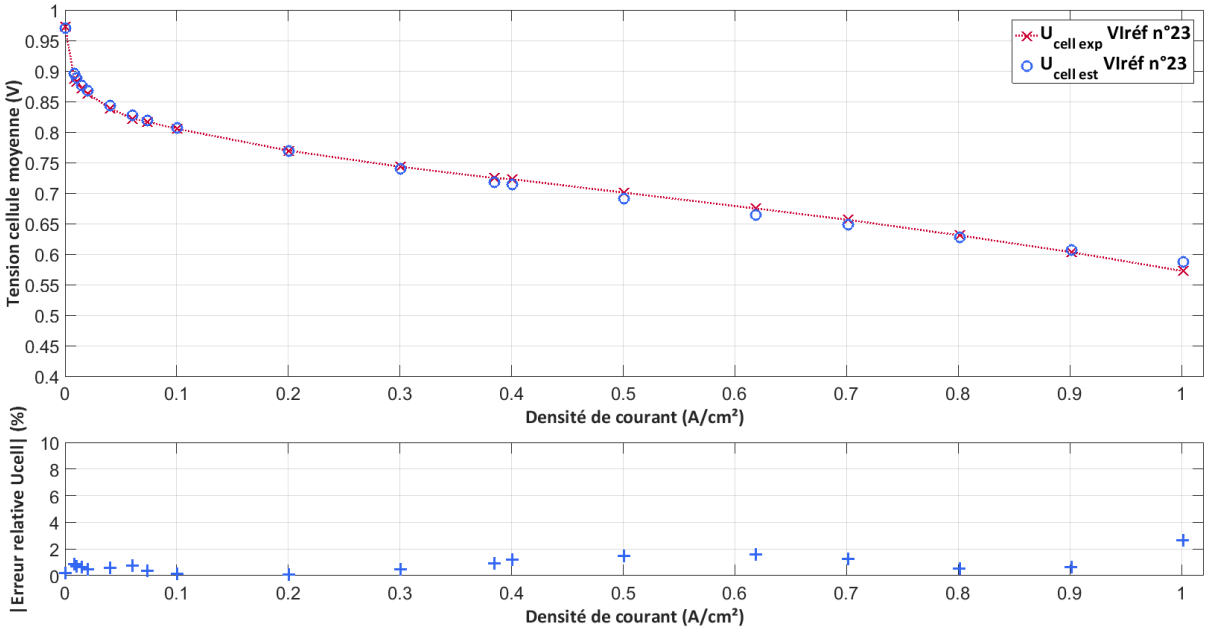


Figure II.3 - Courbes de polarisation expérimentale et estimée pour la VIréf n°23 et erreur relative calculée sur la tension cellule moyenne

La figure II.4 présente l'évolution des paramètres J_0, J_n et R_{diff} identifiés à l'aide du modèle en début ou en fin de journée pour l'ensemble des courbes de référence de la campagne PEX.

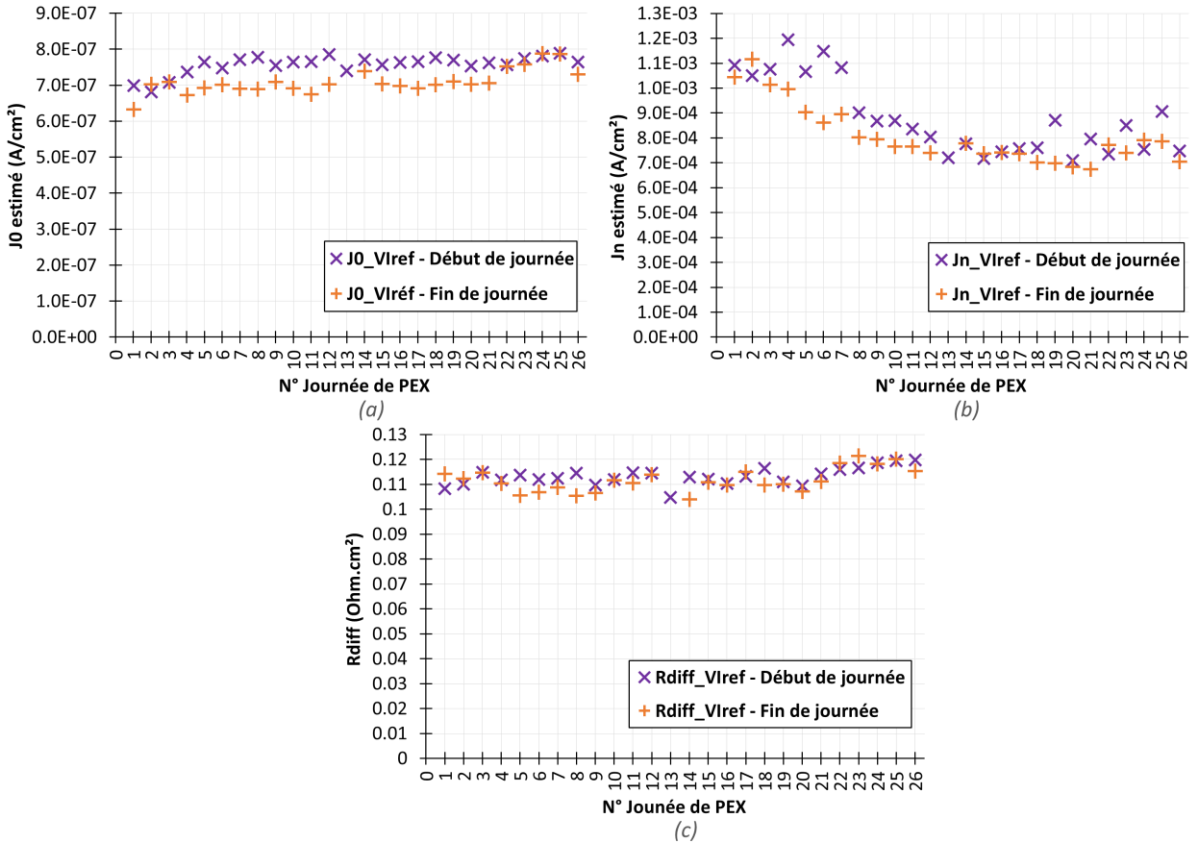


Figure II.4 - Valeurs identifiées pour les paramètres J_0, J_n et R_{diff} pour les courbe de polarisation de référence

Si l'on observe les valeurs identifiées à partir des courbes de référence en début de journée, on peut voir que la résistance de diffusion identifiée a augmenté entre la première et la dernière journée de PEX d'environ 11 %, ce qui est une tendance en adéquation avec le vieillissement supposé du stack au cours de la campagne. Ce paramètre semble varier également entre le début et la fin d'une même journée (variation maximale de l'ordre de 9 % observée pour la journée 14). Il semblerait donc que le paramètre R_{diff} soit influencé par les phénomènes réversibles, probablement liés à la gestion de l'eau au sein du stack.

On observe une augmentation de la densité de courant d'échange et une diminution de la densité de courant parasite au cours de la campagne. Ces observations ne sont pas celles attendues puisque l'on s'attend à ce que la densité de courant d'échange diminue avec le vieillissement du stack, traduisant notamment la dégradation de la couche active qui s'opère dans le temps. De même, la densité de courant de crossover devrait augmenter au cours du temps, ce qui serait le reflet de la dégradation de la membrane.

Une voltammétrie cyclique sur stack a été réalisée au début et à la fin de la campagne PEX, dans les conditions opératoires de référence. L'exploitation des deux voltammogrammes obtenus (présentés dans l'annexe II.2) permet de mettre en évidence une diminution de la surface active estimée à 29 % et une augmentation de la densité de courant de crossover de l'ordre de 7 % (valeurs issues de la voltammétrie sur stack). On sait que les valeurs des paramètres J_0 et J_n qui peuvent être déduites de la voltammétrie cyclique ne sont pas nécessairement identiques aux valeurs identifiées à partir du modèle des courbes de polarisation. Cependant, l'exploitation de la voltammétrie cyclique semble mettre en doute les résultats d'identification des paramètres J_0 et J_n.

En observant l'équation (II.42) relative aux pertes d'activation, on peut mettre en lumière une source possible d'erreurs dans l'identification des paramètres. En effet, si l'on considère que le paramètre J_0 diminue alors que le paramètre J_n augmente, les termes « J_0 » et « $1/J_n$ » diminuent tous les deux au cours du temps. Il peut donc y avoir un effet de compensation entre l'évolution du J_0 et du J_n lors de l'identification : le modèle ne serait pas capable de découpler les deux paramètres en fonction du temps, ce qui amènerait à identifier des termes non cohérents. Ce problème montre déjà les limites d'une identification courbe à courbe : pour y remédier, une identification multi-courbes serait nécessaire.

On propose donc plutôt de s'intéresser à l'évolution des différentes pertes estimées à l'aide du modèle (pertes d'activation et pertes par diffusion) en fonction de la journée de PEX considérée. Cette évolution est présentée pour le point à 1 A/cm² sur la figure II.5. Les pertes ohmiques à 1 A/cm² obtenues à l'aide des données des SIE sont également présentées sur cette figure à titre d'information. Le tableau II.1 donne la variation de ces différentes pertes estimées en début de journée sur la campagne PEX Benchmark (comparaison entre la VIréf en début de campagne et la VIréf en fin du PEX Benchmark) ainsi que sur l'ensemble de la campagne PEX (PEX Benchmark et PEX Exotiques - comparaison entre la VIréf en début de campagne et la VIréf en fin de campagne).

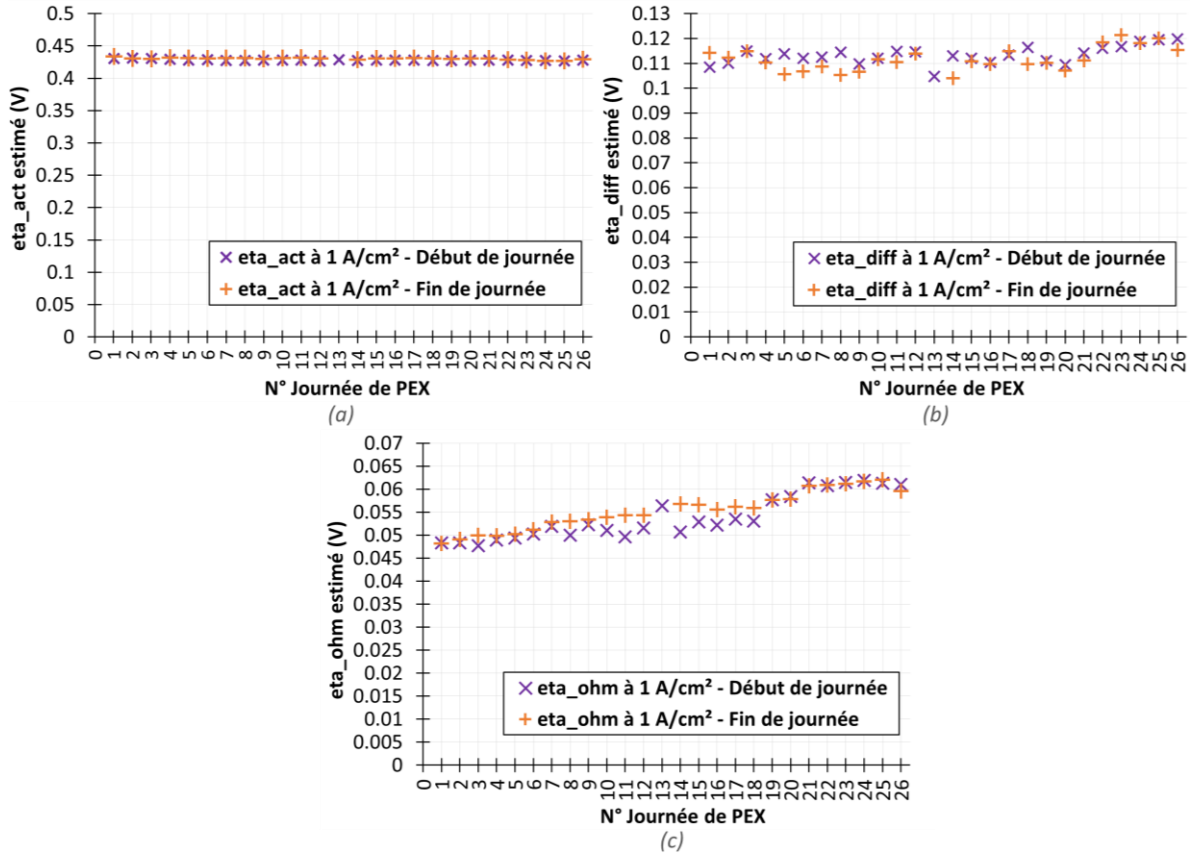


Figure II.5 - Evolution des pertes d'activation et des pertes par diffusion estimées à 1 A/cm² à l'aide du modèle pour les courbes de polarisation de référence

	$\Delta\eta_{act}$	$\Delta\eta_{diff}$	$\Delta\eta_{ohm}$
Variation sur la campagne PEXB en début de journée (VIréf 11 par rapport à VIréf 1)	- 0.48 %	+ 3.4 %	+ 3.9 %
Variation sur l'ensemble de la campagne PEXB + PEXE en début de journée (VIréf 51 par rapport à VIréf 1)	- 0.63 %	+ 10.5 %	+ 26.2 %

Tableau II.1 - Variation des pertes d'activation et de diffusion estimées à 1 A/cm² par le modèle et des pertes ohmiques déterminées à l'aide des SIE sur les courbes de référence entre la première et la dernière journée de PEX (toujours en début de journée)

On constate que les pertes d'activation estimées par le modèle ont peu évolué au cours du temps. Entre le début et la fin d'une même journée, les pertes d'activation estimées varient très peu également. Ces observations semblent cohérentes avec le fait que l'on constate très peu de différences aux basses densités de courant (en dessous de 0.2 A/cm²) entre les courbes de référence obtenues lors des campagnes, comme on peut le voir sur les figures I.6, I.7 et I.14 du chapitre I. Néanmoins, la cohérence des valeurs des pertes d'activation identifiées par le modèle au vu des résultats issus des voltammétries cycliques peut interpeller. Cela interroge sur les conditions hydriques aux basses densités de courant lors des courbes de polarisation et lors des voltammétries. Le suivi des pertes montre une augmentation non négligeable des pertes par diffusion et des pertes ohmiques sur l'ensemble de la campagne PEX qui reste cependant modérée si l'on ne considère que la campagne PEX Benchmark. Ces résultats d'identification ne remettent donc pas en cause l'approche de modélisation puisque le modèle est ajusté par rapport aux données du PEX Benchmark. Cependant, il faudra être prudent lorsqu'on exploitera les données issues des PEX Exotiques.

II.2.b. Modélisation des courbes du PEX pour le stack 4P

II.2.b.i. PEX Benchmark

Il s'agit ici d'effectuer une identification des paramètres du modèle sur les 32 courbes qui composent le PEX Benchmark. On pourra se reporter au tableau I.8 du chapitre I pour avoir une synthèse des points réalisés. Afin d'étudier la dépendance des paramètres du modèle aux conditions opératoires, **on souhaite dans un premier temps effectuer une identification courbe à courbe, c'est-à-dire que l'on détermine un jeu de paramètres (J_0, J_n, R_{diff}) pour chaque courbe.** Il y a donc au total 96 paramètres à déterminer. Pour éprouver la cohérence des résultats d'identification par rapport aux données expérimentales, on calcule l'erreur relative ε_{Ucell} selon l'équation (II.52).

Les 32 courbes de polarisation du PEX Benchmark sont simulées à l'aide du modèle. L'erreur relative moyenne en considérant l'ensemble des courbes du PEX est de 0.58 % et l'erreur maximale est de 2.8 % (obtenue pour le point à 0.8 A/cm² de la courbe 20). Les figures II.6 et II.7 montrent les courbes de polarisation expérimentales et estimées pour les courbes C1 et C20 (correspondant à l'estimation la moins bonne) du PEX Benchmark ainsi que l'erreur relative (en valeur absolue) calculée entre la tension cellule moyenne mesurée et estimée pour chacun des paliers de densité de courant de ces courbes. On peut voir que le modèle permet bien d'obtenir une estimation très satisfaisante des performances en fonction du jeu de conditions opératoires choisi.

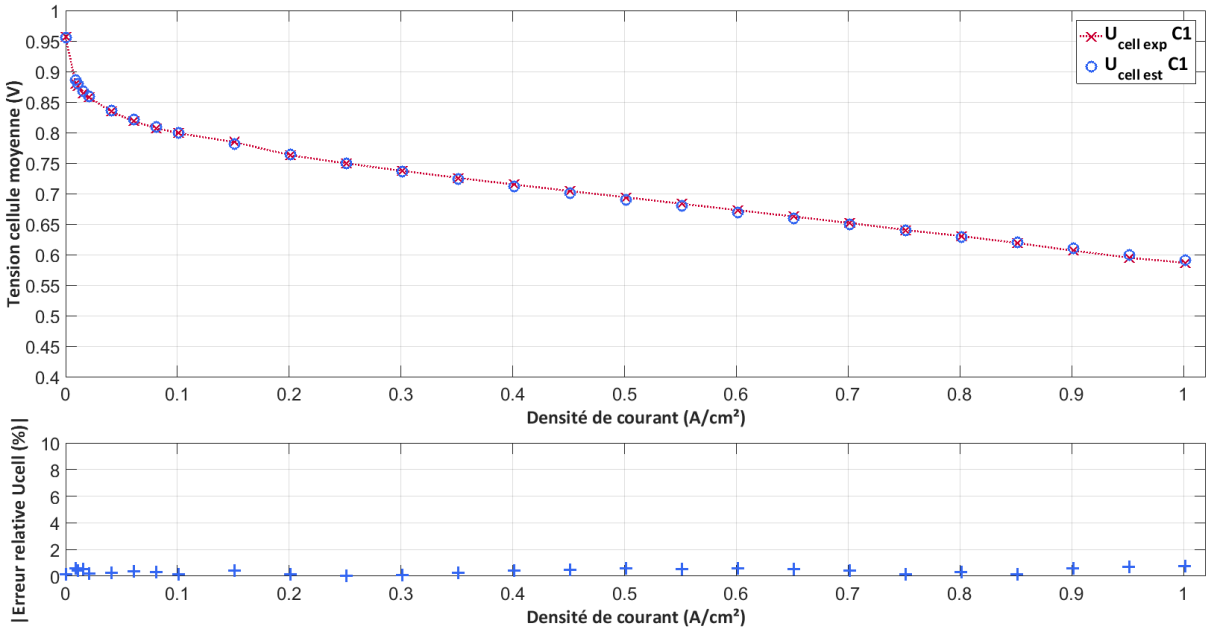


Figure II.6 - Courbes de polarisation expérimentale et estimée C1 (T = 80°C, P = 1.5 bara, HR_{air} = HR_{H2} = 50%) et erreur relative calculée sur la tension cellule moyenne

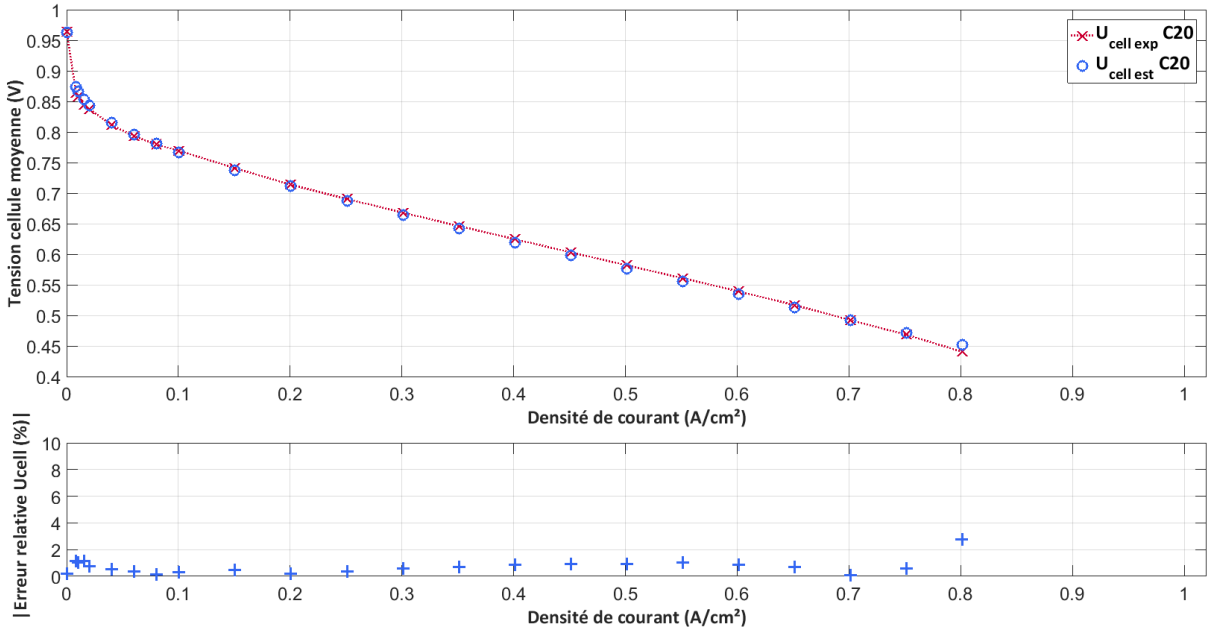


Figure II.7 - Courbes de polarisation expérimentale et estimée C20 (T = 80°C, P = 1 bara, HR_{air} = HR_{H2} = 30%) et erreur relative calculée sur la tension cellule moyenne

Au vu des problèmes rencontrés lors de la modélisation des courbes de référence, il convient de s'intéresser à l'évolution des pertes en fonction des courbes du PEX Benchmark. Afin de pouvoir effectuer la comparaison sur l'ensemble de ces courbes, on regarde les pertes évaluées à 0.6 A/cm² (car toutes les courbes ne vont pas jusqu'à 1 A/cm²) qui sont présentées sur la figure II.8. Il y a bien une évolution notable des pertes à 0.6 A/cm² en fonction de la courbe considérée. On ne note pas d'incohérences majeures dans l'ordre de grandeur et la tendance d'évolution des paramètres identifiés. Il semblerait que le modèle soit capable de repérer l'évolution des pertes d'activation en fonction des conditions opératoires, certainement grâce à une variation de ces pertes de plus grande amplitude par rapport aux variations observées sur les courbes de référence.

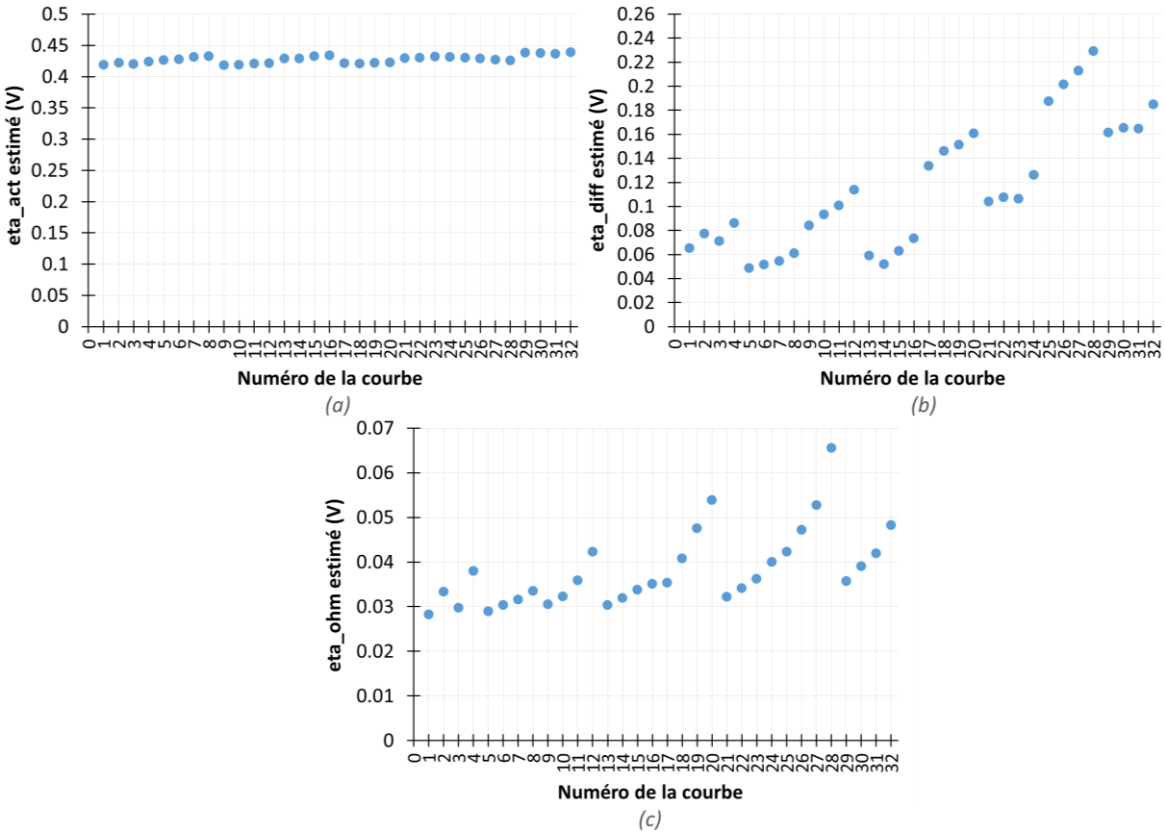


Figure II.8 - Evolution des pertes identifiées à 0.6 A/cm² pour chaque courbe de polarisation du PEX Benchmark

Les figures II.9, II.10 et II.11 présentent respectivement les paramètres J_0, J_n et R_{diff} identifiés à l'aide du modèle pour l'ensemble des courbes du PEX Benchmark.

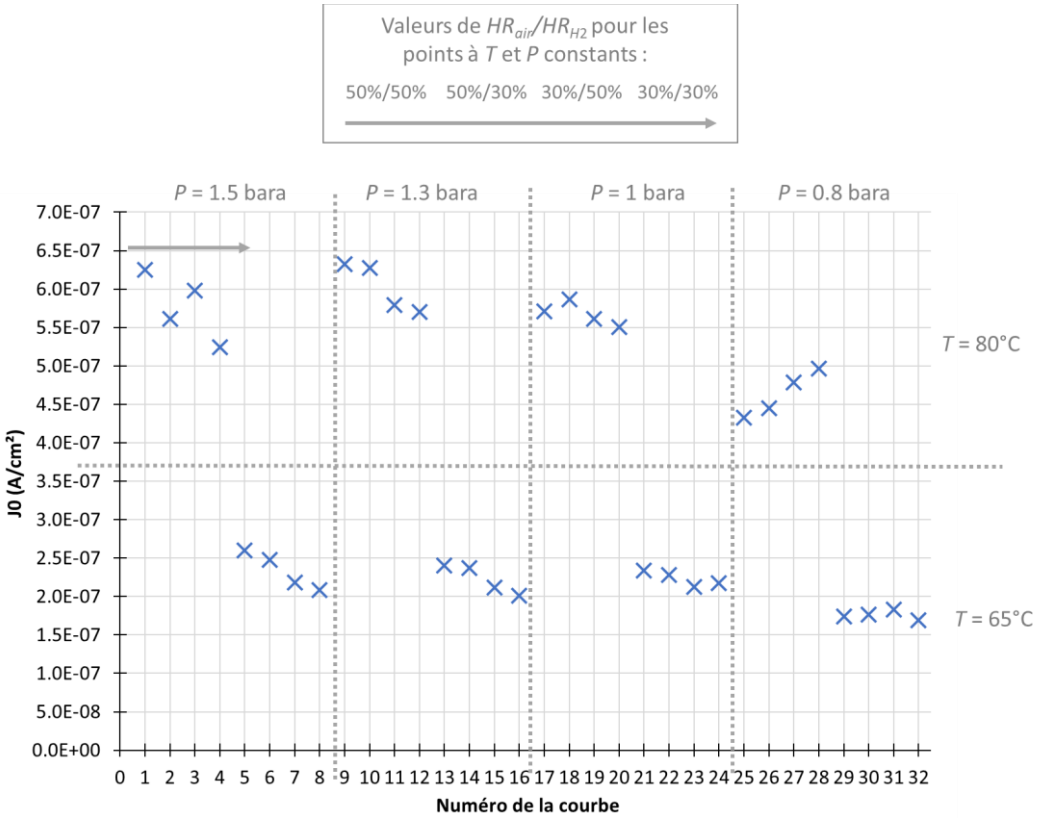


Figure II.9 - Valeurs des J_0 identifiés à l'aide du modèle pour les courbes de polarisation du PEX Benchmark

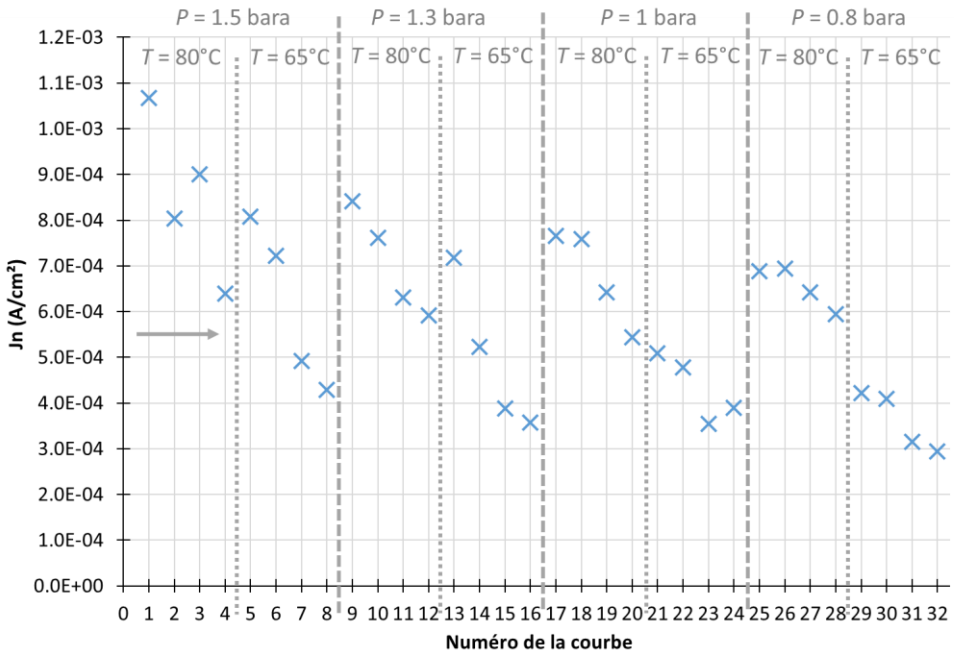


Figure II.10 - Valeurs des J_n identifiés à l'aide du modèle pour les courbes de polarisation du PEX Benchmark

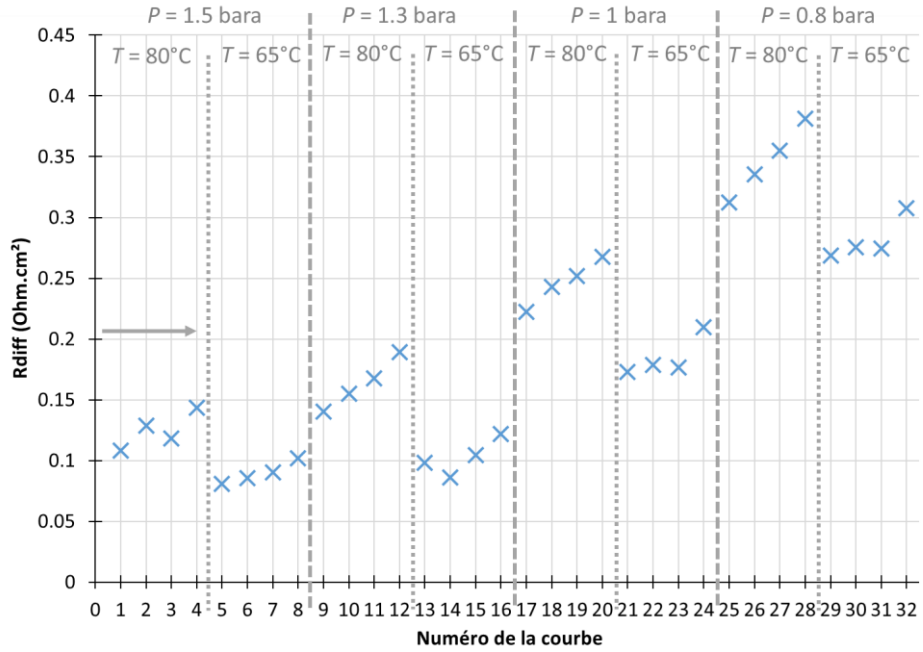


Figure II.11 - Valeurs des R_{diff} identifiés à l'aide du modèle pour les courbes de polarisation du PEX Benchmark

Remarque : Les résultats de l'identification sont également donnés dans le tableau de l'annexe II.3.

Les résultats d'identification de la densité de courant d'échange J_0 montrent que l'effet de la température sur ce paramètre est prépondérant par rapport aux autres facteurs étudiés. La densité de courant d'échange est d'autant plus élevée que la température est élevée. Cela s'explique par le fait que la température est un facteur qui favorise la cinétique des réactions. On observe que la densité de courant d'échange diminue lorsque la pression diminue. Là encore, il est connu que la pression favorise la cinétique des réactions. Cette diminution du J_0 avec la diminution de la pression est plus marquée à 80°C qu'à 65°C. Il est plus compliqué de donner une tendance d'évolution du paramètre J_0 en

fonction des humidités relatives de gaz. A 1.3 bara et 1.5 bara, l'augmentation de l'humidité relative de l'air ou de l'hydrogène a un impact positif sur la valeur du J_0. Il semblerait qu'entre les deux humidités relatives, ce soit l'humidité relative de l'air qui ait la plus grande influence. Aux basses pressions, notamment à 65°C, la valeur du J_0 évolue de façon moins significative entre les différents couples HR_{air}/HR_{H2}. Pour les points les plus « extrêmes » pour lesquels on travaille à 80°C et 0.8 bara, la tendance d'évolution observée aux pressions de 1.3 et 1.5 bara semble s'inverser : lorsque l'humidité relative augmente, la valeur du J_0 diminue.

Pour un même niveau de pression et un couple HR_{air}/HR_{H2} identique, la densité de courant parasite J_n identifiée est en général plus élevée à 80°C qu'à 65°C. Cela est cohérent avec le fait que la température favorise le crossover de gaz à travers la membrane. On constate également une diminution du J_n lorsque la pression diminue : cela peut être lié à la diminution de concentration en gaz au niveau de la membrane qui doit de fait limiter le crossover par rapport aux pressions plus élevées. On remarque que la densité de courant parasite est plus élevée lorsque l'humidité relative (de l'air ou de l'hydrogène) est plus élevée. Les variations du J_n en fonction des humidités relatives sont moins marquées aux basses pressions.

Les paramètres J_0 et J_n présentent une allure d'évolution en fonction des humidités relatives plus chahutée. Il semblerait qu'une humidité relative plus élevée entraîne la plupart du temps une densité de courant d'échange J_0 et une densité de courant parasite J_n plus élevées.

Concernant la résistance de diffusion R_{diff}, c'est la pression qui a le plus d'impact : plus la pression est faible, plus la résistance de diffusion R_{diff} identifiée est élevée. Cela se justifie par le fait qu'en diminuant la pression, les gaz réactifs ont nécessairement plus de mal à se diffuser au sein des différentes couches de la pile. L'effet de la température est également visible sur la valeur du R_{diff} identifiée. En effet, ce paramètre est plus élevé à 80°C qu'à 65°C. Une température plus élevée favorise normalement l'évaporation de l'eau et limite donc les problèmes diffusifs par rapport à une température plus faible. Néanmoins, comme cela semble être le cas ici, une température plus élevée favorise également la déshydration de l'ionomère présent dans les couches actives et impacte donc négativement la diffusion des protons dans les couches actives et la formation des points triples. Cela expliquerait l'allure d'évolution du paramètre R_{diff}. Les conclusions quant à l'influence des humidités relatives de gaz sont différentes suivant que l'on travaille à 80°C ou à 65°C. A 80°C, les valeurs du R_{diff} évaluées sont plus faibles pour le couple HR_{air}/HR_{H2} de 50%/50% et plus élevée pour 30%/30%. Pour 65°C, les résistances de diffusion identifiées sont plutôt homogènes entre les différentes combinaisons de HR_{air}/HR_{H2}, excepté pour le couple HR_{air}/HR_{H2} de 30%/30% pour lequel la résistance de diffusion est plus élevée que pour les autres couples testés. Un apport en eau (via l'humidification des gaz entrants) moins important devrait *a priori* être favorable à la diffusion des gaz. Cependant, l'augmentation de l'humidité relative des gaz entrants semble être ici favorable vis-à-vis des phénomènes de diffusion au sens large en améliorant le transport de protons au sein de l'ionomère des couches actives. La résistance de diffusion R_{diff} telle que nous l'avons définie semble donc englober la diffusion des gaz actifs au sein des différentes couches de la PAC mais également la diffusion des protons au sein de la couche active.

Il est possible de réaliser une analyse de sensibilité sur les valeurs des paramètres J_0, J_n et R_{diff} identifiés à l'aide du modèle. Cela doit permettre de mieux appréhender l'influence de chacune des

conditions opératoires sur ces paramètres. La figure II.12 montre les moyennes[i] obtenues pour chacun des niveaux testés pour chaque condition opératoire.

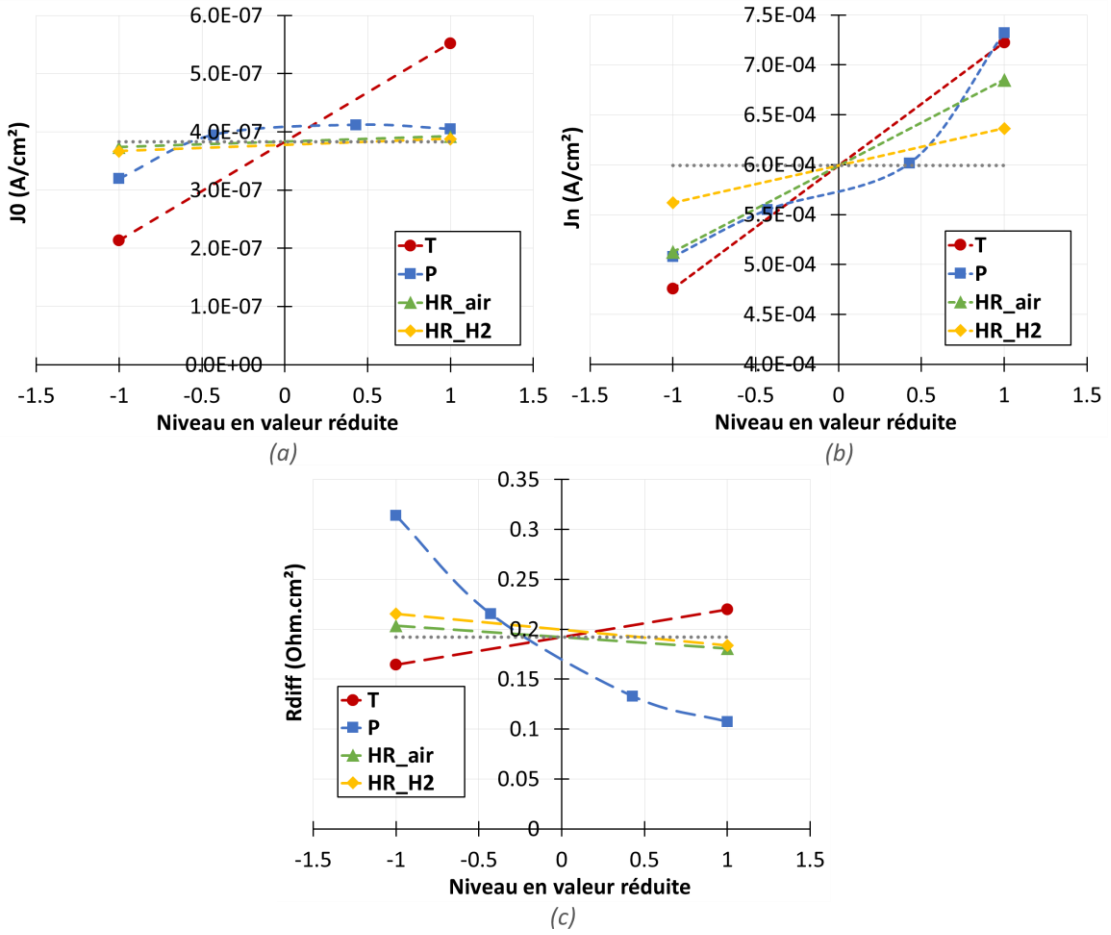


Figure II.12 - Graphe des moyennes obtenues pour chacun des niveaux testés pour les différentes conditions opératoires pour le PEX Benchmark

L'analyse de sensibilité confirme que, dans le domaine opératoire défini, le facteur influant le plus sur la densité de courant d'échange est la température. La pression impacte également ce paramètre essentiellement pour les basses pressions. L'influence des humidités relatives de gaz sur ce paramètre est faible.

Les résultats montrent que le facteur ayant le plus fort impact sur la densité de courant parasite est la température, suivi ensuite par la pression. Il apparaît que l'humidité relative de l'air a une influence non négligeable sur ce paramètre alors que l'influence de l'humidité relative de l'hydrogène est moins significative.

Enfin, la pression est le facteur qui influence majoritairement la résistance de diffusion. La température a une influence sur ce paramètre qui reste plus modérée par rapport à la pression. Les humidités relatives semblent peu impacter la valeur de la résistance de diffusion.

II.2.b.ii. PEX Exotiques

[i] Se référer au chapitre I paragraphe I.4.b > Analyse de sensibilité aux conditions opératoires pour plus de précisions sur l'analyse de sensibilité.

Dans un premier temps, on réalise ici une identification courbe à courbe des paramètres du modèle sur les courbes des différents PEX Exotiques. La figure II.13 illustre les valeurs des paramètres J_0, J_n et R_{diff} identifiés à l'aide du modèle pour les différents PEX Exotiques mais également pour le PEX Benchmark afin de pouvoir réaliser des comparaisons (*a minima* visuelles).

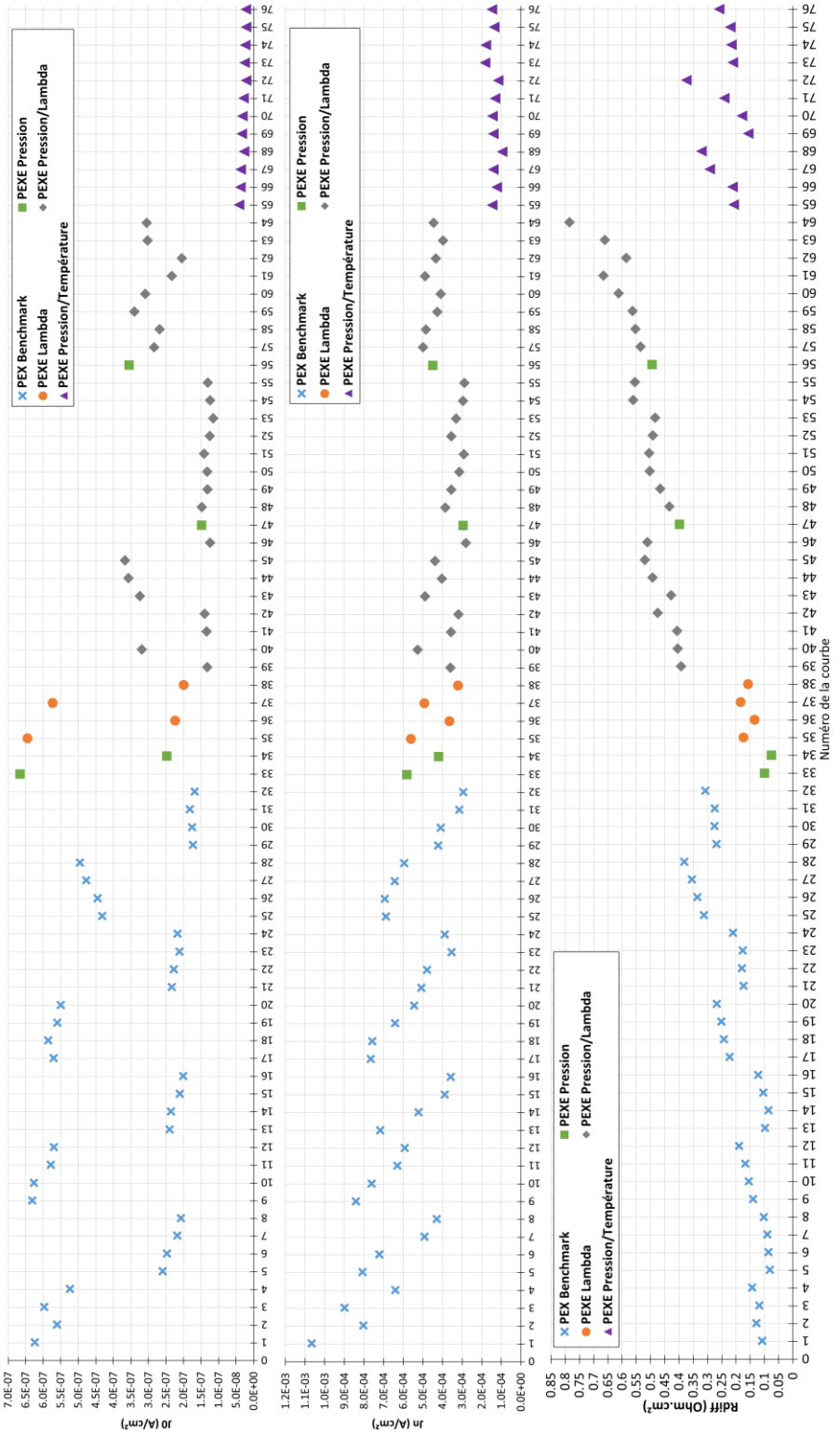


Figure II.13 – Valeurs des paramètres J_0, J_n et R_{diff} identifiés à l'aide du modèle pour les courbes de polarisation de la campagne PEX complète

On s'intéresse ici à quelques points des PEX Exotiques afin de les comparer à des points du PEX Benchmark. L'idée est d'avoir une meilleure idée de l'influence de chaque facteur sur les paramètres J_0, J_n et R_{diff}, notamment pour les conditions opératoires moins habituelles.

➢ **PEX Exotique Pression**

La figure II.14 montre les paramètres J_0, J_n et R_{diff} identifiés aux différentes pressions et températures pour HR_{air} = 30% et HR_{H2} = 50%. Les points réalisés à 0.65 bara et 1.7 bara appartiennent au PEX Exotique Pression tandis que les autres points appartiennent au PEX Benchmark.

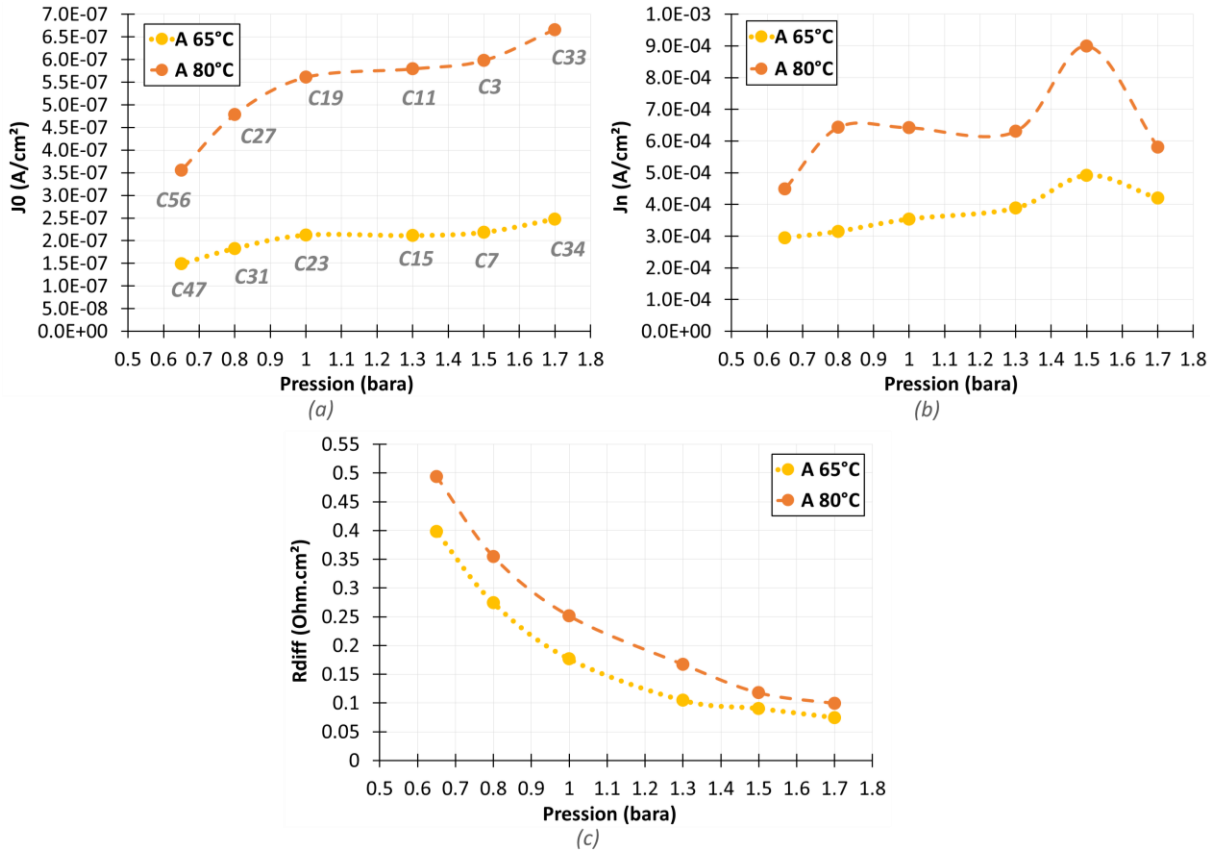


Figure II.14 - Paramètres identifiés pour différents niveaux de pression et de température pour les points du PEX Benchmark et du PEX Pression à HR_{air} = 30% et HR_{H2} = 50%

Tout d'abord, on remarque que les allures des courbes obtenues en fonction de la pression pour un paramètre donné sont relativement semblables pour les deux niveaux de température, même si les variations des paramètres J_0 et J_n sont plus importantes à 80°C.

On peut voir que la densité de courant d'échange augmente lorsque la pression augmente. A 80°C, la tendance d'évolution du J_0 en fonction de la pression n'est pas linéaire et il semble y avoir un palier entre 1.1 et 1.3 bara. En effet, on observe un changement de pente entre ces deux valeurs de pression. Cela est également le cas dans une moindre mesure pour 65°C.

La densité de courant parasite J_n tend à augmenter lorsque la pression augmente. Cela est vérifié pour la courbe à 65°C lorsqu'on suit l'évolution du paramètre J_n qui est plutôt linéaire. Au contraire, il est plus compliqué de définir une tendance générale d'évolution du paramètre à 80°C, car le point à 1.5 bara/80°C semble être un point singulier. Le paramètre J_n identifié pour ce point pourrait cependant être du à une incertitude expérimentale ou bien à une erreur d'identification du modèle.

On constate que plus la pression augmente, plus la résistance de diffusion R_{diff} diminue. L'allure d'évolution de ce paramètre suit une allure exponentielle en fonction de la pression pour les deux niveaux de température. Il semblerait que l'écart entre les deux courbes obtenues pour 65°C et 80°C tend à diminuer lorsque la pression augmente.

- **PEX Exotique Stœchiométrie air**

On s'intéresse dans cette partie au PEX Exotique Stœchiométrie air dans lequel on fait varier la stœchiométrie air. La figure II.15 présente les paramètres J_0, J_n et R_{diff} identifiés aux différentes stœchiométries air et températures pour *P* = 1.3 bara, HR_{air} = 30% et HR_{H2} = 50%. Les points réalisés aux stœchiométries air égales à 2.5 et à 3 appartiennent au PEX Exotique Pression tandis que les points aux autres stœchiométries appartiennent au PEX Benchmark.

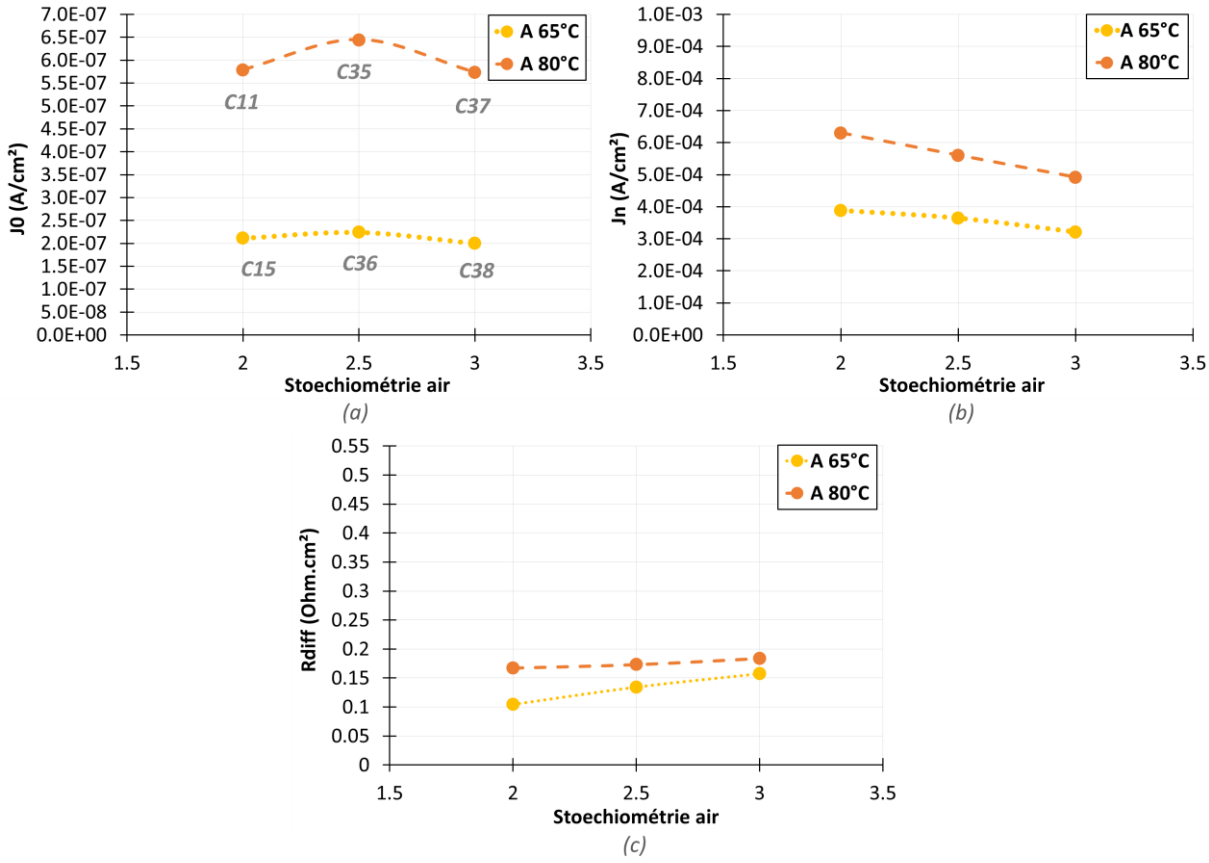


Figure II.15 - Paramètres identifiés pour différents niveaux de stœchiométrie air et de température pour les points du PEX Benchmark et du PEX Stœchiométrie air à P = 1.3 bara, HR_{air} = 30% et HR_{H2} = 50%

A 65°C, la stœchiométrie air a assez peu d'impact sur la densité de courant d'échange J_0. A 80°C, il apparaît que la densité de courant d'échange la plus élevée est obtenue pour une stœchiométrie air égale à 2.5. La diminution de ce paramètre lorsque la stœchiométrie air est égale à 3 pourrait s'expliquer par un assèchement des couches actives du stack.

La densité de courant parasite diminue de façon linéaire lorsque la stœchiométrie air augmente. On peut supposer que lorsque la stœchiométrie augmente, l'inertie des gaz réactifs au sein de la pile à combustible tend à diminuer. En effet, on peut supposer que la perméation de gaz à travers la membrane peut être favorisée par un temps de séjour du gaz en cœur de pile près de la membrane plus long pour les stœchiométries les plus faibles.

L'augmentation de la stœchiométrie air entraîne une légère augmentation de la résistance de diffusion, notamment à 65°C. Ce résultat est une nouvelle fois singulier car une stœchiométrie plus élevée devrait favoriser l'évacuation de l'eau qui pourrait s'accumuler au sein de la pile à combustible, et devrait ainsi favoriser la diffusion des gaz. L'hypothèse privilégiée semble là encore être un assèchement de la couche active avec une modification des caractéristiques diffusives de cette couche (peut-être une rétractation des pores).

- **PEX Exotique Pression- Stœchiométrie air**

Le PEX Exotique Pression-Stœchiométrie air a pour but de déterminer s'il serait possible de compenser la chute de performances observées à basse pression par une stœchiométrie air plus élevée. On comparera uniquement les points de ce PEX et les points du PEX Exotique Pression réalisés à P = 0.65 bara, HR_{air} = 30% et HR_{H2} = 50%. La figure II.16 présente les paramètres J_0, J_n et R_{diff} identifiés aux différentes stœchiométries air et températures pour P = 0.65 bara, HR_{air} = 30% et HR_{H2} = 50%.

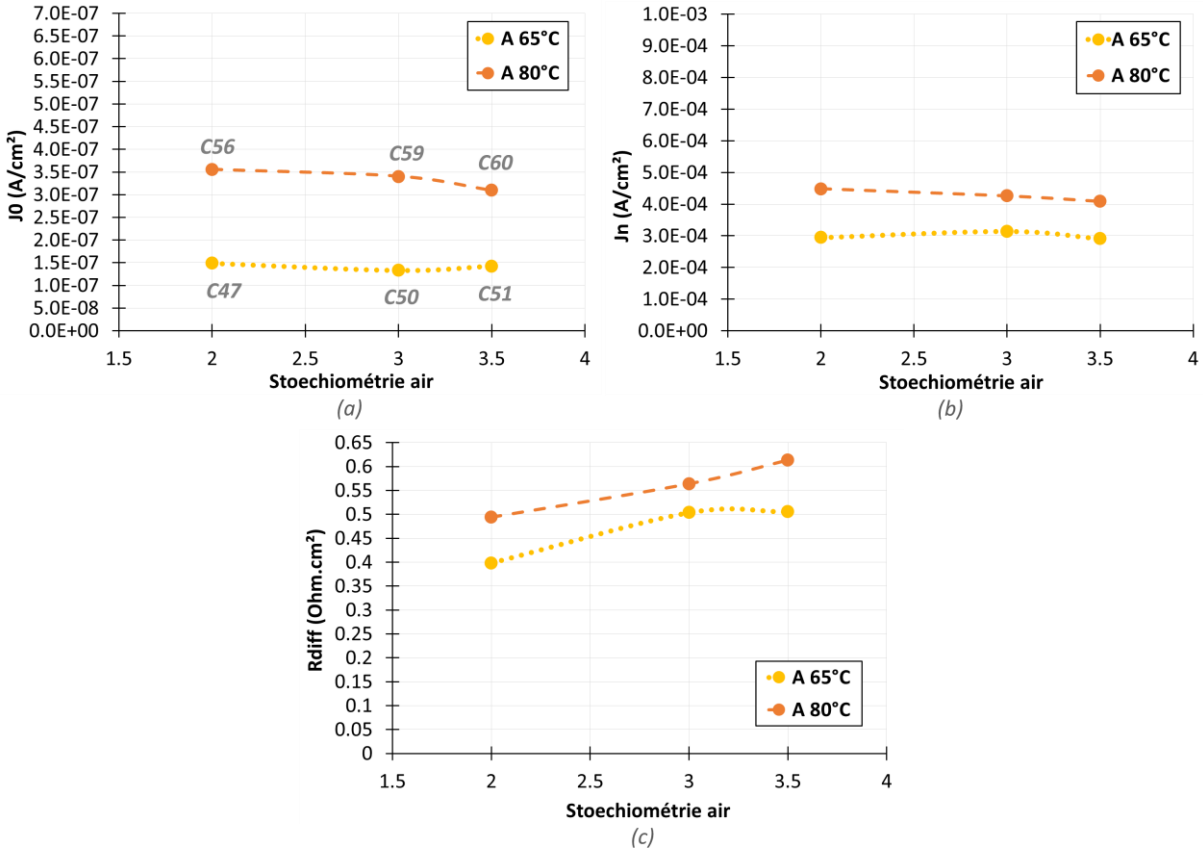


Figure II.16 - Paramètres identifiés pour différents niveaux de stœchiométrie air et de température pour les points du PEX Benchmark et du PEX Pression-Stœchiométrie air à P = 0.65 bara, HR_{air} = 30% et HR_{H2} = 50%

Pour ces points réalisés à très basse pression, l'augmentation de la stœchiométrie air entraîne une légère diminution de la densité de courant d'échange à 80°C et a peu d'impact à 65°C. Travailler à une stœchiométrie air plus élevée ne permet donc pas de compenser la baisse de la concentration en oxygène au sein de la pile due à la diminution de la pression. A 80°C, l'augmentation de la stœchiométrie air semble être plutôt favorable en termes de réduction du crossover de gaz puisqu'elle donne lieu à une légère diminution du paramètre J_n estimé. C'est le paramètre R_{diff} qui paraît être le plus impacté par la modification de la stœchiométrie air aux basses pressions : une augmentation de

la stœchiométrie air entraîne une augmentation de la résistance de diffusion. Seule l'augmentation de la stœchiométrie air de 3 à 3.5 à 65°C ne semble pas influencer la résistance de diffusion estimée. Ces constatations n'étaient pas attendues puisqu'une stœchiométrie plus élevée devrait favoriser l'évacuation de l'eau et la diffusion des gaz. Il faut garder en tête que l'évaporation de l'eau est favorisée par l'abaissement de la pression, qui plus est lorsque la température est élevée. Il est donc probable qu'en augmentant la stœchiométrie air, on favorise l'assèchement de la couche active qui vient modifier les propriétés diffusives de cette couche (phénomène déjà suspecté en basse pression). Il est clair que l'augmentation de la stœchiométrie air aux basses pressions ne permet pas de compenser la chute des performances.

- **PEX Exotique Température-Pression**

Le PEX Exotique Température-Pression est composé de points réalisés à basse température (40, 45 ou 45°C) et basse pression (0.8 ou 1 bara) sans humidification de l'air. Les points présentés ici sont les points de ce PEX réalisés lorsque HR_{H2} = 50%. La figure II.17 présente les paramètres J_0, J_n et R_{diff} identifiés aux différentes températures et pressions pour HR_{air} = 0% et HR_{H2} = 50%.

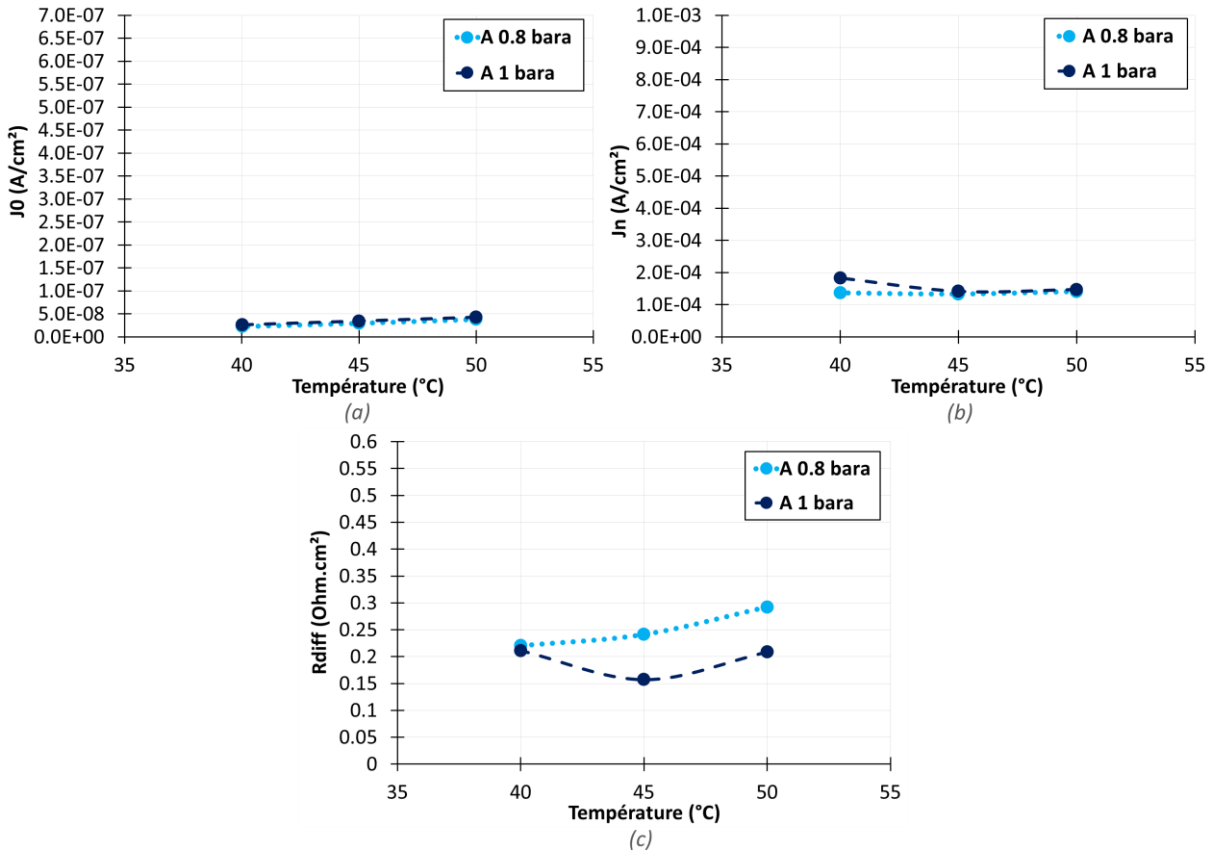


Figure II.17 - Paramètres identifiés pour différents niveaux de température et de pression pour les points du PEX Exotique Température-Pression à HR_{air} = 0% et HR_{H2} = 50%

On remarque que, dans le cadre du PEX Exotique Température-Pression, la température et la pression ont peu d'influence sur les paramètres J_0 et J_n. A 0.8 bara, l'augmentation de la température entre 40 et 50°C provoque une augmentation de la résistance de diffusion R_{diff}. A 1 bara, on obtient plutôt une courbe en cloche qui indique que la valeur de R_{diff} la plus faible est obtenue pour 45°C.

En observant les résultats d'identification donnés sur la figure II.13, on peut clairement voir que les valeurs de la densité de courant d'échange J_0 sont particulièrement faibles pour le PEX Exotique Température-Pression au regard des valeurs de ces paramètres identifiées pour les autres PEX (pour lesquels la température est égale à 65°C ou 80°C), notamment pour les courbes du PEX Benchmark. Cela s'explique par les faibles températures de fonctionnement testées dans ce PEX Exotique (40°C à 50°C) qui limitent la cinétique des réactions. On remarque également que les densités de courant parasites J_n identifiées pour le Exotique Température-Pression sont faibles en comparaison de celles identifiées pour les autres PEX, et particulièrement pour le PEX Benchmark. Cela confirme encore une fois la diminution du crossover de gaz à travers la membrane lorsque la température diminue. Enfin, contrairement à ce qui était attendu, les résistances de diffusion estimées pour le Exotique Température-Pression ne sont pas nécessairement plus élevées que celles estimées pour les autres PEX pourtant réalisés à des températures plus élevées, alors qu'on aurait pensé qu'une faible température (T ≤ 50°C) causerait des problèmes de gestion de l'eau (dus à la présence d'eau liquide). Néanmoins, cela est à rapprocher des suspicions d'assèchement des couches actives déjà évoquées précédemment : une diminution de la température serait dans ce cas favorable. Un fonctionnement à une faible température couplée à une absence d'humidification côté air n'entraîne pas à première vue d'augmentation significative des pertes diffusives par rapport à un fonctionnement dans des conditions opératoires plus classiques.

II.3. Modélisation des courbes de polarisation de la campagne PEX sur stack 4P avec prise en compte de la dépendance aux conditions opératoires

Les résultats de la partie I.2 montrent que certaines conditions opératoires peuvent avoir un impact important ou au contraire un impact faible sur les différents paramètres du modèle de la courbe de polarisation. L'idée développée dans la thèse d'I. Labach [Ch.II-1] est d'utiliser la dépendance des paramètres aux conditions opératoires pour simplifier ce modèle. En supposant que certains paramètres sont indépendants d'un ou plusieurs facteurs, on peut alors, lors de la phase d'identification, faire des regroupements de paramètres pour plusieurs courbes. **On parle de modélisation multi-courbes (en comparaison de la modélisation courbe à courbe)**. Cela permet de réduire le nombre de paramètres à identifier mais également d'avoir une identification plus robuste face aux incertitudes liées aux données expérimentales.

Remarque : lorsqu'on effectue une identification multi-courbes de polarisation, l'erreur quadratique $\varepsilon_{fobj,multiVI}$ que l'algorithme cherche à minimiser est donnée par l'équation (II.53).

$$\varepsilon_{fobj,ultiVI} = \sum_{courbe} \sum_{j} \left(\frac{U_{cell,est}(courbe,j) - U_{cell,\exp}(courbe,j)}{U_{cell,exp}(courbe,j)} \right)^2 \qquad \text{(II.53)}$$

Dans cette partie, on choisit donc de réaliser des identifications en utilisant le même modèle que précédemment mais en y intégrant la dépendance aux conditions opératoires. Les regroupements de paramètres en fonction des conditions opératoires sont basés sur les résultats de la première modélisation courbe à courbe (présentée dans le paragraphe précédent) et de l'analyse de sensibilité

effectuée à l'aide des résultats de l'identification courbe à courbe pour le PEX Benchmark[j]. Plusieurs propositions de regroupement ont été testées ici afin de voir laquelle est la plus satisfaisante. Le tableau II.2 permet d'expliquer quelle dépendance aux conditions opératoires a été choisie pour chacun des cas de regroupement proposés. Dans tous les cas, on considère que la densité de courant d'échange J_0 ne dépend que de la température et de la pression. On estime également que la densité de courant parasite J_n et la résistance de diffusion R_{diff} dépendent de la température et de la pression. La différence entre les trois cas proposés ici vient du fait que l'on considère ou non une dépendance de ces paramètres aux humidités relatives.

Regroupement		Dépendance à *T*	Dépendance à *P*	Dépendance à HR_{air}	Dépendance à HR_{H2}	Nombre de paramètres à identifier		Expression générale
Cas 1	J_0	Oui	Oui	Non	Non	8	Total : **48**	$J_0(T, P)$
	J_n	Oui	Oui	Oui	Oui	32		$J_n(T, P, HR_{air}, HR_{H2})$
	R_{diff}	Oui	Oui	Non	Non	8		$R_{diff}(T, P)$
Cas 2	J_0	Oui	Oui	Non	Non	8	Total : **56**	$J_0(T,P)$
	J_n	Oui	Oui	Oui	Oui	32		$J_n(T, P, HR_{air}, HR_{H2})$
	R_{diff}	Oui	Oui	Oui	Non	16		$R_{diff}(T, P, HR_{air})$
Cas 3	J_0	Oui	Oui	Non	Non	8	Total : **40**	$J_0(T, P)$
	J_n	Oui	Oui	Oui	Non	16		$J_n(T, P, HR_{air})$
	R_{diff}	Oui	Oui	Oui	Non	16		$R_{diff}(T, P, HR_{air})$

Tableau II.2 - Description des différents cas de regroupement proposés

Les figures II.18, II.19 et II.20 présentent les paramètres J_0, J_n et R_{diff} identifiés pour la modélisation courbe à courbe sans regroupement[k] et pour la modélisation multi-courbes suivant les différents cas de regroupement.

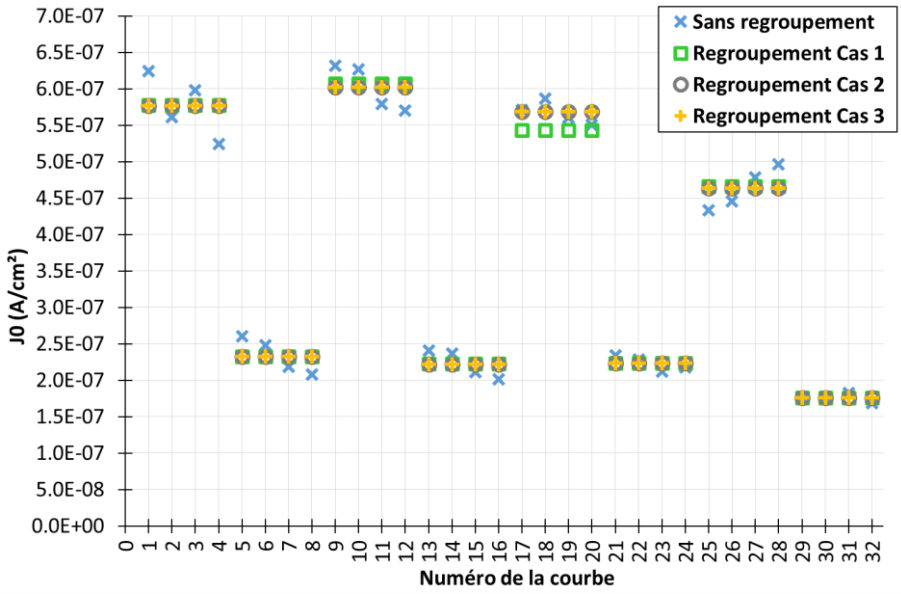


Figure II.18 - Paramètre J_0 attribué à chacune des courbes avec ou sans regroupement

[j] Se reporter au paragraphe II.2.b.i pour plus d'informations.
[k] Cela correspond aux résultats illustrés sur les figures II.9 à II.11.

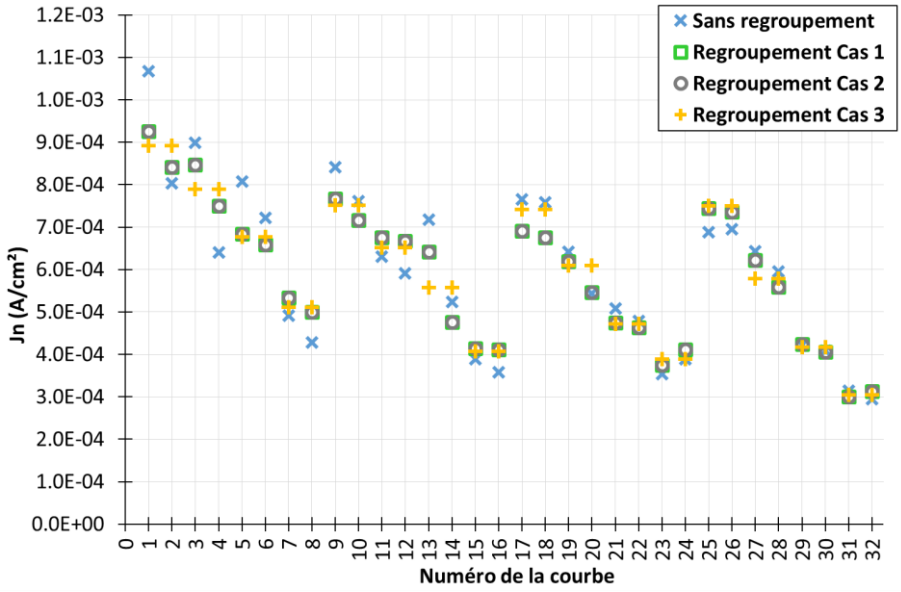


Figure II.19 - Paramètre J_n attribué à chacune des courbes avec ou sans regroupement

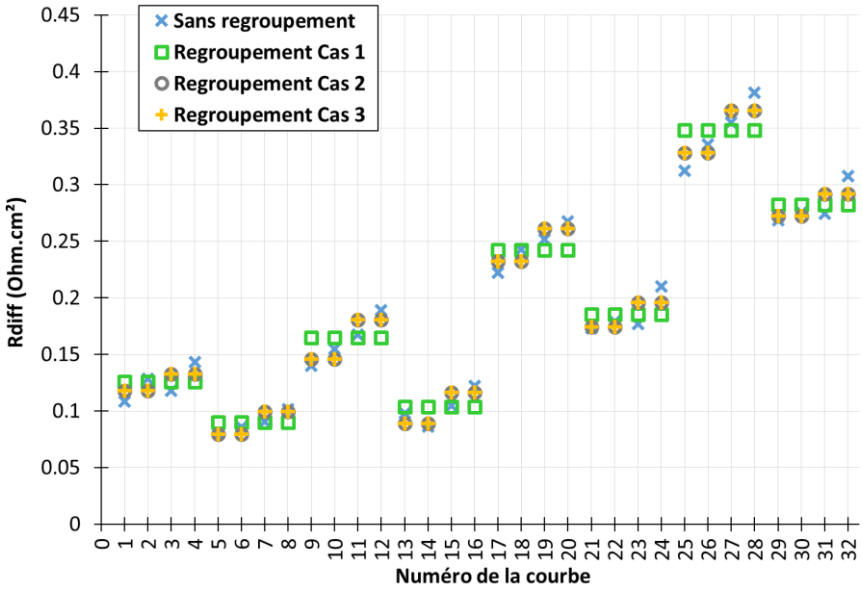


Figure II.20 - Paramètre R_{diff} attribué à chacune des courbes avec ou sans regroupement

Quel que soit le paramètre considéré, on remarque qu'en général la valeur du paramètre identifié lorsqu'on effectue un regroupement de courbes correspond environ à la moyenne des valeurs qu'aurait pris ce paramètre si l'on n'avait pas fait de regroupement.

Pour le paramètre J_0, les valeurs identifiées sont très proches dans les trois cas étudiés, ce qui est notamment lié au fait que l'on considère les mêmes hypothèses de dépendance aux conditions opératoires dans chacun des cas pour ce paramètre. Cependant, on note que les valeurs de J_0 identifiées pour les courbes 17 à 20 dans le cas 1 présentent une dérive par rapport à celles identifiées dans les cas 2 et 3. Cela est certainement dû à une erreur dans l'identification des paramètres J_n et R_{diff} dans le cas 1 qui se répercute également sur l'identification du paramètre J_0. Puisqu'on suppose dans le cas 1 que le paramètre J_n dépend de tous les facteurs opératoires, l'erreur vient probablement du fait que les hypothèses de dépendance considérées pour le paramètre R_{diff} sont trop drastiques. Le cas 1 est donc à exclure.

Si l'on compare les résultats obtenus pour l'identification de J_n pour les cas 2 et 3, on remarque que le fait d'inclure la dépendance à l'humidité relative de l'hydrogène HR_{H2} modifie bien les valeurs du paramètre J_n identifiées. Néanmoins, lorsqu'on prend en compte la dépendance à ce facteur HR_{H2}, le paramètre J_n identifié pour une courbe n'est pas toujours plus proche du paramètre J_n obtenu lors de l'identification courbe à courbe. Il n'est donc pas certain que l'identification du paramètre J_n soit plus précise en considérant la dépendance de ce paramètre à l'humidité relative de l'hydrogène.

Les valeurs identifiées pour la résistance de diffusion sont semblables entre les cas 2 et 3, ce qui s'explique par des hypothèses identiques pour la dépendance du R_{diff} aux conditions opératoires.

Il semblerait donc que les regroupements proposés dans les cas 2 et 3 soient les plus adaptés à nos résultats expérimentaux. Le tableau II.3 illustre, pour les différents cas d'identification, le temps de calcul nécessaire pour obtenir une identification ainsi que les erreurs relatives moyennes et maximales entre les valeurs de tensions cellule moyenne expérimentale et estimée. La figure II.21 montre les estimations obtenues pour la courbe 1 suivant les différents cas, ainsi que l'erreur relative entre la tension cellule moyenne expérimentale et estimée en tout point.

	Sans regroupement	**Regroupement cas 1**	**Regroupement cas 2**	**Regroupement cas 3**
Temps de calcul pour une identification (min)	43	12	18	11
Erreur moyenne (%)	0.58	1.1	0.83	0.83
Erreur maximale (%)	2.8	7.3	4.7	4.7

Tableau II.3 – Temps de calcul et erreurs relatives selon la méthode d'identification (avec ou sans regroupement)

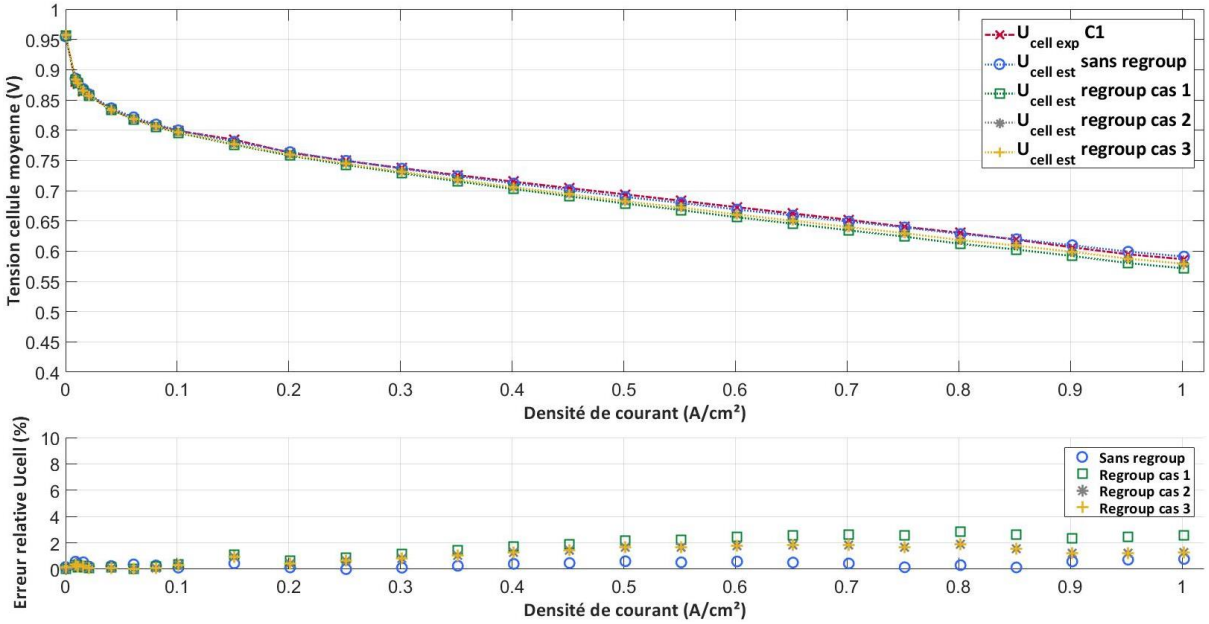


Figure II.21 – Courbe C1 (T = 65°C, P = 1.5 bara, HR_{air} = 50% et HR_{H2} = 50%) expérimentale et courbes estimées selon la méthode d'identification (avec ou sans regroupement)

Lorsqu'on effectue une identification multi-courbes en intégrant la dépendance des paramètres aux conditions opératoires, l'erreur moyenne et l'erreur maximale sont plus importantes que pour l'identification courbe à courbe. Cependant, il est clair que le fait de simplifier le modèle permet de réduire considérablement le temps de calcul, tout en conservant des erreurs relativement faibles.

Lorsqu'on compare les différents cas de regroupement, ce sont les cas 2 et 3 qui présentent les erreurs moyenne et maximale les plus faibles. Il semblerait que **le cas 3 présente le meilleur compromis entre précision de l'identification et réduction du temps de calcul**. **Pour les étapes suivantes, on choisira donc le cas 3 pour effectuer une identification avec regroupement**.

Pour information, l'annexe II.4 présente les valeurs des paramètres J_0, J_n et R_{diff} obtenus lors de l'identification avec regroupement (cas 3) en fonction de la courbe considérée ainsi qu'une comparaison des courbes de polarisation expérimentales et estimées (lors de l'identification avec regroupement - cas 3) pour les courbes C1 et C24 du PEX Benchmark.

II.4.Construction des lois de variation des paramètres du modèle en fonction des conditions opératoires

Une fois que l'on a identifié les paramètres J_0, J_n et R_{diff} lors de la modélisation avec regroupement (cas 3), il est possible de proposer des lois de variation (LV en abrégé) de ces paramètres en fonction des conditions opératoires. Les valeurs de J_0, J_n et R_{diff} sont numérotées de façon à rendre la présentation sur un graphique plus simple : la correspondance entre les numéros des paramètres et les conditions opératoires associées est présentée dans le tableau II.4.

Numéro du J_0	T (°C)	P (bara)
1	80	1.5
2	65	1.5
3	80	1.3
4	65	1.3
5	80	1
6	65	1
7	80	0.8
8	65	0.8

Numéro du J_n	T (°C)	P (bara)	HR_{air} (%)
1	80	1.5	50
2	80	1.5	30
3	65	1.5	50
4	65	1.5	30
5	80	1.3	50
6	80	1.3	30
7	65	1.3	50
8	65	1.3	30
9	80	1	50
10	80	1	30
11	65	1	50
12	65	1	30
13	80	0.8	50
14	80	0.8	30
15	65	0.8	50
16	65	0.8	30

Numéro du R_{diff}	T (°C)	P (bara)	HR_{air} (%)
1	80	1.5	50
2	80	1.5	30
3	65	1.5	50
4	65	1.5	30
5	80	1.3	50
6	80	1.3	30
7	65	1.3	50
8	65	1.3	30
9	80	1	80
10	80	1	80
11	65	1	65
12	65	1	65
13	80	0.8	80
14	80	0.8	80
15	65	0.8	65
16	65	0.8	30

Tableau II.4 - Numérotation des paramètres J_0, J_n et R_{diff} et COP associées (cas 3 de regroupement)

II.4.a. Lois de variation empiriques linéaires pour l'ensemble des paramètres

Dans un premier temps, on propose des lois de variation linéaires en fonction des conditions opératoires (en se limitant aux termes d'ordre 1 et 2). Ces lois, qui sont présentées dans les équations (II.54) à (II.56), sont purement empiriques et sont une exploitation mathématique directement issue des PEX. Les lois de variation sont exprimées en fonction des grandeurs réduites notées *t* pour la température *T*, *p* pour la pression *P*, hr_{air} pour l'humidité relative de l'air HR_{air} et hr_{H2} pour l'humidité relative de l'air HR_{H2} (se reporter à l'annexe II.5 pour plus de détails).

$$J_0(t,p) = J_{0_moy} + a_{J0} \times t + b_{J0} \times p + c_{J0} \times t \times p \quad \text{(II.54)}$$

$$J_n(t,p,hr_{air}) = J_{n_moy} + a_{Jn} \times t + b_{Jn} \times p + c_{Jn} \times hr_{air} + d_{Jn} \times t \times p + e_{Jn} \times t \times hr_{air} + f_{Jn} \times p \times hr_{air} \quad \text{(II.55)}$$

$$R_{diff}(t,p,hr_{air}) = R_{diff_moy} + a_{Rdiff} \times t + b_{Rdiff} \times p + c_{Rdiff} \times hr_{air} + d_{Rdiff} \times t \times p + e_{Rdiff} \times t \times hr_{air} + f_{Rdiff} \times p \times hr_{air} \quad \text{(II.56)}$$

Dans cette première étape de construction des lois de variation, il y a 4 paramètres à identifier pour la loi de variation de J_0, 7 paramètres à identifier pour la loi de variation de J_n et 7 paramètres à identifier pour la loi de variation de R_{diff}. Les résultats de l'identification de ces paramètres en considérant le cas de regroupement 3 et des lois de variation linéaires sont donnés dans le tableau II.5.

Paramètres	Valeurs (A/cm²)
J_{0_moy}	3.79 x 10^{-7}
a_{J0}	1.66 x 10^{-7}
b_{J0}	3.07 x 10^{-8}
c_{J0}	1.95 x 10^{-20}

Paramètres	Valeurs (A/cm²)
J_{n_moy}	5.90 x 10^{-4}
a_{Jn}	1.28 x 10^{-4}
b_{Jn}	9.32 x 10^{-5}
c_{Jn}	6.22 x 10^{-5}
d_{Jn}	1.55 x 10^{-19}
e_{Jn}	1.65 x 10^{-6}
f_{Jn}	9.98 x 10^{-18}

Paramètres	Valeurs (Ohm.cm²)
R_{diff_moy}	0.186
a_{Rdiff}	3.05 x 10^{-2}
b_{Rdiff}	-8.71 x 10^{-2}
c_{Rdiff}	-1.41 x 10^{-2}
d_{Rdiff}	-1.01 x 10^{-2}
e_{Rdiff}	-1.38 x 10^{-4}
f_{Rdiff}	3.64 x 10^{-3}

Tableau II.5 – Paramètres des lois de variation identifiés pour des lois de variation linéaires

Les signes des coefficients sont bien cohérents avec l'analyse de sensibilité effectuée auparavant dont les résultats sont donnés sur la figure II.12.

On peut voir que les valeurs des coefficients attribués à certaines interactions sont faibles devant les autres coefficients ou devant la valeur moyenne. En pratique, cela signifie qu'il est possible de simplifier les lois de variation en négligeant l'effet de ces interactions. Une identification a été conduite en supprimant certains coefficients (par exemple c_{J0}, d_{Jn} et f_{Jn}) et les paramètres des lois de variation alors identifiés sont très proches de ceux présentés dans le tableau II.5. On choisit donc de conserver les lois de variation présentées dans les équations (II.54) à (II.56) car l'annulation des coefficients n'a pas permis de réduire de façon significative le temps de calcul.

Les paramètres J_{0_ref}, J_{n_ref} et R_{diff_ref} servant ici de référence sont les paramètres issus de l'identification multi-courbes avec regroupement (cas 3). Dans cette partie, ces valeurs de référence sont les entrées du modèle qui sert à identifier les différents paramètres des lois de variation. Les paramètres estimés J_{0_est}, J_{n_est} et R_{diff_est} correspondent donc aux paramètres obtenus à l'aide des lois de variation proposées et identifiées. Les figures II.22, II.23 et II.24 montrent la comparaison entre les valeurs de référence et les valeurs estimées à l'aide des lois de variation (II.54) à (II.56) pour les paramètres J_0, J_n et R_{diff}.

On constate que les lois de variation permettent d'estimer les paramètres J_0, J_n et R_{diff} avec une précision plutôt satisfaisante. Pour les paramètres J_0 et J_n, l'erreur relative entre les valeurs de référence et les valeurs estimées est inférieure à 11 % (en valeur absolue). L'erreur relative est un peu plus élevée pour le paramètre R_{diff}, notamment pour les valeurs obtenues à basse pression.

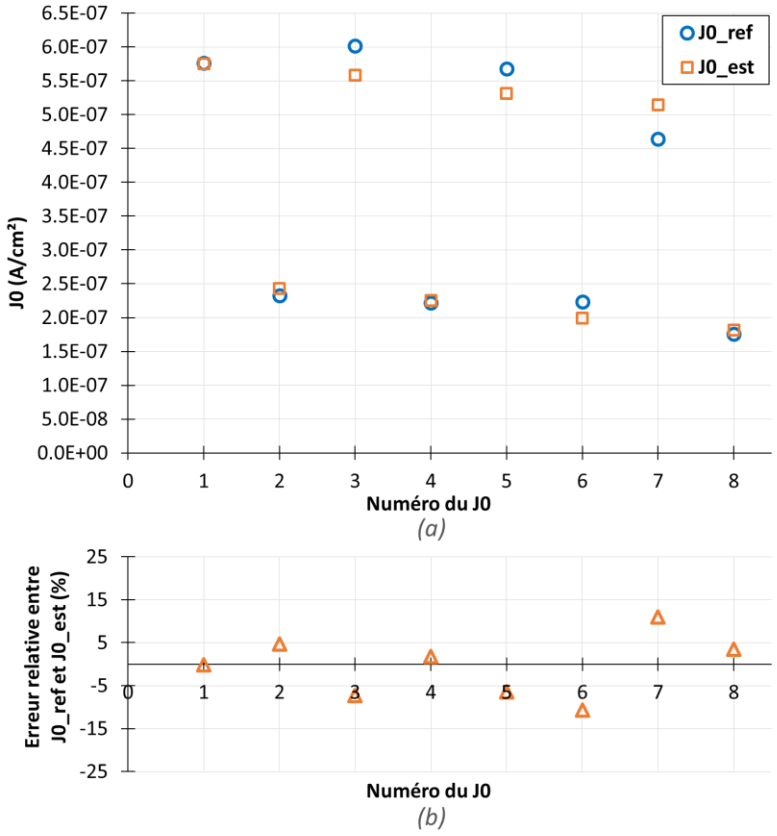


Figure II.22 - Comparaison des paramètres J_{0_ref} et des paramètres J_{0_est} estimés à l'aide de la loi de variation linéaire identifiée pour J_0 et erreur relative entre les valeurs de J_{0_ref} et de J_{0_est}

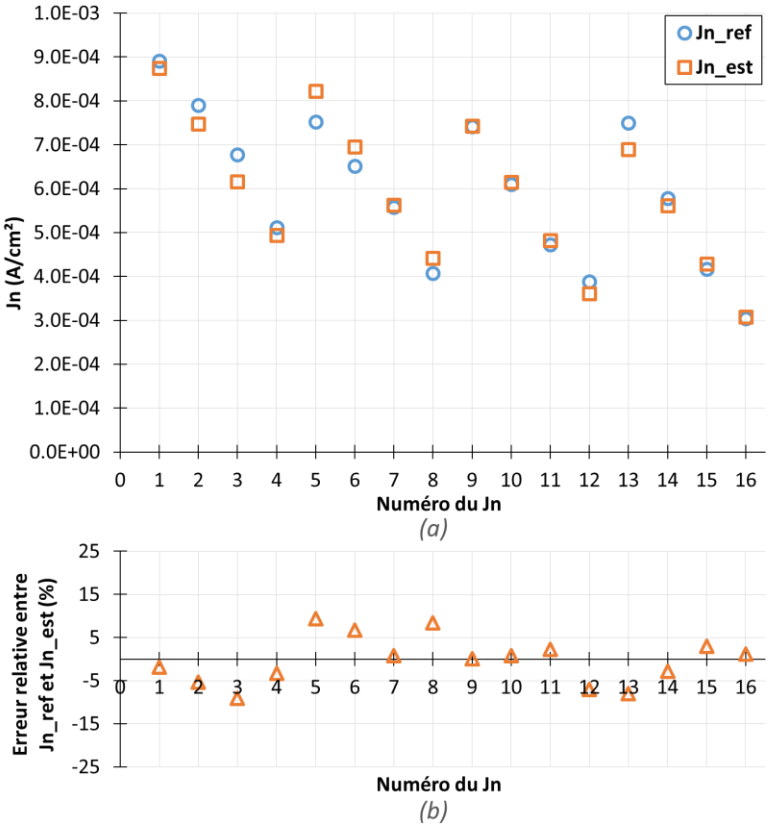


Figure II.23 - Comparaison des paramètres J_{n_ref} et des paramètres J_{n_est} estimés à l'aide de la loi de variation linéaire identifiée pour J_n et erreur relative entre les valeurs de J_{n_ref} et de J_{n_est}

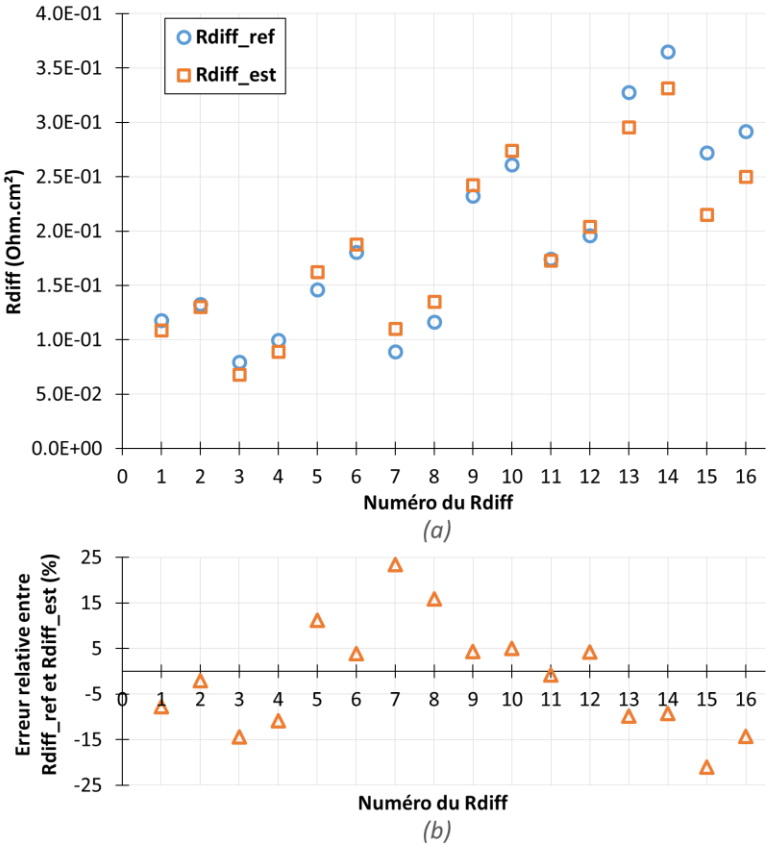


Figure II.24 - Comparaison des paramètres R_{diff_ref} et des paramètres R_{diff_est} estimés à l'aide de la loi de variation linéaire identifiée pour R_{diff} et erreur relative entre les valeurs de R_{diff_ref} et de R_{diff_est}

Dans la suite, pour chaque jeu de conditions opératoires constituant la campagne PEX, on recalcule la tension cellule moyenne en fonction de la densité de courant à partir des paramètres J_0, J_n et R_{diff} estimés à l'aide des lois de variation linéaires. Le tableau II.6 présente les erreurs relatives moyennes et maximales pour l'estimation de la tension cellule moyenne. Deux calculs d'erreur sont possibles ici. Un premier choix consiste à comparer les courbes de polarisation recalculées à l'aide des lois de variation avec les courbes estimées lors de l'identification courbe à courbe. Cependant, ces dernières sont déjà des courbes issues d'une première identification réalisée cette fois à partir des courbes expérimentales[m]. Il peut donc être intéressant dans un deuxième temps de comparer les courbes de polarisation recalculées à l'aide des lois de variation directement avec les courbes expérimentales (pour voir comment « se cumulent » les erreurs liées aux deux phases d'identification).

	Entre Ucell_recalcul et Ucell_est	**Entre Ucell_recalcul et Ucell_exp**
Erreur relative absolue moyenne (%)	1.1	1.3
Erreur relative absolue maximale (%)	6.6	8.4

Tableau II.6 – Erreurs relatives pour les courbes recalculées à l'aide des lois de variation linéaires identifiées

On constate que les erreurs relatives obtenues pour les courbes recalculées à l'aide des lois de variation restent plutôt faibles. Les figures II.25 et II.26 présentent les courbes expérimentales, les courbes estimées lors de l'identification avec regroupement et les courbes recalculées à l'aide des lois de variation pour les courbes de polarisation C1 (T = 80 °C, P = 1.5 bara, HR_{air} = 50 %, HR_{H2} = 50 %) et C30 (T = 65°C, P = 0.8 bara, HR_{air} = 50 %, HR_{H2} = 30 %). La courbe C30 est celle qui présente la plus grande erreur entre la tension cellule moyenne expérimentale et la tension cellule moyenne recalculée à l'aide des lois de variation.

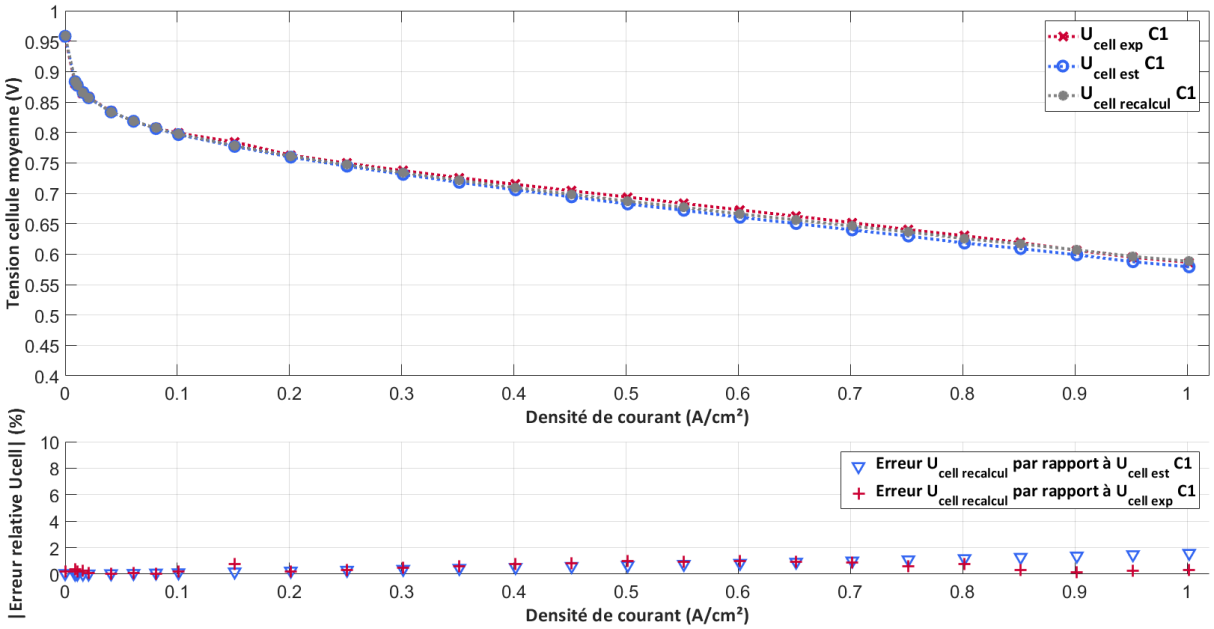


Figure II.25 - Comparaison des courbes de polarisation expérimentales et estimées à l'aide de l'identification avec regroupement avec les courbes recalculées à l'aide des lois de variation linéaires et erreurs relatives absolues associées - Cas de la courbe C1 (T = 80°C, P = 1.5 bara, HR_{air} = 50 %, HR_{H2} = 50 %)

[m] Il s'agit de l'identification qui a été réalisée dans la partie II.2.b.i.

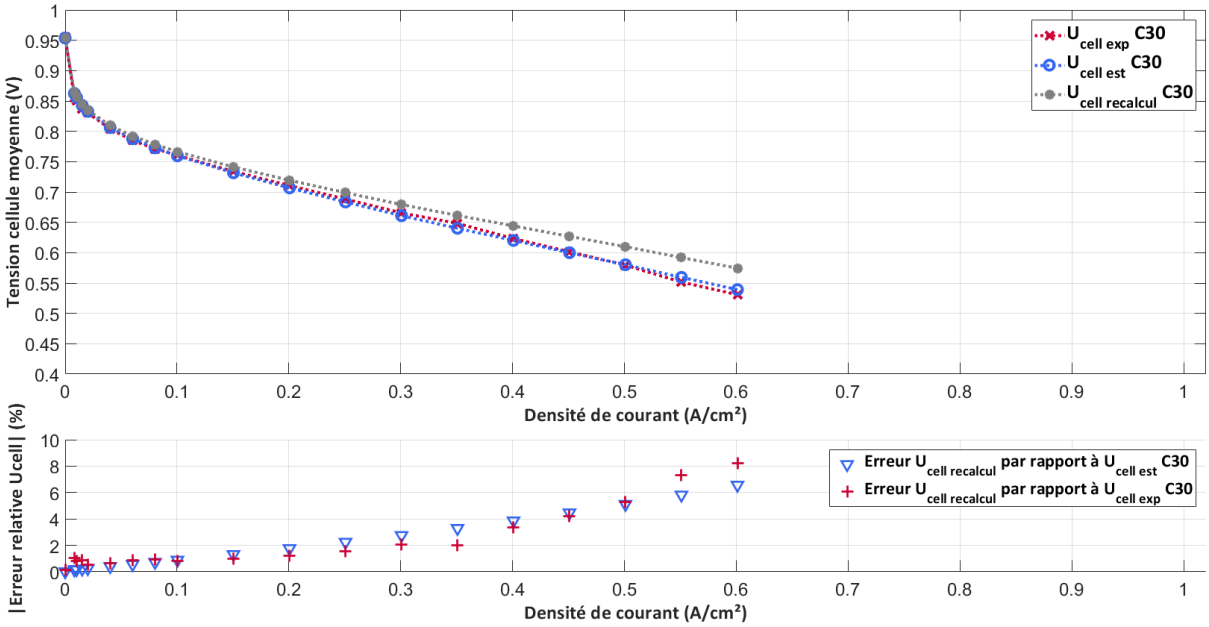


Figure II.26 - Comparaison des courbes de polarisation expérimentales et estimées à l'aide de l'identification avec regroupement avec les courbes recalculées à l'aide des lois de variation linéaires et erreurs relatives absolues associées - Cas de la courbe C30 (T = 65°C, P = 0.8 bara, HR_{air} = 50 %, HR_{H2} = 30 %)

Si l'on compare les courbes expérimentales et les courbes recalculées à l'aide des lois de variation, on observe que l'erreur la plus importante lorsqu'on calcule la tension cellule moyenne avec les lois de variation est obtenue pour les densités de courant les plus élevées : de façon générale, plus la densité de courant est élevée, plus l'erreur est grande. L'erreur reste faible aux basses densités de courant. Les courbes présentant les erreurs relatives les plus grandes sont celles réalisées à 0.8 bara. Cela s'explique par une erreur sur les paramètres estimés par les lois de variation et principalement par une estimation moins précise de la résistance de diffusion aux basses pressions, ce qui avait été mis en évidence sur la figure II.24.

Il peut donc être intéressant de chercher à obtenir des lois de variation qui permettraient d'estimer plus précisément les paramètres J_0, J_n et R_{diff}. Dans la partie suivante, nous cherchons à retravailler les lois de variation.

II.4.b. Introduction d'une loi physique pour J_0 et affinement de la loi empirique pour R_{diff}

La densité de courant d'échange est une image de la constante de vitesse de réaction qui peut être exprimée en fonction de la température selon une loi d'Arrhenius. Le paramètre J_0 peut donc s'exprimer par une loi d'Arrhenius, dans laquelle on introduit également une dépendance à la pression de fonctionnement. Une nouvelle loi de variation pour J_0 est donc proposée dans l'équation (II.57). La figure II.27 présente les valeurs de J_0 estimées à l'aide des lois de variation (empirique selon la relation (II.54) ou loi d'Arrhenius selon la relation (II.57)) par rapport aux valeurs de référence du paramètre.

$$J_0(T,P) = J_{0_arr} \times \left(\frac{P}{P_{ref}}\right)^{\gamma} \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\left(1-\frac{T}{T_{ref}}\right)\right] \qquad \text{(II.57)}$$

Avec J_{0_arr} une constante, γ l'ordre de la réaction par rapport à l'oxygène, E_a l'énergie d'activation, T_{ref} la température de référence, P_{ref} la pression de référence. Les valeurs de T_{ref} et de P_{ref} sont fixées arbitrairement pour correspondre aux conditions opératoires testées dans le PEX Benchmark qui soient le plus proches des CSTP soit T_{ref} = 65°C et P_{ref} = 1 bara.

L'erreur relative (en valeur absolue) moyenne entre les paramètres J_{0_ref} et J_{0_est} est de l'ordre de 5.7 % pour la loi de variation empirique contre 4.9 % pour la loi de variation de type loi d'Arrhenius. L'erreur relative (en valeur absolue) maximale est de l'ordre de 11 % pour la loi de variation empirique contre 9.4 % pour la loi de variation de type loi d'Arrhenius. L'utilisation d'une loi de type Arrhenius a donc permis de réduire légèrement l'erreur dans l'estimation du paramètre J_0 en fonction des conditions opératoires.

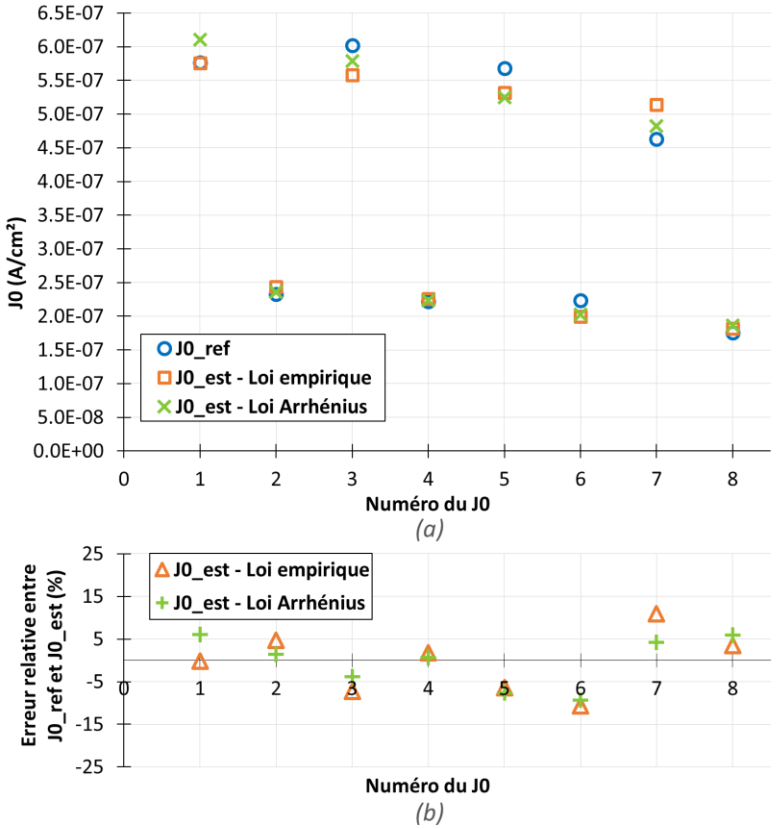


Figure II.27 - Comparaison des paramètres J_{0_ref} et des paramètres J_{0_est} estimés à l'aide des lois de variation de type empirique ou de type Arrhenius et erreur relative entre les valeurs de J_{0_ref} et de J_{0_est}

On ne propose pas de loi de variation affinée pour la densité de courant parasite J_n car la loi proposée dans l'équation (II.55) permet d'obtenir une estimation *a priori* satisfaisante du paramètre. De plus, les résultats présentés dans le paragraphe II.2.b.ii ne laissent pas apparaître de relations de dépendance claires aux conditions opératoires. On conservera donc la loi de variation de l'équation (II.55) pour le paramètre J_n.

On peut remarquer que l'estimation de la résistance de diffusion R_{diff} est peu précise aux basses pressions. On peut le voir sur la figure II.24 avec les R_{diff} n°13 à 16 correspondant aux points du PEX Benchmark réalisés à 0.8 bara. On cherche donc à améliorer l'estimation de ce paramètre en affinant la relation de dépendance à la pression. Pour cela, si l'on se base sur les données présentées sur la figure II.12 du paragraphe II.2.b.ii, il peut être intéressant de proposer une dépendance au

facteur pression en polynôme d'ordre 2. La loi de variation proposée est donnée par l'équation (II.58). La figure II.28 montre la comparaison entre les paramètres R_{diff} de référence, ceux estimés à l'aide de la loi de variation précédemment proposée dans l'équation (II.56) et ceux estimés à l'aide de la loi de variation affinée (en « p² ») proposée dans l'équation (II.58).

$$R_{diff}(t,p,hr_{air}) = R_{diff_{moy}} + a_{Rdiff} \times t + \boldsymbol{g_{Rdiff}} \times \boldsymbol{p^2} + b_{Rdiff} \times p + c_{Rdiff} \times hr_{air} + d_{Rdiff} \times t \times p + e_{Rdiff} \times t \times hr_{air} + f_{Rdiff} \times p \times hr_{air} \quad \text{(II.58)}$$

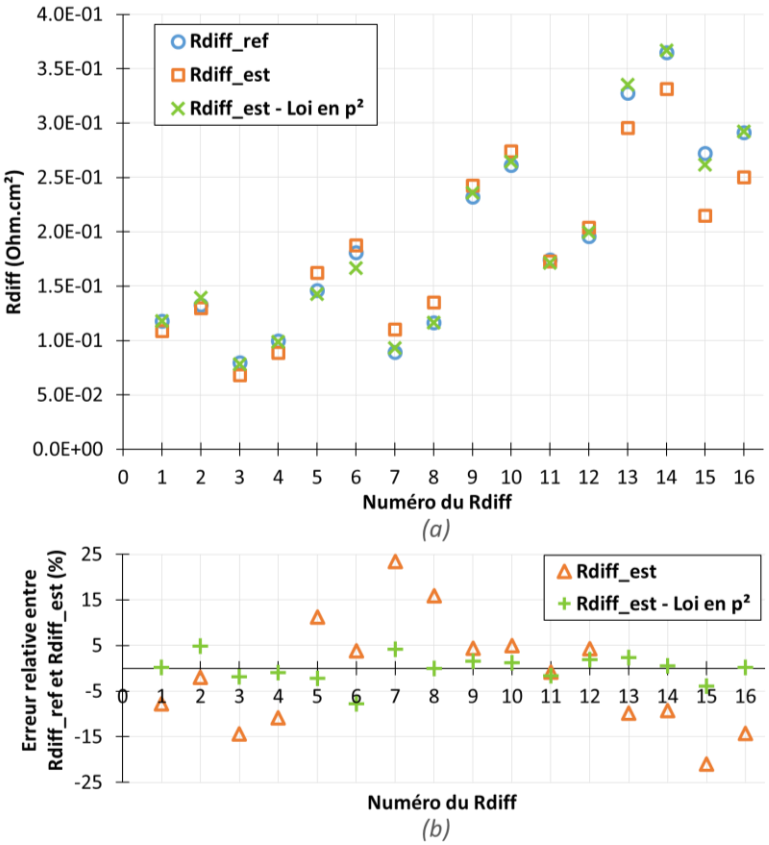


Figure II.28 - Comparaison des paramètres R_{diff_ref} et des paramètres R_{diff_est} estimés à l'aide des différentes lois de variation et erreur relative entre les valeurs de R_{diff_ref} et de R_{diff_est}

On constate que l'utilisation d'une loi de variation affinée exprimée en fonction d'un polynôme d'ordre 2 pour la dépendance à la pression permet de réduire significativement l'erreur dans l'estimation de la résistance de diffusion R_{diff}, particulièrement pour les points à basse pression. De plus, la loi proposée dans l'équation (II.58) n'introduit qu'un seul coefficient supplémentaire à estimer par rapport à la loi proposée précédemment dans l'équation (II.56), ce qui permet de conserver un temps de calcul pour l'identification similaire.

Pour la suite, on adopte donc les lois de variation dites « affinées » données dans les équations (II.57), (II.55) et (II.58).

De la même façon que ce qui a été effectué précédemment, il est possible de recalculer la tension cellule moyenne équivalente en fonction de la densité de courant à partir des paramètres J_0, J_n et R_{diff} estimés à l'aide des lois de variation affinées pour chaque jeu de conditions opératoires. Le tableau II.7 donne les erreurs relatives moyennes et maximales obtenues lorsqu'on compare les courbes de polarisation estimées lors de l'identification avec regroupement et les courbes estimées à

l'aide des lois de variation affinées ou bien lorsqu'on compare les courbes de polarisation expérimentales et les courbes recalculées à l'aide des lois de variation affinées.

	Lois affinées Entre Ucell_recalcul et Ucell_est	**Lois affinées Entre Ucell_recalcul et Ucell_exp**
Erreur relative absolue moyenne (%)	0.33	0.89
Erreur relative absolue maximale (%)	2.6	6.1

Tableau II.7 - Erreurs relatives obtenues pour les courbes recalculées à l'aide des lois de variation affinées

Ce tableau peut ainsi être comparé au tableau II.6 qui, rappelons-le, donne les valeurs des erreurs calculées à partir des lois de variation présentées dans les équations (II.54), (II.55) et (II.56). On peut voir que l'utilisation des lois de variation affinées a permis de réduire globalement l'erreur dans l'estimation des courbes de polarisation.

L'utilisation de lois de variation affinées permet d'obtenir une estimation plus précise de la courbe de polarisation pour les points du PEX Benchmark effectués aux basses pressions (0.8 bara et 1 bara). La réduction de l'erreur dans l'estimation de la tension cellule est particulièrement appréciable pour les densités de courant les plus élevées. Cela est par exemple visible sur la figure II.29 qui montre la courbe expérimentale, la courbe estimée lors de l'identification avec regroupement ainsi que les courbes recalculées à l'aide des lois de variation affinées ou non pour la courbe C30 (T = 65°C, P = 0.8 bara, HR_{air} = 50 %, HR_{H2} = 30 %). Pour rappel, la courbe C30 présentait l'erreur la plus importante lors du recalcul de la tension cellule moyenne à l'aide des lois de variation non affinées.

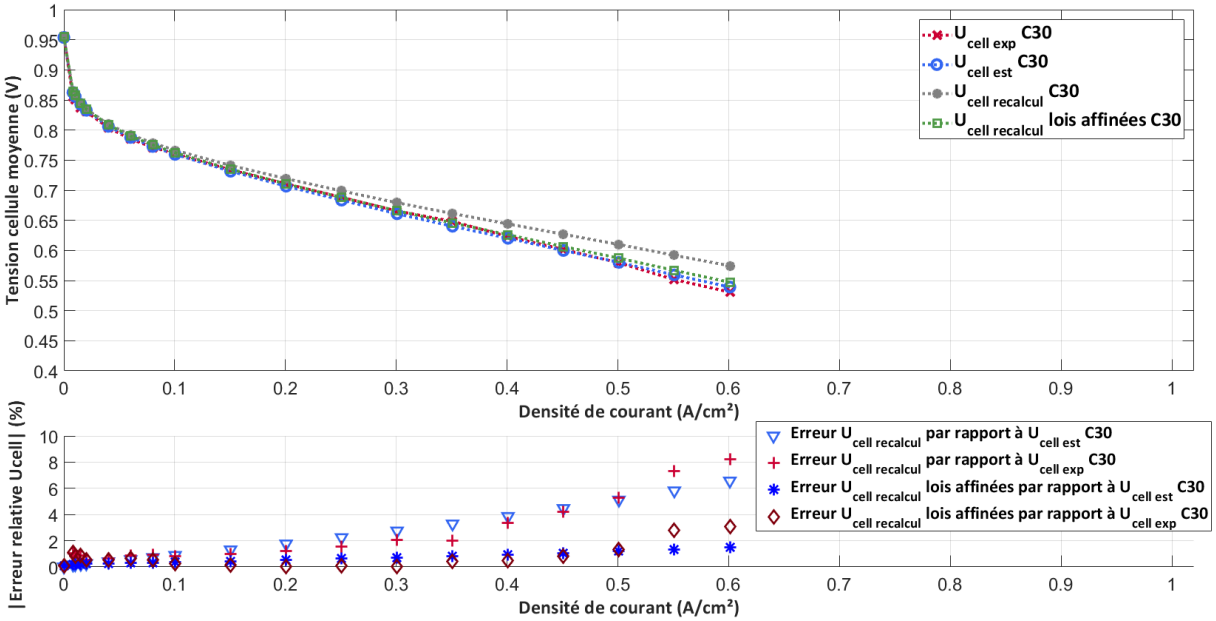


Figure II.29 - Comparaison des courbes de polarisation expérimentales et estimées à l'aide de l'identification avec regroupement avec les courbes recalculées à l'aide des lois de variation affinées ou non et erreurs relatives absolues associées - Cas de la courbe C30 (T = 65°C, P = 0.8 bara, HR_{air} = 50 %, HR_{H2} = 30 %)

Remarque : plusieurs exemples d'estimation de courbes de polarisation à l'aide des lois de variation affinées ou non sont présentés dans l'annexe II.6. Il faut noter qu'il peut arriver dans certains cas que

l'erreur commise dans l'estimation de la tension cellule moyenne soit plus importante avec les lois de variation affinées (en comparaison des lois non affinées). C'est le cas par exemple de la courbe C12 (T = 80°C, P = 1.3 bara, HR_{air} = HR_{H2} = 30 %) pour laquelle, si l'on regarde l'ensemble des courbes du PEX Benchmark, on obtient l'erreur relative la plus élevée entre la tension cellule moyenne expérimentale et celle recalculée par les lois de variation affinées (erreur de 6.3 % pour à 1 A/cm²).

On conservera donc les lois de variation affinées dans la suite de ces travaux. Les valeurs moyennes et coefficients présents dans les différentes lois de variation sont donnés dans le tableau II.8.

Paramètres	Valeurs
J_{0_arr}	2.03 x 10^{-7} A/cm²
γ	0.37
E_{act}	63112 J/mol

Paramètres	Valeurs (A/cm²)
J_{n_moy}	5.90 x 10^{-4}
a_{Jn}	1.28 x 10^{-4}
b_{Jn}	9.32 x 10^{-5}
c_{Jn}	6.22 x 10^{-5}
d_{Jn}	1.55 x 10^{-19}
e_{Jn}	1.65 x 10^{-6}
f_{Jn}	9.98 x 10^{-18}

Paramètres	Valeurs (Ohm.cm²)
R_{diff_moy}	0.165
a_{Rdiff}	2.86 x 10^{-2}
b_{Rdiff}	4.61 x 10^{-2}
c_{Rdiff}	-1.30 x 10^{-2}
d_{Rdiff}	-8.52 x 10^{-3}
e_{Rdiff}	-1.31 x 10^{-4}
f_{Rdiff}	2.59 x 10^{-3}
g_{Rdiff}	-1.03 x 10^{-1}

Tableau II.8 - Valeurs moyennes et coefficients identifiés pour chacune des lois de variation affinées

II.5. Evaluation du caractère prédictif du modèle construit sur les lois de variation

On cherche ici à évaluer le caractère prédictif du modèle proposé précédemment, c'est-à-dire à voir si ce modèle permet d'obtenir une estimation de courbes de polarisation n'ayant pas servi à construire le modèle et les différentes lois de variation.

II.5.a. Construction d'une loi de variation de la résistance ohmique

Afin d'être capable d'estimer une courbe de polarisation en fonction des conditions opératoires appliquées, il est nécessaire d'obtenir une estimation de la résistance ohmique. Jusqu'alors, on utilisait comme données d'entrée du modèle les résistances ohmiques estimées expérimentalement sur les différents paliers des courbes de polarisation à l'aide de spectroscopies d'impédance. Dans cette partie, étant donné que l'on souhaite prédire une courbe de polarisation sans autres données d'entrée que les conditions opératoires appliquées, il faut obtenir une loi de variation de la résistance ohmique en fonction des conditions opératoires.

Les résultats présentés dans le chapitre I permettent d'appréhender la dépendance de la résistance ohmique aux différentes conditions opératoires. Il est important de noter que la résistance ohmique dépend de la densité de courant imposée, en plus des autres facteurs. Afin de construire une loi de variation pour le paramètre R_{ohm}, on se base sur les résistances ohmiques estimées par SIE pour les courbes du PEX Benchmark. L'idéal serait de prendre en compte la dépendance de la résistance ohmique à la densité de courant. Néanmoins, les tentatives pour proposer une loi de variation en fonction de la densité de courant n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Cela pourrait s'expliquer par l'allure assez complexe que prend l'évolution de la résistance ohmique en fonction de la densité de courant dans le cadre des campagnes réalisées, allure qui n'a pu être convenablement reproduite par des lois de variation plutôt « simples ».

Afin de simplifier l'estimation du R_{ohm} en fonction des conditions opératoires, on a choisi de travailler avec une résistance ohmique unique pour chaque courbe (autrement dit pour chaque jeu de conditions opératoires) qui est alors indépendante de la densité de courant. La résistance ohmique unique attribuée à une courbe est définie par la moyenne des valeurs de résistances ohmiques évaluées pour l'ensemble des densités de courant supérieures à 0.4 A/cm². Ce choix s'explique par l'allure d'évolution de la résistance ohmique en fonction de la densité de courant : on a pu constater que, pour une courbe donnée, la résistance ohmique est plutôt stable entre 0.4 A/cm² et 1 A/cm². La campagne de PEX Benchmark étant composée de 32 courbes, 32 résistances ohmiques uniques (expérimentales) sont disponibles pour construire une loi de variation. Une comparaison des résistances ohmiques expérimentales en fonction de la densité de courant et de la résistance ohmique unique basée sur ces valeurs est donnée dans l'annexe II.7 pour la courbe C1.

Remarque : pour les courbes pour lesquelles la densité de courant testée la plus élevée est inférieure à 0.4 A/cm², la résistance ohmique unique est prise égale à la résistance ohmique évaluée pour la densité de courant la plus élevée testée pour le jeu de conditions opératoires considéré.

Dans un premier temps, pour chaque jeu de conditions opératoires, on a comparé la courbe de polarisation recalculée par le modèle en utilisant les résistances ohmiques expérimentales déterminées par SIE et la courbe de polarisation recalculée par le modèle en utilisant la résistance ohmique unique calculée à partir des valeurs de résistances ohmiques expérimentales. Dans les deux cas, on se base sur les lois de variation dites affinées pour estimer les paramètres du modèle J_0, J_n et R_{diff}. Une illustration est donnée dans l'annexe II.7. On a montré que pour l'ensemble du PEX Benchmark, l'utilisation de résistances ohmiques uniques au lieu de résistance fonction de la densité de courant n'amène pas d'erreur supplémentaire importante dans l'estimation de la courbe de polarisation, ce qui est plutôt prévisible. En effet, comme expliqué, pour la plupart des jeux de conditions opératoires, la résistance ohmique varie peu entre 0.4 et 1 A/cm². L'erreur entre la valeur réelle de la résistance ohmique et la valeur de la résistance unique est donc en général plus importante aux densités de courant inférieures à 0.4 A/cm², particulièrement pour les très basses densités de courant. Or, pour ces faibles densités de courant, l'erreur commise sur l'estimation de la tension en considérant une résistance unique a un moindre impact. Ces investigations nous confortent donc dans l'idée d'utiliser les résistances ohmiques uniques pour construire la loi de variation.

Les résultats présentés dans le chapitre I dans la partie I.4.b ont mis en évidence le rôle prépondérant de la pression sur la résistance ohmique, sans qu'il soit pour autant envisageable de

négliger l'influence des autres facteurs opératoires[n]. On choisit donc de proposer une loi de variation de la résistance ohmique qui soit fonction de la température, de la pression et des humidités relatives de gaz, en considérant une dépendance à la pression en polynôme d'ordre 2, comme présenté dans l'équation (II.59). La figure II.30 présente une comparaison entre les résistances ohmiques uniques expérimentales et estimées à l'aide de la loi de variation proposée. Le paramètre R_{ohm_ref} correspond ici aux résistances uniques expérimentales estimées pour chaque courbe.

$$R_{ohm}(t,p,hr_{air},hr_{H2}) = R_{ohm_moy} + a_{Rohm} \times t + k_{Rohm} \times p^2 + b_{Rohm} \times p + c_{Rohm} \times hr_{air} + d_{Rohm} \times hr_{H2} + e_{Rohm} \times t \times p + f_{Rohm} \times t \times hr_{air} + g_{Rohm} \times t \times hr_{H2} + h_{Rohm} \times p \times hr_{air} + i_{Rohm} \times p \times hr_{H2} + j_{Rohm} \times hr_{H2} \times hr_{air} \quad \text{(II.59)}$$

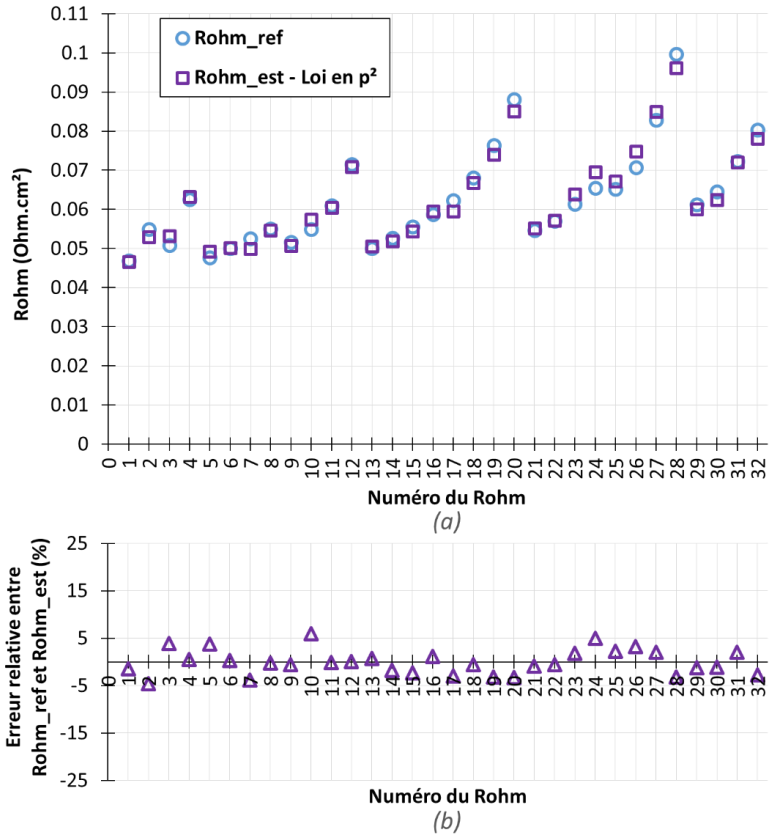


Figure II.30 - Comparaison des paramètres R_{ohm_ref} et des paramètres R_{ohm_est} estimés à l'aide des différentes lois de variation et erreur relative entre les valeurs de R_{ohm_ref} et de R_{ohm_est}

On remarque que la loi de variation proposée par l'équation (II.59) donne une estimation plutôt satisfaisante de la résistance ohmique moyenne en fonction des conditions opératoires appliquées, puisque l'erreur pour chaque courbe entre les résistances ohmiques moyennes expérimentales et estimées est inférieure à 7 % (en valeur absolue).

Le tableau II.9 donne la valeur moyenne et les coefficients identifiés pour construire la loi de variation de la résistance ohmique.

[n] Se référer notamment à l'analyse de sensibilité pour la résistance ohmique dans le chapitre I partie I.4.b.

Paramètres	Valeurs (Ohm.cm²)
R_{ohm_moy}	6.17 x 10^{-2}
a_{Rohm}	4.80 x 10^{-3}
b_{Rohm}	-1.13 x 10^{-2}
c_{Rohm}	-5.43 x 10^{-3}
d_{Rohm}	-3.28 x 10^{-3}
e_{Rohm}	-3.63 x 10^{-3}
f_{Rohm}	-1.42 x 10^{-3}
g_{Rohm}	-1.39 x 10^{-3}
h_{Rohm}	2.59 x 10^{-3}
i_{Rohm}	6.13 x 10^{-4}
j_{Rohm}	9.64 x 10^{-4}
k_{Rohm}	2.03 x 10^{-3}

Tableau II.9 - Paramètres de la loi de variation de R_{ohm}

On recalcule les courbes de polarisation du PEX Benchmark à l'aide des lois de variation des équations (II.57) pour J_0, (II.55) pour J_n, (II.58) pour R_{diff} et (II.59) pour R_{ohm}. L'erreur moyenne entre les courbes expérimentales et recalculées est de 0.94 % sur l'ensemble du PEX Benchmark. L'erreur la plus élevée, obtenue sur la courbe 12 (à 1 A/cm²), est de 6.32 %. Les figures II.31, II.32, II.33 et II.34 montrent une comparaison des courbes expérimentales et recalculées à l'aide de ces lois de variation respectivement pour les courbes 1, 5 (« meilleur des cas »), 12 (« pire des cas ») et 30 (basse pression).

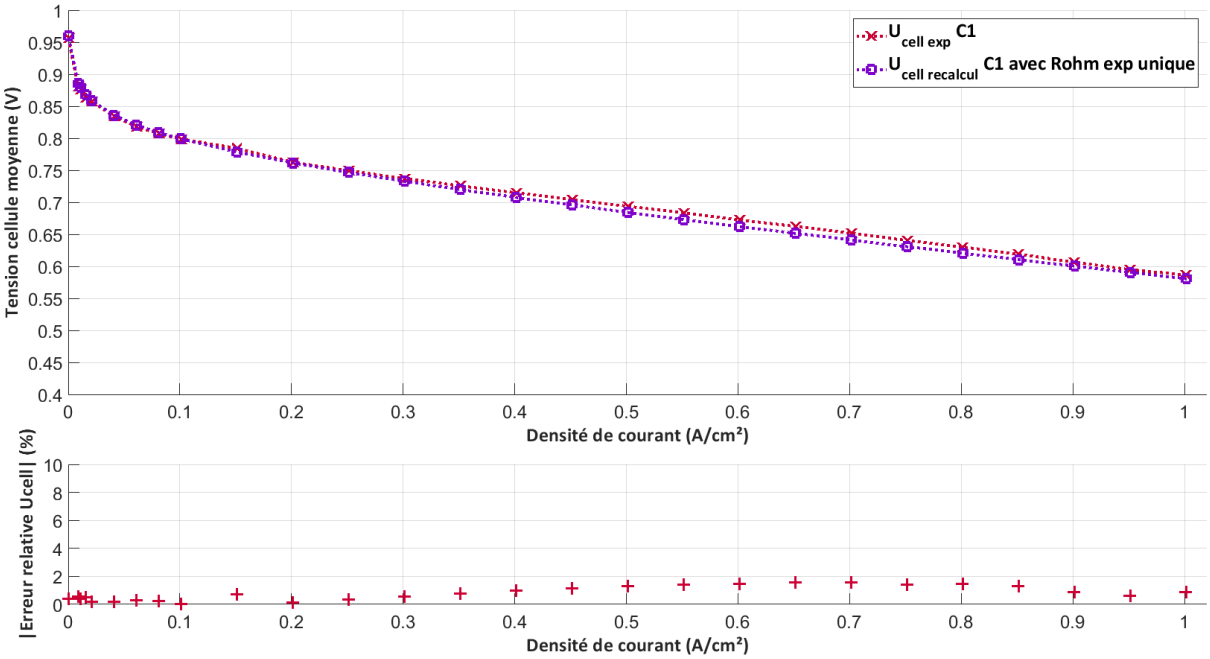


Figure II.31 - Comparaison des courbes de polarisation expérimentales et recalculées à l'aide des lois de variation (y compris pour R_{ohm}) et erreurs relatives absolues associées - Cas de la courbe C1 (T = 80°C, P = 1.5 bara, HR_{air} = 50 %, HR_{H2} = 50 %)

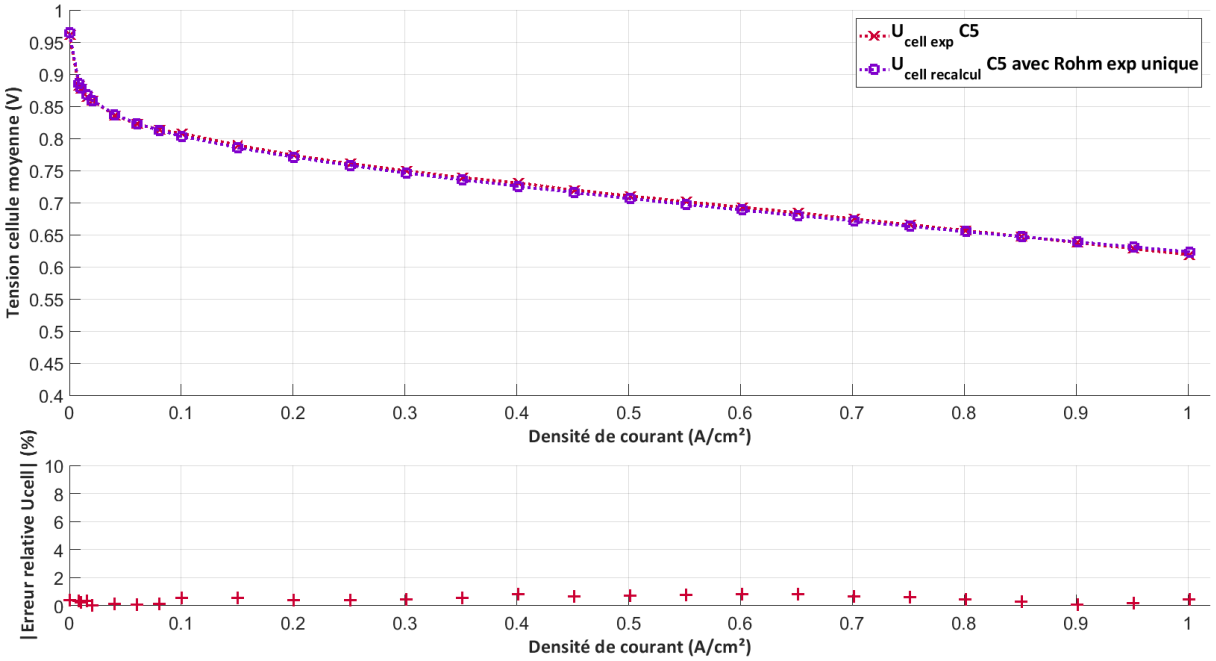


Figure II.32 - Comparaison des courbes de polarisation expérimentales et recalculées à l'aide des lois de variation (y compris pour R_{ohm}) et erreurs relatives absolues associées - Cas de la courbe C5 (T = 65°C, P = 1.5 bara, HR_{air} = HR_{H2} = 50 %)

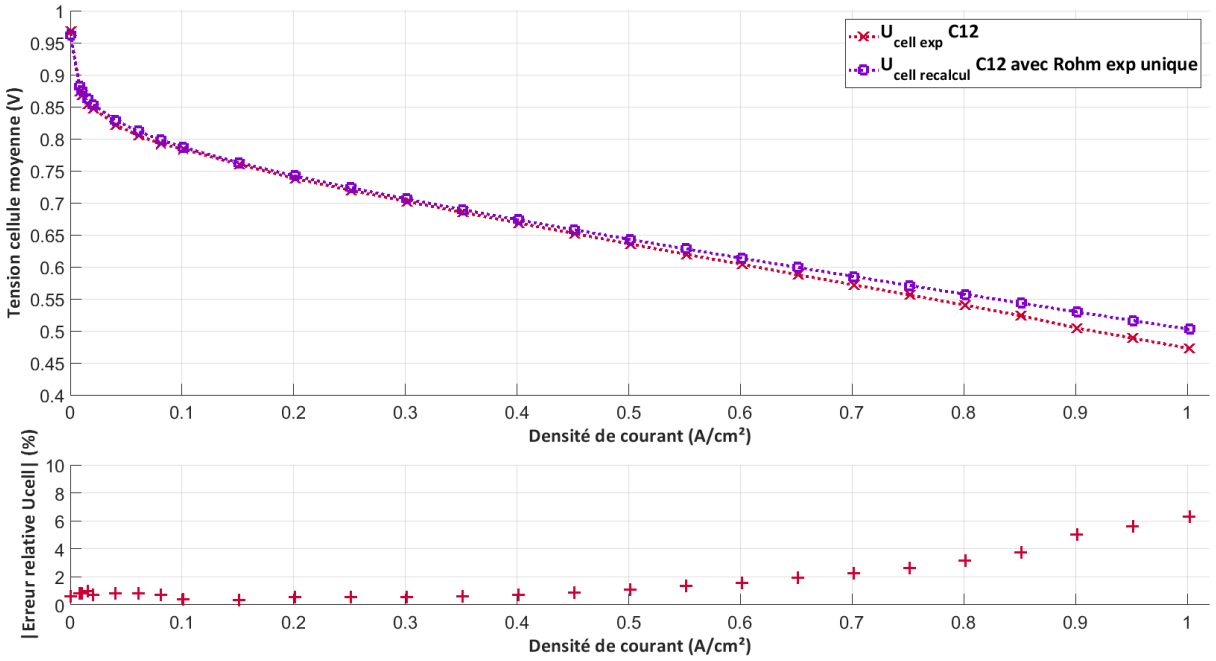


Figure II.33 - Comparaison des courbes de polarisation expérimentales et recalculées à l'aide des lois de variation (y compris pour R_{ohm}) et erreurs relatives absolues associées - Cas de la courbe C12 (T = 80°C, P = 1.3 bara, HR_{air} = HR_{H2} = 30 %)

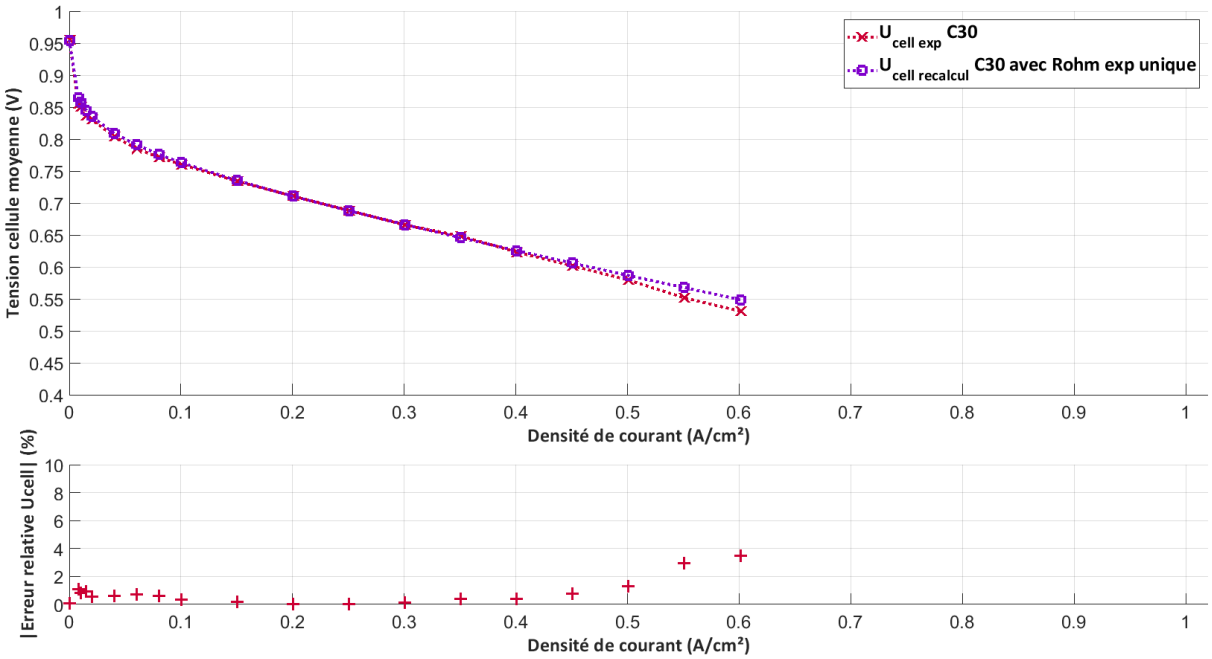


Figure II.34 - Comparaison des courbes de polarisation expérimentales et recalculées à l'aide des lois de variation (y compris pour R_{ohm}) et erreurs relatives absolues associées - Cas de la courbe C30 (T = 65°C, P = 0.8 bara, HR_{air} = 50 %, HR_{H2} = 30 %)

Les résultats de cette identification comprenant l'ensemble des lois de variation pour J_0, J_n, R_{diff} et R_{ohm} définies sont proches de ceux obtenus lors de l'identification avec les lois de variation pour J_0, J_n et R_{diff} et avec les résistances ohmiques issues des SIE. Cela montre que la loi de variation proposée pour la résistance ohmique n'augmente pas significativement la valeur de l'erreur entre les courbes expérimentales et recalculées.

En conclusion générale, l'ensemble des lois de variation proposées semble être en mesure de reconstituer de façon satisfaisante les courbes de polarisation obtenues pour la campagne PEX Benchmark.

On remarque cependant qu'il est difficile de reproduire l'inflexion de la courbe présente autour de 0.2 A/cm². Rappelons que c'est pour cette densité de courant que se trouve le changement de régime de fonctionnement (imposé par les limites du banc de tests) : au-dessus de 0.2 A/cm², on fonctionne à stœchiométrie constante alors qu'en dessous de ce seuil, on travaille à débit constant[o].

Pour les points aux basses pressions, on constate également que le modèle a plus de difficultés à reproduire l'allure de la courbe de polarisation. Cela peut notamment s'expliquer par le fait que l'**on fait l'hypothèse de pertes diffusives linéaires, ce qui peut représenter une source non négligeable d'erreurs dans l'estimation de la tension cellule pour les courbes affichant un coude de diffusion**.

Certaines courbes de polarisation expérimentales présentent un point d'inflexion assez marqué autour de 0.2 A/cm², comme par exemple la courbe C23 (T = 65°C, P = 1 bara, HR_{air} = 30 %, HR_{H2} = 50 %) présentée en figure II.35. Il est clair que le modèle en l'état aura du mal à reproduire cette allure de courbe. Le changement de mode de fonctionnement à 0.2 A/cm² signifie que l'on a une modification des conditions opératoires qui ne sont alors pas les mêmes sur l'ensemble de la courbe.

[o] Se reporter au chapitre I partie I.3.d.ii. pour plus de détails.

Cela a très certainement un impact sur l'évaluation des paramètres J_0, J_n, R_{diff} et R_{ohm}. Pour rappel, on suspecte un assèchement des couches actives en dessous de 0.2 A/cm².

La piste la plus probable pour expliquer l'inflexion de l'allure des courbes de polarisation à 0.2 A/cm² est une modification de la valeur de la densité de courant d'échange J_0 autour de ce seuil. On distinguerait alors deux zones sur une courbe de polarisation :

- au-dessus de 0.2 A/cm², l'hydratation des couches actives est meilleure que sur le reste de la courbe : le paramètre J_0 est plus élevé.
- en dessous de 0.2 A/cm², on assiste à un assèchement des couches actives et donc à une diminution du paramètre J_0 par rapport au reste de la courbe.

Identifier un paramètre J_0 unique sur l'ensemble de la courbe de polarisation serait donc source d'erreurs dans l'estimation de la tension cellule. On a donc cherché à corriger « manuellement » la valeur du paramètre J_0 sur la zone des densités de courant supérieures à 0.2 A/cm² pour certaines des courbes de polarisation pour lesquelles l'estimation de la tension cellule à l'aide des lois de variation a donné des résultats un peu plus mitigés. La figure II.35 montre par exemple les résultats de l'estimation de la tension cellule moyenne via les lois de variation pour la courbe C12 avec ou sans correction du paramètre J_0. Pour la correction, on conserve la valeur du J_0 donnée par les lois de variation pour les densités de courant inférieures à 0.2 A/cm² alors que l'on considère une valeur de J_0 plus élevée sur le reste de la courbe de polarisation (correction de + 60 % par rapport à la valeur donnée par les lois de variation).

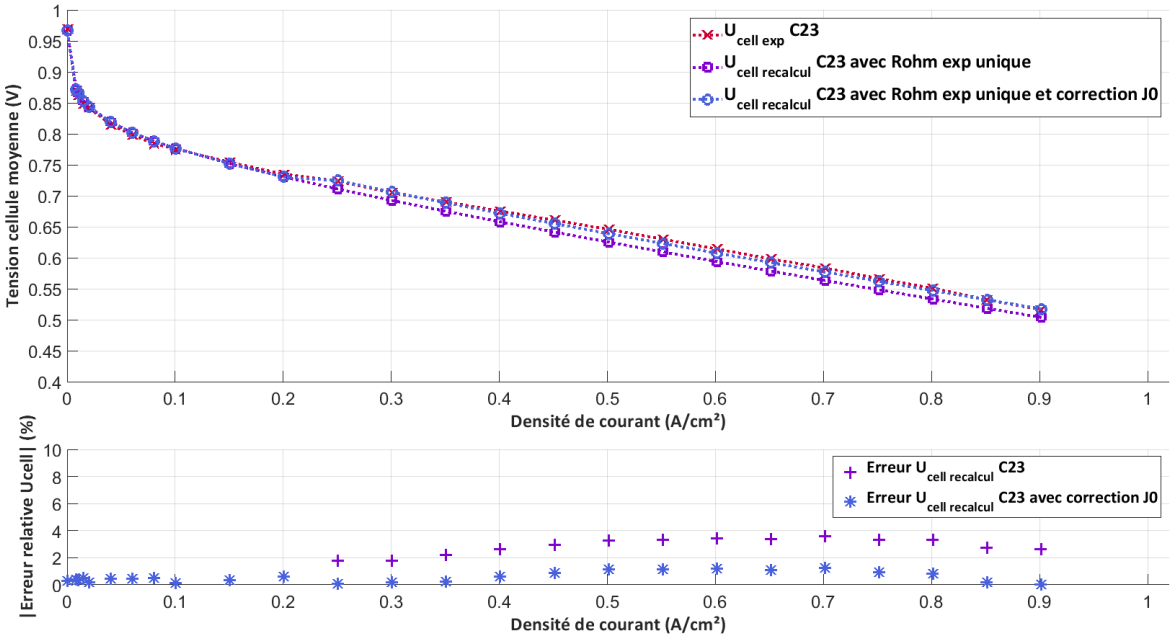


Figure II.35 - Comparaison des courbes de polarisation expérimentales et recalculées à l'aide des lois de variation (y compris pour R_{ohm}) et erreurs relatives absolues associées - Cas de la courbe C23 (T = 65°C, P = 1 bara, HR_{air} = 30 %, HR_{H2} = 50 %)

On peut constater que la correction permet bien de reproduire le point d'inflexion de la courbe et permet d'obtenir une meilleure estimation de la tension cellule moyenne pour les densités de courant élevées. L'annexe II.8 présente quelques autres exemples de courbes de polarisation estimées avec les lois de variation avec ou sans correction du paramètre J_0.

Notons que l'inflexion de la courbe est plus notable pour certaines courbes de polarisation. D'après nos constatations, il semblerait que ce soit en général le cas lorsqu'on combine plusieurs de ces facteurs : fonctionnement à basse pression, à température élevée et/ou à faible humidité relative de l'air. La correction pourra donc être d'autant plus forte que l'inflexion est marquée.

Une piste d'amélioration de la modélisation pourrait être d'identifier deux densités de courant d'échange pour chaque courbe lorsqu'on effectue une identification courbe à courbe sur les résultats du PEX Benchmark, puis de procéder ensuite aux mêmes étapes de construction du modèle (regroupement des paramètres en fonction de leur dépendance aux conditions opératoires, proposition de lois de variation).

Il est évident que la correction du paramètre J_0 ne permet pas d'obtenir un ajustement parfait des courbes expérimentales et estimées par les lois de variation pour l'ensemble des courbes étudiées. En effet, comme expliqué, il existe d'autres sources d'erreurs ou du moins d'approximations dans l'estimation de la tension cellule moyenne en fonction des conditions opératoires, comme par exemple la linéarisation des pertes diffusives.

II.5.b. Prédiction de courbes de polarisation à l'aide du modèle

Dans cette partie, on souhaite évaluer le caractère prédictif du modèle pour des jeux de conditions opératoires n'ayant pas servi à ajuster le modèle. Dans ce cas, les données d'entrée sont uniquement les conditions opératoires imposées.

II.5.b.i. En interpolation

Dans un premier temps, on s'intéresse au caractère prédictif pour de l'interpolation, c'est-à-dire que l'on cherche à estimer les performances pour des conditions opératoires prises à l'intérieur du domaine opératoire défini. A la suite de la campagne PEX, des essais additionnels ont été réalisés durant lesquels le point milieu du PEX Benchmark a été réalisé expérimentalement. Ce point milieu, correspond au point (t = 0, p = 0, hr_{air} = 0, hr_{H2} = 0) en notation réduite, c'est-à-dire au jeu de conditions opératoires (T = 72.5°C, P = 1.15 bara, HR_{air} = 40 %, HR_{H2} = 40 %). Il s'agit du premier point réalisé à la suite de la campagne PEX (c'est-à-dire après la fin du PEX Exotique). On propose donc une estimation de la courbe de polarisation obtenue pour ce point à l'aide du modèle proposé qui fait appel aux lois de variation précédemment définies. La figure II.36 présente la comparaison des courbes de polarisation expérimentale et prédite à l'aide du modèle pour le point milieu du PEX Benchmark, ainsi que l'erreur associée à chaque palier de densité de courant. On présente également sur cette figure la courbe estimée par une identification directe sur la courbe de polarisation expérimentale (c'est-à-dire par l'identification courbe à courbe sans regroupement[p]) afin de donner un élément de comparaison.

[p] Méthodologie déployée dans la partie II.2.b.i.

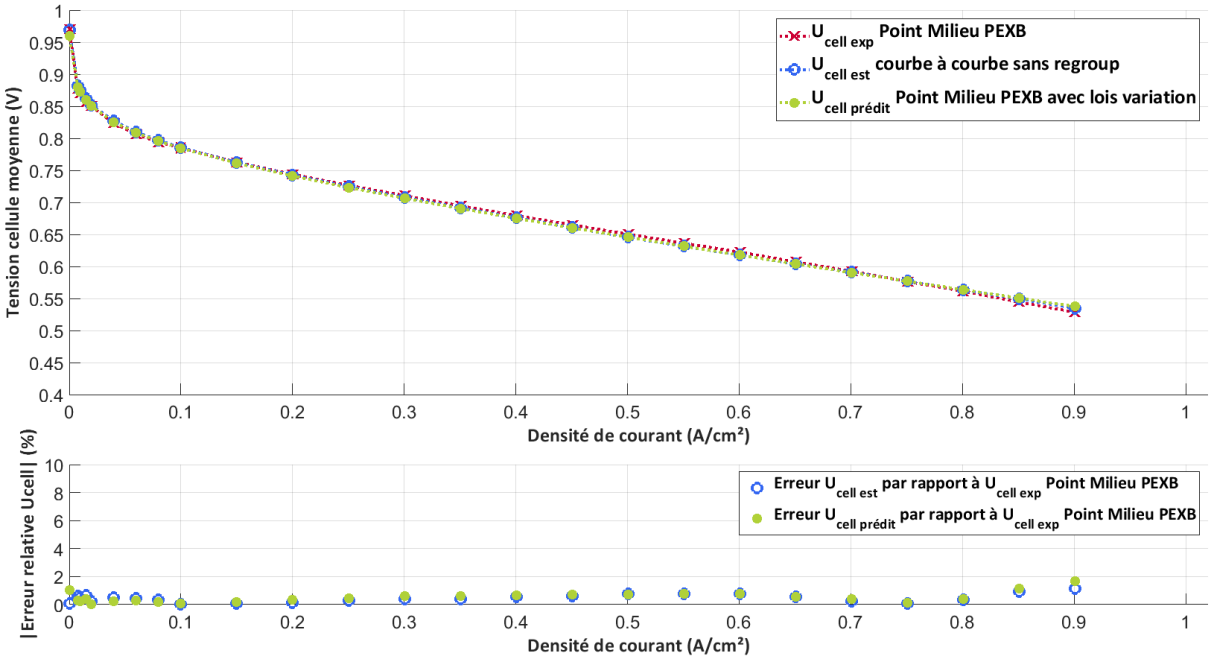


Figure II.36 - Comparaison des courbes de polarisation expérimentale, estimée par l'identification directe et prédite à l'aide des LV et erreur relative absolue associée - Cas de la courbe Point milieu du PEXB (T = 72.5°C, P = 1.15 bara, HR_{air} = 40 %, HR_{H2} = 40 %)

On constate que la courbe de polarisation prédite par les lois de variation est proche de la courbe expérimentale, bien qu'un écart semble apparaître aux densités de courant les plus élevées. La courbe prédite est quasiment confondue avec la courbe issue d'une identification directe. L'erreur entre les deux courbes reste faible.

Afin de mieux comprendre d'où vient la différence observée entre les courbes expérimentale et prédite, on peut comparer les pertes estimées par l'identification directe sur la courbe expérimentale et les pertes prédites à l'aide des lois de variation. Dans le premier cas (identification courbe à courbe sans regroupement), les pertes ohmiques sont calculées à partir des résistances ohmiques estimées par spectroscopie d'impédance. La comparaison des différentes pertes est présentée sur la figure II.37. On présente également les paramètres issus de l'identification directe et ceux issus des lois de variation dans le tableau II.10. Pour la résistance ohmique, on compare la valeur de la résistance ohmique unique expérimentale et celle prédite par les lois de variation.

Remarque : des données supplémentaires issues des résultats de prédiction sont présentées dans l'annexe II.9. On y trouvera notamment un graphe permettant de mieux visualiser les erreurs entre les pertes estimées lors d'une identification directe sur la courbe et celles prédites par les lois de variation, dans le but d'avoir plus de précisions sur les différences observées dans l'estimation des pertes (complément par rapport à la figure II.37).

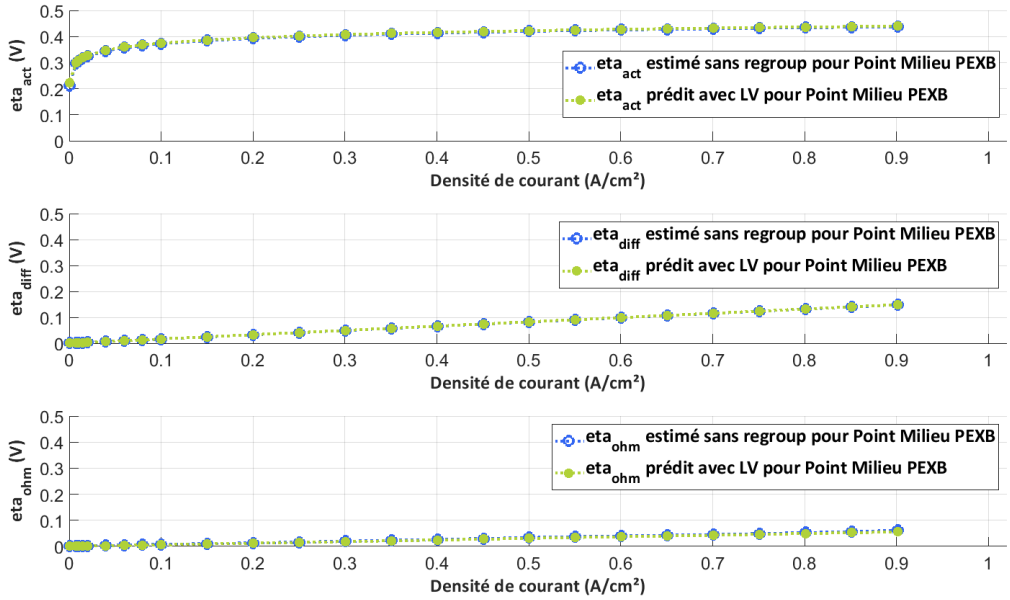


Figure II.37 - Comparaison des pertes estimées par une identification directe et des pertes prédites à l'aide des LV - Cas de la courbe Point milieu du PEXB (T = 72.5°C, P = 1.15 bara, HR_{air} = HR_{H2} = 40 %)

	Valeur identifiée directement sur la courbe expérimentale	Valeur prédite en partant des lois de variation proposées	Erreur relative entre les deux valeurs (%)
J_0	3.76 x 10^{-7} A/cm²	3.47 x 10^{-7} A/cm²	- 7.7 %
J_n	4.68 x 10^{-4} A/cm²	5.91 x 10^{-4} A/cm²	26.2 %
R_{diff}	0.165 Ohm.cm²	0.165 Ohm.cm²	0.42 %
$R_{ohm,unique}$	0.0665 Ohm.cm²	0.0617 Ohm.cm²	- 7.3 %

Tableau II.10 - Valeurs des paramètres identifiées directement à partir de la courbe expérimentale ou à partir des lois de variation pour la courbe Point milieu du PEXB

Ces résultats montrent que le modèle permet bien d'obtenir une estimation correcte des différents paramètres J_0, J_n, R_{diff} mais également de la résistance ohmique unique $R_{ohm,unique}$. De ce fait, les pertes prédites à l'aide des lois de variation sont cohérentes avec les pertes estimées par l'identification directe. On note que l'erreur commise sur l'estimation du J_n est assez importante mais que cela n'impacte pas de façon majeure l'estimation des pertes d'activation. Cela s'explique notamment par le faible impact de ce paramètre sur la tension cellule aux moyennes et fortes densités de courant.

Le point milieu du PEX Exotique Pression, correspondant à T = 72.5°C, P = 1.16 bara, HR_{air} = 30 % et HR_{H2} = 50 %, a été réalisé également à la suite de la campagne PEX, et peut faire l'objet d'une tentative d'interpolation de la courbe de polarisation qui lui est associée (il s'agit bien d'un cas d'interpolation là aussi). Les résultats obtenus (par identification directe ou par prédiction) sont ainsi présentés sur la figure II.38 et sur le tableau II.11 (paramètres estimés).

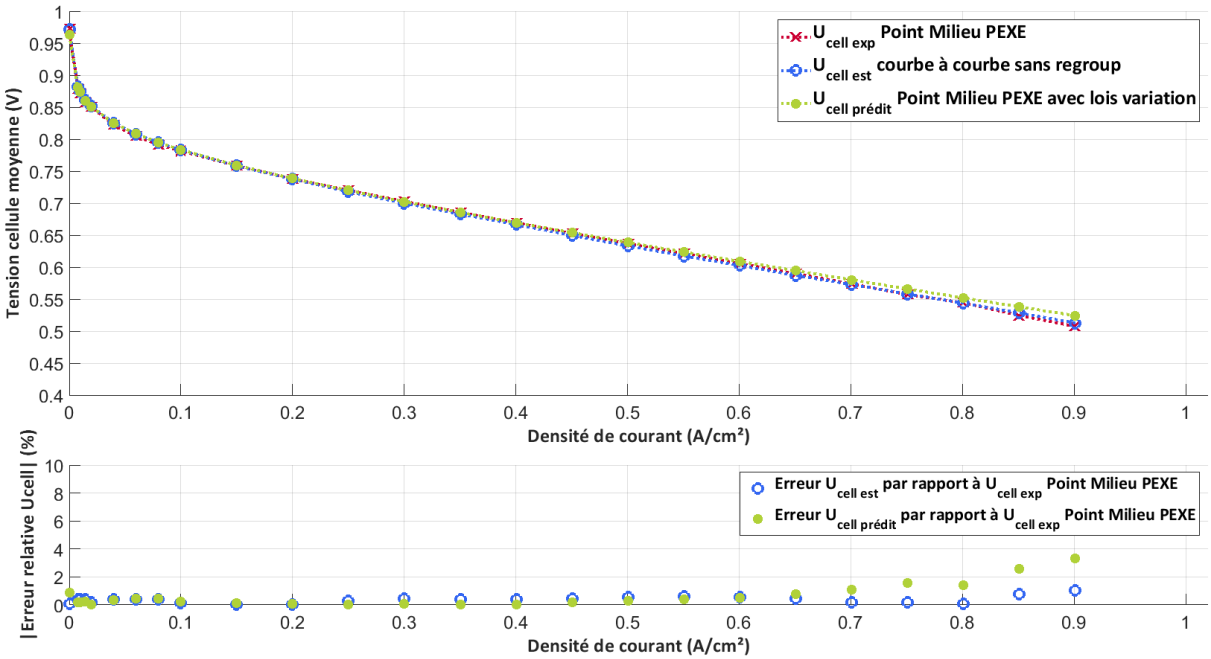


Figure II.38 - Comparaison des pertes estimées par une identification directe et des pertes prédites à l'aide des LV - Cas de la courbe Point milieu du PEXE Pression (T = 72.5°C, P = 1.16 bara, HR_{air} = 30 %, HR_{H2} = 50 %)

	Valeur identifiée directement sur la courbe expérimentale	Valeur prédite en partant des lois de variation proposées	Erreur relative entre les deux valeurs (%)
J_0	3.71 x 10^{-7} A/cm²	3.48 x 10^{-7} A/cm²	- 6.0 %
J_n	4.35 x 10^{-4} A/cm²	5.31 x 10^{-4} A/cm²	22.1 %
R_{diff}	0.186 Ohm.cm²	0.179 Ohm.cm²	-3.64 %
$R_{ohm,unique}$	0.0693 Ohm.cm²	0.0625 Ohm.cm²	- 9.8 %

Tableau II.11 - Valeurs des paramètres identifiées directement à partir de la courbe expérimentale ou à partir des lois de variation pour la courbe Point milieu du PEXE Pression

On constate que, bien que les courbes de polarisation expérimentale et prédite restent proches, l'écart entre ces deux courbes est plus conséquent aux densités de courant élevées. Cela traduit ici d'une erreur plus importante dans la prédiction des paramètres R_{diff} et $R_{ohm,unique}$.

Ces résultats sont cependant à nuancer car on ne peut pas réellement savoir comment le vieillissement a impacté l'ensemble des paramètres. Par exemple, les pertes diffusives estimées sur les courbes de référence ont augmenté d'environ 11 % et les pertes ohmiques de + 26 % entre le début et la fin de la campagne PEX (les points milieux ayant été réalisés le premier jour suivant la campagne PEX). Les écarts observés entre les courbes expérimentale et prédite ne mettent donc pas nécessairement en doute les lois de variation, celles-ci ne prennant pas en compte le vieillissement du composant. On ne dispose malheureusement d'aucune autre courbe pour réaliser d'autres tentatives d'interpolations. Il aurait été intéressant de pouvoir tester le caractère prédictif du modèle au sein du domaine opératoire en intégrant une courbe (n'appartement pas aux points du PEXB) en début ou milieu de la campagne PEXB, de façon à s'affranchir autant que possible de la problématique de vieillissement.

II.5.b.ii. En extrapolation

L'objectif est dans la suite d'éprouver le modèle dans le cas d'une extrapolation : on se place cette fois en dehors du domaine opératoire et on regarde si le modèle est capable d'estimer les performances obtenues expérimentalement. Pour cela, on utilisera des points des campagnes de PEX Exotique puisque ces données expérimentales n'ont pas servi à ajuster le modèle. On ne s'intéressera dans les prédictions qu'aux données issues du PEX Exotique Pression et du PEX Exotique Température-Pression. En effet, dans les autres PEX Exotiques, on fait varier la stœchiométrie de l'air, alors que ce facteur est maintenu constant dans le PEX Benchmark.

Remarque : afin de pouvoir prédire en dehors du domaine opératoire initialement considéré pour construire les lois de variation, il est nécessaire d'identifier à nouveau les valeurs moyennes et coefficients composant ces dernières. En effet, il faut que les valeurs réduites soient calculées à partir des bornes minimale et maximale utilisées pour chacune des conditions opératoires considérées (les valeurs réduites devant être comprises entre -1 et 1). Cela ne modifie pas les valeurs de J_0, J_n, R_{diff} et R_{ohm} estimées par les lois de variation : seuls les valeurs moyennes et coefficients composant les lois de variation changent.

- **Points du PEX Exotique Pression**

Il s'agit ici de voir si le modèle est capable d'estimer les performances de la pile à combustible testée lorsqu'on impose une pression prise à l'extérieur des bornes du PEX Benchmark. On cherche ici à prédire les points du PEX Exotique Pression qui sont réalisés à des pressions de 1.7 bara et 0.65 bara. La figure II.39 montre les courbes de polarisation expérimentale et prédite à l'aide du modèle proposé pour la courbe C34 correspondant aux conditions opératoires T = 65°C, P = 1.7 bara, HR_{air} = 30 % et HR_{H2} = 50 %.

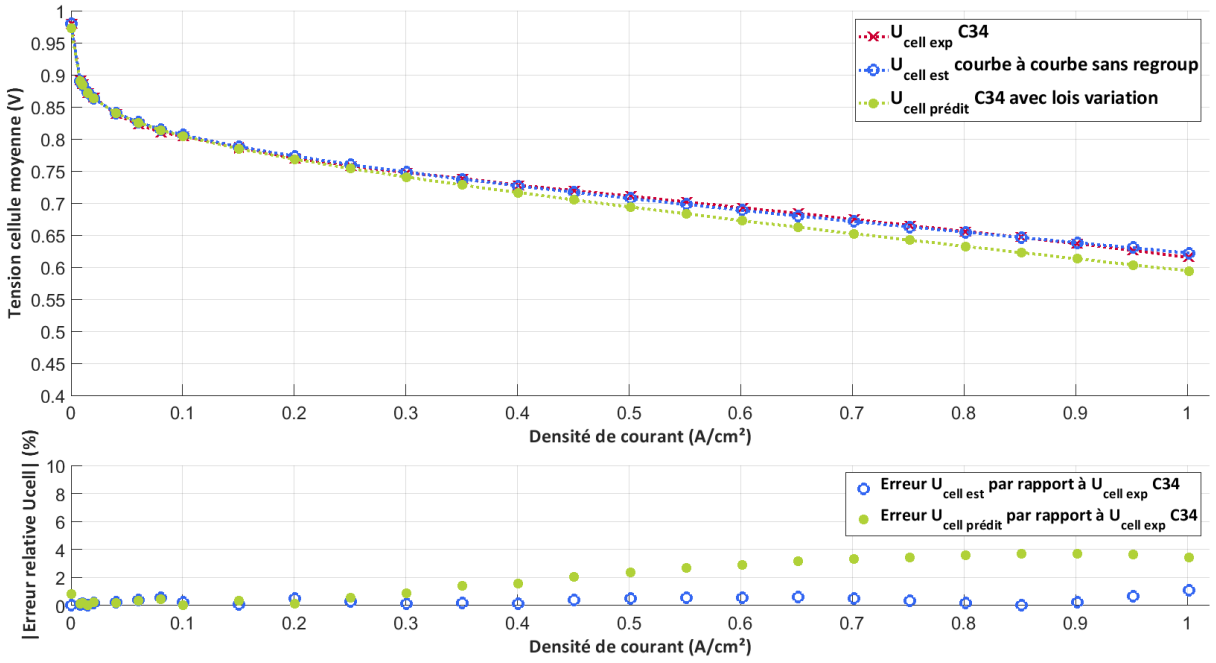


Figure II.39 - Comparaison des courbes de polarisation expérimentale et prédite à l'aide des LV et erreur relative absolue associée - Cas de la courbe C34 (T = 65°C, P = 1.7 bara, HR_{air} = 30 %, HR_{H2} = 50 %)

L'estimation de la tension cellule moyenne obtenue à l'aide du modèle est plutôt cohérente avec la tension cellule moyenne mesurée expérimentalement. Néanmoins, on peut voir une erreur d'estimation apparaître au-delà de 0.2 A/cm² : le modèle a tendance à sous-estimer la tension cellule moyenne pour les densités de courant supérieures à ce seuil. Ainsi, à 1 A/cm², la tension cellule moyenne prédite par le modèle est inférieure d'environ 21 mV à celle mesurée expérimentalement.

La figure II.40 présente une comparaison des pertes estimées par une identification directe sur la courbe de polarisation expérimentale (identification courbe à courbe sans regroupement) avec les pertes estimées à l'aide des lois de variation par prédiction pour la courbe C34. Le tableau II.12 donne les paramètres issus de l'identification directe sur la courbe expérimentale et les paramètres issus des lois de variation. Les résultats montrent que l'erreur observée entre les courbes expérimentale et prédite est principalement due à une erreur d'estimation des pertes par diffusion, c'est-à-dire à une estimation moins précise de la résistance de diffusion R_{diff}. On constate également que l'on a tendance a sous-estimer légèrement les pertes ohmiques à cause d'une estimation de la résistance ohmique moins précisemment identifiée que dans les cas d'interpolation précédemment étudiés. La densité de courant d'échange J_0 semble être correctement estimée à l'aide de la loi de variation associée. Une erreur conséquente est là encore présente sur l'estimation de la densité de courant parasite J_n mais cela a au final peu d'impact sur les pertes d'activation estimées.

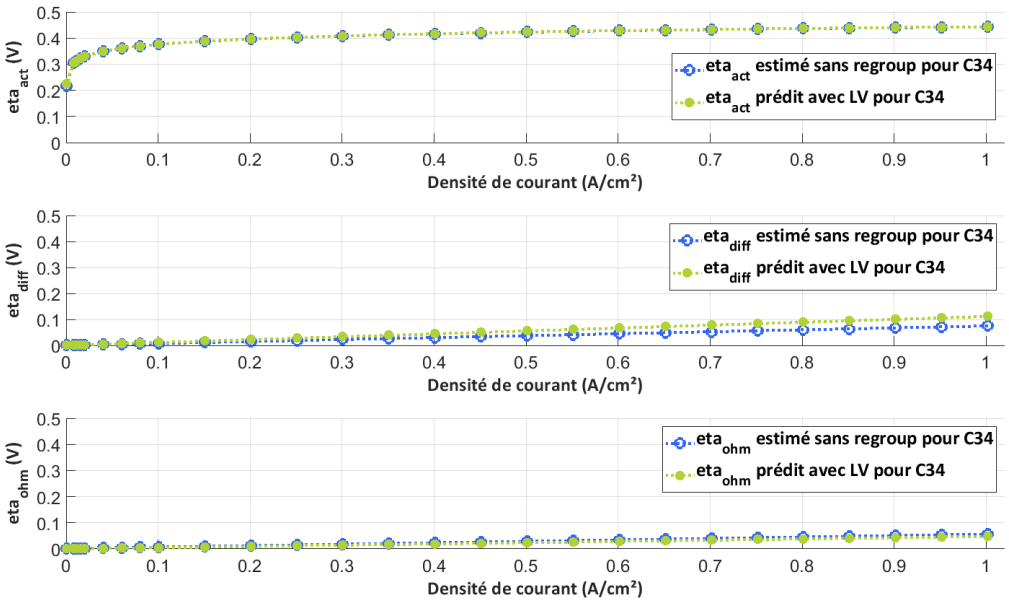


Figure II.40 - Comparaison des pertes estimées par une identification directe sur la courbe expérimentale et des pertes prédites à l'aide des LV - Cas de la courbe C34 (T = 65°C, P = 1.7 bara, HR_{air} = 30 %, HR_{H2} = 50 %)

	Valeur identifiée directement sur la courbe expérimentale	Valeur prédite en partant des lois de variation proposées	Erreur relative entre les deux valeurs (%)
J_0	2.49 x 10^{-7} A/cm²	2.47 x 10^{-7} A/cm²	- 0.97 %
J_n	4.22 x 10^{-4} A/cm²	5.48 x 10^{-4} A/cm²	29.8 %
R_{diff}	0.075 Ohm.cm²	0.111 Ohm.cm²	48.4 %
$R_{ohm,unique}$	0.0575 Ohm.cm²	0.0479 Ohm.cm²	-16.7 %

Tableau II.12 - Valeurs des paramètres identifiées à partir de la courbe expérimentale et à partir des lois de variation pour la courbe C34 (T = 65°C, P = 1.7 bara, HR_{air} = 30 %, HR_{H2} = 50 %)

Des informations supplémentaires sur les données issues de la prédiction de la courbe C34 sont présentées dans l'annexe II.10.

Des résultats très similaires, présentés également dans l'annexe II.10, sont obtenus pour la courbe C33 correspondant aux conditions opératoires T = 80°C, P = 1.7 bara, HR_{air} = 30 %, HR_{H2} = 50 %.

La figure II.41 présente les courbes expérimentale et prédite à l'aide du modèle pour la courbe C47 du PEX Exotique Pression réalisée à T = 65°C, P = 0.65 bara, HR_{air} = 30 % et HR_{H2} = 50 %. Comme on peut le voir, la courbe de polarisation prédite à l'aide du modèle est très proche de la courbe de polarisation expérimentale. Néanmoins, cette constatation est à relativiser étant donné que la courbe n'a pu être réalisée que pour les densités de courant inférieures ou égales à 0.3 A/cm². On peut penser que l'écart entre les courbes expérimentale et prédite serait plus important aux fortes densités de courant, comme cela a été observé pour les courbes à 1.7 bara (C33 et C34).

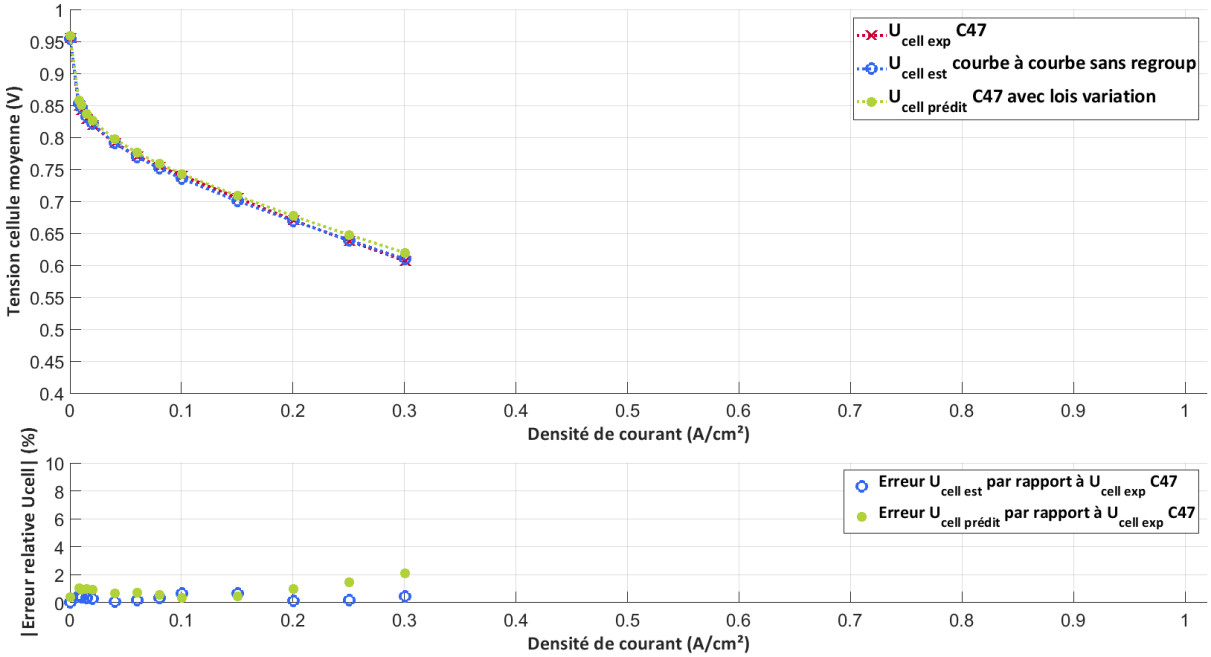


Figure II.41 - Comparaison des courbes de polarisation expérimentale et prédite à l'aide des LV et erreur relative absolue associée - Cas de la courbe C47 (T = 65°C, P = 0.65 bara, HR_{air} = 30 %, HR_{H2} = 50 %)

En conclusion, le modèle permet à première vue d'obtenir une estimation des performances plutôt cohérente lorsqu'on considère une pression non comprise dans le domaine opératoire pour lequel le modèle a été ajusté. On note cependant qu'un écart entre les courbes expérimentale et prédite peut être observé aux densités de courant supérieures à 0.3 A/cm², écart qui semble s'expliquer par une estimation moins précise de la résistance de diffusion. En écho à ce qui a été évoqué dans la partie II.5.a, on peut se demander si cet écart ne serait pas dû également à l'incapacité du modèle à reproduire l'inflexion de la courbe due au changement de régime de fonctionnement débit constant/stœchiométrie constante ayant lieu à 0.2 A/cm². Il est également possible que la loi de variation proposée pour la résistance de diffusion ne permette pas de retranscrire de façon fidèle l'influence de la pression et qu'il soit donc nécessaire d'affiner la relation de dépendance à la pression.

➢ **Points du PEX Exotique Température - Pression**

On cherche ici à prédire les points du PEX Exotique Température - Pression dans lequel on fonctionne à basse température (40, 45 ou 50°C) et sans humidification côté air. La pression testée est égale à 0.8 bara ou 1 bara, tandis que l'humidité relative de l'hydrogène est égale à 30 ou 50 %.

La figure II.42 présente les courbes de polarisation expérimentale, estimées par une identification directe et prédite à l'aide des lois de variation pour la courbe C65 correspondant au jeu de conditions opératoires T = 50°C, P = 1 bara, HR_{air} = 0 %, HR_{H2} = 50 %. La figure II.43 illustre les pertes estimées par une identification directe sur la courbe expérimentale et les pertes prédites à l'aide des lois de variation. Le tableau II.13 donne les paramètres issus de l'identification directe sur la courbe expérimentale et les paramètres issus des lois de variation.

Les résultats montrent qu'il y a une erreur significative entre la courbe de polarisation expérimentale et la courbe de polarisation prédite par le modèle : quelle que soit la densité de courant considérée, le modèle a tendance à surestimer la dégradation. L'analyse des pertes révèle que cette erreur s'explique certainement par une estimation approximative de la densité de courant d'échange J_0. L'erreur dans l'estimation du paramètre J_n est conséquente mais on a pu vérifier que cela n'induisait pas d'erreur importante dans l'estimation des pertes d'activation. Les lois de variation aboutissent également à une estimation relativement peu précise des paramètres R_{diff} et R_{ohm} (dans une moindre mesure que pour le paramètre J_0) pouvant être source d'erreur dans la prédiction de la tension cellule moyenne notamment aux densités de courant élevées.

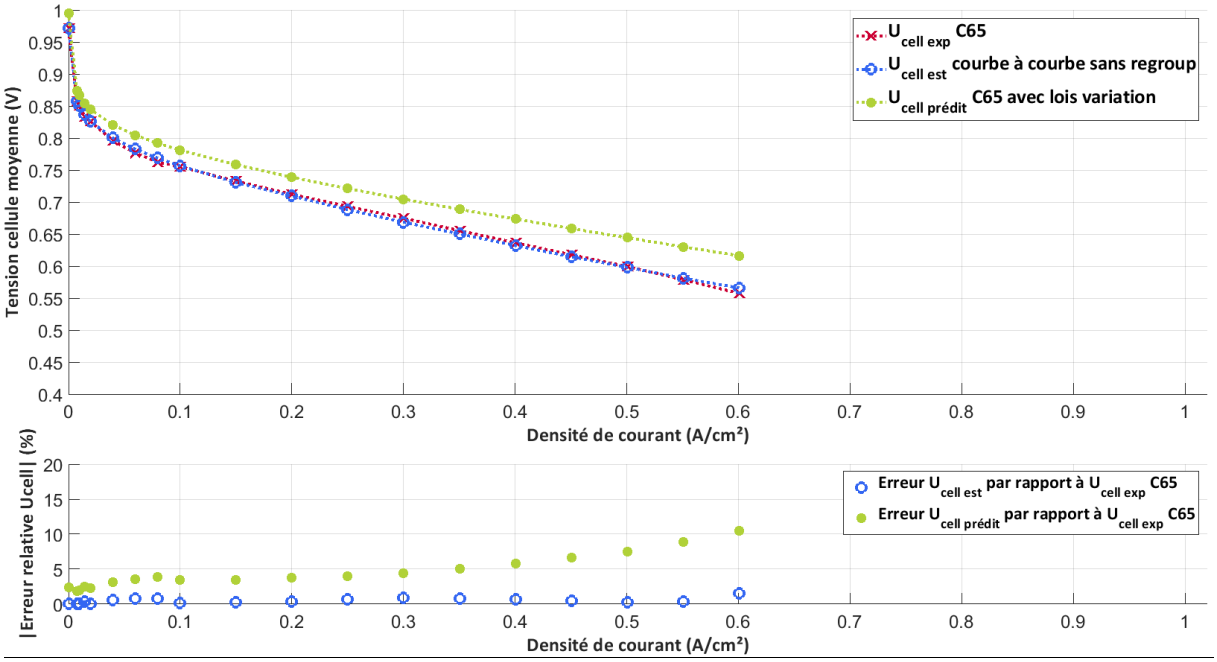


Figure II.42 - Comparaison des courbes de polarisation expérimentale et prédite à l'aide des LV et erreur relative absolue associée - Cas de la courbe C65 (T = 50°C, P = 1 bara, HR_{air} = 0 %, HR_{H2} = 50 %)

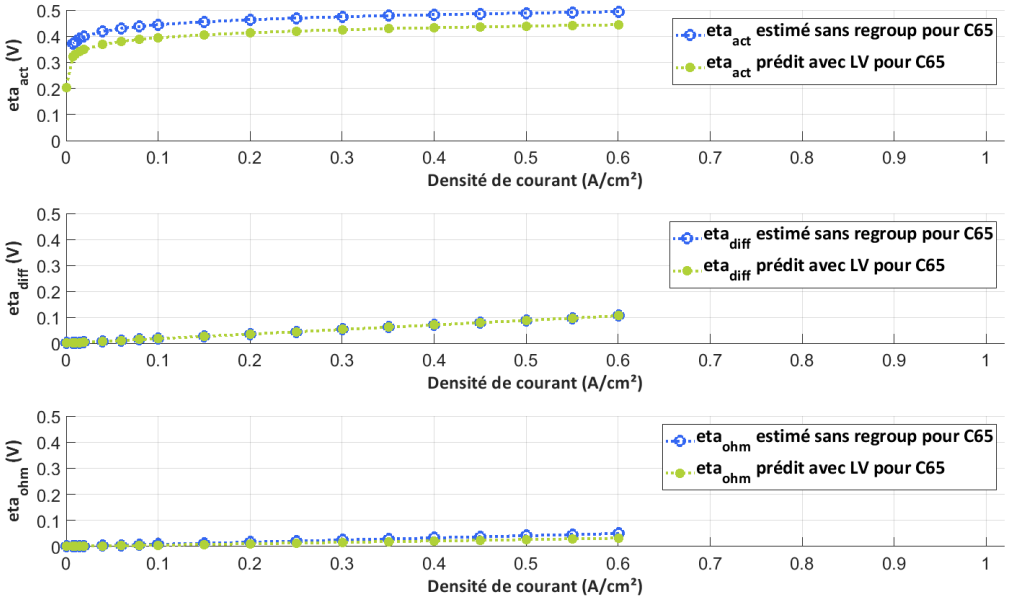


Figure II.43 - Comparaison des pertes estimées par une identification directe sur la courbe expérimentale et des pertes prédites à l'aide des LV - Cas de la courbe C65 (T = 50°C, P = 1 bara, HR_{air} = 0 %, HR_{H2} = 50 %)

	Valeur identifiée directement sur la courbe expérimentale	Valeur prédite en partant des lois de variation proposées	Erreur relative entre les deux valeurs (%)
J_0	4.29 x 10^{-8} A/cm²	7.14 x 10^{-8} A/cm²	66.6 %
J_n	1.47 x 10^{-4} A/cm²	1.06 x 10^{-4} A/cm²	-27.7 %
R_{diff}	0.209 Ohm.cm²	0.176 Ohm.cm²	- 15.7 %
$R_{ohm,unique}$	0.0852 Ohm.cm²	0.0537 Ohm.cm²	-37.0 %

Tableau II.13 - Valeurs des paramètres identifiées à partir de la courbe expérimentale et à partir des lois de variation pour la courbe C65 (T = 50°C, P = 1 bara, HR_{air} = 0 %, HR_{H2} = 50 %)

On regarde maintenant les courbes prédites pour les différentes températures testées dans le PEX Exotique Température - Pression pour voir si les conclusions sont les mêmes. La figure II.44 présente les courbes de polarisation expérimentales et prédites à l'aide des lois de variation pour la courbe C65 réalisée à T = 50°C, P = 1 bara, HR_{air} = 0 %, HR_{H2} = 50 %, pour la courbe C69 réalisée à T = 45°C, P = 1 bara, HR_{air} = 0 %, HR_{H2} = 50 % et pour la courbe C73 réalisée à T = 45°C, P = 1 bara, HR_{air} = 0 %, HR_{H2} = 50 %. Le tableau II.14 présente une comparaison entre les paramètres estimés par identification directe et les paramètres prédits par les lois de variation pour les courbes C65 et C69. Les résultats plus détaillés des prédictions réalisées pour les courbes C69 et C73 sont présentés dans l'annexe II.10.

Pour rappel, les résultats expérimentaux (déjà présentés dans le chapitre I) montrent que l'optimum de performances se situe à 45°C et que le point à 40°C présente des problèmes diffusifs liés très certainement à l'engorgement du stack.

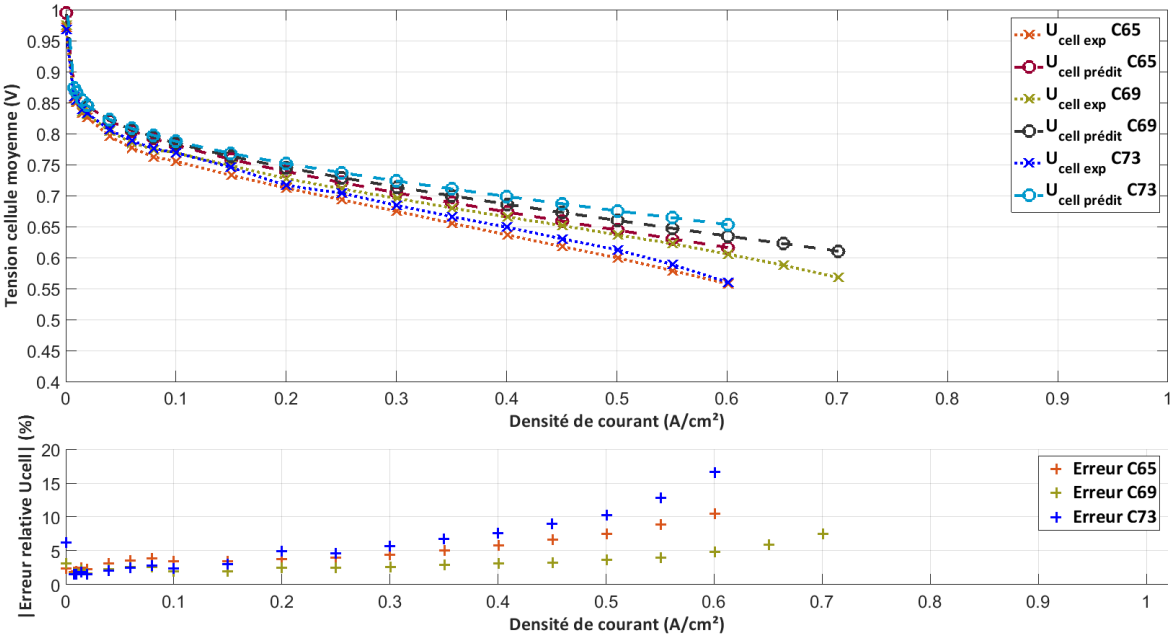


Figure II.44 - Comparaison des courbes de polarisation expérimentales et prédites à l'aide des LV et erreurs relatives absolues associées - Cas des courbes du PEXE Température - Pression à T = 50°C pour C65, T = 45°C pour C69 et T = 40°C pour C73 (P = 1 bara, HR_{air} = 0 %, HR_{H2} = 50 %)

	Valeur identifiée directement sur la courbe expérimentale		Valeur prédite en partant des lois de variation proposées		Erreur relative entre les deux valeurs (%)	
	C69	C73	C69	C73	C69	C73
J_0	3.46 x 10^{-8} A/cm²	2.64 x 10^{-8} A/cm²	4.94 x 10^{-8} A/cm²	3.37 x 10^{-8} A/cm²	42.6 %	27.8 %
J_n	1.42 x 10^{-4} A/cm²	1.83 x 10^{-4} A/cm²	6.54 x 10^{-5} A/cm²	2.43 x 10^{-5} A/cm²	- 53.9 %	- 86.7 %
R_{diff}	0.157 Ohm.cm²	0.211 Ohm.cm²	0.154 Ohm.cm²	0.132 Ohm.cm²	- 2.1 %	- 37.42 %
$R_{ohm,\ unique}$	0.0786 Ohm.cm²	0.0829 Ohm.cm²	0.0466 Ohm.cm²	0.0395 Ohm.cm²	- 40.7 %	- 52.3 %

Tableau II.14 - Valeurs des paramètres identifiées à partir de la courbe expérimentale et à partir des lois de variation pour la courbe C65 (T = 50°C, P = 1 bara, HR_{air} = 0 %, HR_{H2} = 50 %)

On constate ici que le modèle n'est pas capable de reproduire « l'ordre » (en termes de performances) dans lequel s'agencent les courbes. Néanmoins, il est clair que le modèle proposé, qui se base sur une relation linéaire en fonction de la densité de courant pour les pertes par diffusion, ne permet pas de reproduire les phénomènes diffusifs présents de façon notable sur la courbe C73, ce qui pourrait expliquer l'écart important constaté entre les courbes expérimentale et prédite pour ce point. La résistance de diffusion, et donc les pertes par diffusion, sont plus convenablement prédites par le modèle pour la courbe C69, et dans une moindre mesure pour la courbe C65.

La loi de variation de la résistance ohmique conduit à une estimation de ce paramètre assez approximative pour les trois courbes, ce qui entraîne une incertitude sur l'estimation de la tension cellule aux densités de courant élevées. L'estimation peu précise de la densité de courant d'échange J_0 à l'aide des lois de variation, et donc des pertes d'activation (le paramètre J_n ayant un impact plus limité sur ces pertes), est également une source d'erreur importante dans la prédiction des courbes C65 et C69. Ce phénomène est plus difficile à expliquer car on utilise une loi physique pour le paramètre J_0. Il s'agit peut-être d'un problème lié au vieillissement du composant : en effet, la courbe

C65 a été réalisée avant les courbes C69 et C73, et plusieurs réalisations de courbes séparent ces trois points. On a d'ailleurs pu constater dans le chapitre I (partie I.4.a.i) que la dégradation observée sur les courbes de référence suivies pendant la campagne est élevée durant les essais de PEX Exotique Pression-Température (ces points ayant été réalisés en dernier lors de la campagne). Le vieillissement subi par le composant pendant le PEX Exotique Température - Pression n'est probablement pas linéaire dans le temps et on ne sait pas réellement comment cela impacte la caractérisation des performances lors du PEX. Il est également possible que la loi d'Arrhenius proposée ne soit pas applicable telle qu'elle à des domaines de pression aussi étendu que ce que l'on considère ici.

Il semblerait donc que les capacités d'extrapolation à l'aide du modèle et des lois de variation restent plutôt limitées pour l'estimation de la résistance de diffusion lorsqu'on va chercher des pressions non classiques et lorsque les phénomènes de diffusion ne se comportent pas de façon linéaire comme on en fait l'hypothèse dans le modèle. De même, la loi de variation de la densité de courant d'échange pourrait être à retravailler aux basses températures (même s'il faudrait s'affranchir du vieillissement pour en être certain).

II.6. Conclusion générale du chapitre

En partant des travaux d'I. Labach [Ch.II-1], on a proposé ici une méthodologie de construction d'un modèle des performances en fonction des conditions opératoires. Le modèle de départ est un modèle semi-empirique classique pour les piles à combustible PEM, qui est appliqué courbe à courbe. Le modèle est ensuite retravaillé pour intégrer la dépendance des paramètres aux conditions opératoires, afin d'aboutir à un modèle que l'on voudrait prédictif.

L'application du modèle, quelles que soient sa forme et sa complexité, n'a pas mis en évidence d'incohérences fortes dans la modélisation de la pile à combustible testée dans des domaines opératoires qui sont pourtant parfois éloignés des domaines classiques de test des piles à combustible PEM. **Cependant, on a pu constater que le modèle avait dans certains cas du mal à reproduire l'inflexion de la courbe autour de 0.2 A/cm² due au changement de régime de fonctionnement**. Dans ces cas là, il serait intéressant de chercher à identifier une valeur de densité de courant d'échange J_0 différente selon la zone de la courbe de polarisation, pour voir si cela permet de mieux estimer la tension cellule moyenne aux densités de courant moyennes et élevées.

Le modèle final présenté dans ces travaux repose sur différentes lois de variation des paramètres qui sont ici J_0, J_n, R_{diff} et R_{ohm}. Le modèle a pu être testé afin de réaliser des **prédictions de performances dans des conditions opératoires non intégrées au domaine opératoire** pour lequel le modèle a été ajusté.

La prédiction de courbe dans le cas d'interpolation (points situés dans le domaine opératoire mais n'ayant pas servi à ajuster le modèle) semble prometteuse. Les paramètres estimés sont généralement plutôt proches de ceux estimés par une identification courbe à courbe. Toutefois, l'estimation de la densité de courant parasite semble plutôt approximative, mais cela n'impacte pas significativement l'estimation de la tension cellule moyenne. Il aurait été intéressant de réaliser expérimentalement d'autres points en vue de faire de l'interpolation, dans le but de confirmer ces conclusions.

Les résultats de prédiction en extrapolation sont nécessairement plus mitigés. Comme pour l'interpolation, la loi de variation proposée pour le paramètre J_n amène à des erreurs assez importantes dans l'estimation de ce paramètre, sans que cela ne semble avoir un impact conséquent sur l'évaluation des pertes d'activation et donc de la tension cellule moyenne. Il faut noter que les résultats de l'identification courbe à courbe ont montré que l'évolution de ce paramètre en fonction des conditions opératoires était plus chahutée et plus compliquée à appréhender. Des expérimentations sortant du cadre des campagnes PEX (des voltammétries cycliques notamment) ont également montré que ce paramètre peut se réveler très sensible aux variations de conditions opératoires et notamment à l'état hydrique du stack. L'estimation des autres paramètres (J_0, R_{diff} et R_{ohm}) à l'aide des lois de variation correspondantes a également montré quelques faiblesses pour les conditions opératoires éloignées du domaine opératoire de départ. Les limitations rencontrées pour la modélisation de la résistance de diffusion s'expliquent notamment par l'hypothèse forte faite sur le comportement linéaire des pertes par diffusion, hypothèse qu'il conviendra de faire évoluer si l'on veut être plus prédictif. De plus, la dépendance de ce paramètre au facteur pression est compliquée à modéliser. L'estimation de la densité de courant d'échange J_0 est elle une source d'erreur importante pour les faibles températures. **Il est donc important dans les travaux futurs de retravailler les lois de variation pour les paramètres J_0 et R_{diff}** (travail sur la dépendance à la température pour J_0 et sur la dépendance à la pression pour R_{diff}), ce qui nécessitera notamment de **mieux comprendre les phénomènes physiques mis en jeu dans ces conditions opératoires non classiques**.

Une piste d'amélioration serait notamment de décomposer la résistance de diffusion en deux résistances : une première liée à la diffusion des gaz actifs et une seconde liée à la résistance de diffusion des protons au sein des couches actives. Des travaux ont déjà mis en évidencce l'influence de la résistance de diffusion des protons au sein des couches actives et ont parfois cherché à isoler et à estimer ce paramètre [Ch.II-13] [Ch.II-14] [Ch.II-15].La prise en compte de la diffusion des protons permettrait de mieux représenter les phénomènes physiques mis en jeu dans le cœur de pile. Il serait intéressant de chercher à proposer une loi de variation pour chacun des termes composant alors la résistance de diffusion globale R_{diff} considérée dans le modèle.

Les résultats mitigés d'estimation des paramètres R_{diff} et R_{ohm} doivent cependant être relativisés : en effet, le vieillissement du composant lors de la campagne a affecté la valeur des ces paramètres de façon plutôt significative, ce qui ne peut évidemment pas être reproduit par les lois de variation proposées. Des investigations supplémentaires, dans lesquelles on chercherait à s'affranchir au mieux du vieillissement (en réalisant des campagnes plus courtes et plus « ciblées » suivant les objectifs définis) seront donc nécessaires afin de pouvoir réellement conclure sur le caractère prédictif du modèle.

CHAPITRE III : PROPOSITION D'UNE METHODOLOGIE D'ESTIMATION DU VIEILLISSEMENT D'UNE PILE A COMBUTIBLE A L'AIDE DU PRINCIPE DE SUPERPOSITION

Comme indiqué dans l'introduction, la durée de vie des piles à combustible est un des points clés qui limitent aujourd'hui le développement et la commercialisation de ces composants.

En effet, comme tout composant, la pile à combustible soumise à une sollicitation donnée est sujette au vieillissement. Le vieillissement d'une pile à combustible consiste en une dégradation de ses performances au cours du temps, dégradation qui traduit la détérioration des propriétés et caractéristiques des matériaux constituant les différents éléments de la pile à combustible.

Des articles de revues très complets recensent et décrivent les phénomènes physiques impliqués dans le vieillissement des piles à combustible PEM [Ch.III-1] [Ch.III-2] [Ch.III-3] [Ch.III-4]. L'Assemblage Membrane-Electrodes est en général l'élément le plus sensible au vieillissement : les principaux mécanismes de vieillissement auxquels il est soumis sont la migration/dissolution du catalyseur platine, la corrosion du carbone des électrodes, ou bien la perméation de gaz à travers la membrane appelée crossover. Les autres éléments composant la pile peuvent également subir des dégradations au cours du temps : on peut ainsi citer la fissuration ou la corrosion des plaques bipolaires ainsi que la décomposition ou le craquèlement des joints.

Les caractérisations réalisées au cours des essais servent à évaluer et à suivre le vieillissement de la pile à combustible étudiée. Les caractérisations les plus fréquemment utilisées sont les courbes de polarisation, les spectroscopies d'impédance, la voltammétrie à balayage linéaire ou la voltammétrie cyclique. Ces caractérisations permettent de suivre des indicateurs du vieillissement de la pile à combustible qui sont multiples : on peut citer par exemple la tension stack ou les tensions cellules, la résistance ohmique, la résistance basse fréquence ou la surface active électrochimique.

La durée de vie d'une pile à combustible est définie par un nombre d'heures d'« opérabilité » autrement dit par un nombre d'heures durant lesquelles elle peut opérer sans apparition d'un défaut majeur de fonctionnement. D'un point de vue du système, le paramètre auquel on a généralement le plus facilement accès est la tension de la pile à combustible (tension stack le plus souvent). La durée de vie est ainsi souvent définie concrètement sur un critère de tension : on considère que l'on a atteint la fin de vie de la pile à combustible lorsque sa tension a diminué de 10 % (ou 20 % dans certains cas) par rapport à sa tension initiale. D'autres critères peuvent être proposés pour définir la fin de vie, comme par exemple, le dépassement d'un seuil de courant de crossover.

L'estimation de la durée de vie d'une pile à combustible soumise à une sollicitation donnée est donc un enjeu important de la recherche à l'heure actuelle. Dans cette partie des travaux de thèse, on cherche à développer un outil d'évaluation du vieillissement pour une pile à combustible PEM soumise à un profil de mission donné. Ce chapitre présente les motivations des travaux et détaille l'approche proposée pour évaluer le vieillissement. La méthodologie expérimentale mise en œuvre pour tester cette approche est ensuite exposée et les résultats importants des campagnes de vieillissement sont présentés et discutés. Une réflexion sur la définition et le calcul du taux de dégradation de la tension est présentée en fin de partie.

III.1. Etat de l'art sur les méthodologies existantes d'estimation du vieillissement

La modélisation du vieillissement des piles à combustible PEM est un sujet déjà traité dans la littérature. Différents types de modèle existent, allant du modèle physique au modèle purement empirique.

Plusieurs modèles physiques liés à la dégradation des piles à combustible PEM sont ainsi proposés dans la littérature. Divers articles s'intéressent à la modélisation de la dégradation du catalyseur causée par le grossissement, la dissolution et/ou l'oxydation des particules de platine [Ch.III-5] [Ch.III-6] [Ch.III-7] et étudient souvent l'effet de ces phénomènes sur l'évolution de la surface active électrochimique. D'autres travaux, parfois menés par les mêmes équipes, se concentrent, quant à eux, sur le phénomène de corrosion du carbone des électrodes [Ch.III-8] [Ch.III-9] [Ch.III-10] [Ch.III-11]. L'influence des phases de démarrage/arrêt ainsi que des phases d'appauvrissement en réactifs sur la corrosion du carbone est mise en évidence. La dégradation chimique et mécanique de la membrane est aussi modélisée dans différents travaux [Ch.III-12]. Le lien est fait entre la dégradation de la membrane et l'augmentation du crossover à travers la membrane.

Les modéles physiques présents dans la littérature servent à identifier et à expliquer les mécanismes de dégradation d'une pile à combustible PEM et permettent de montrer que certaines phases de fonctionnement ou conditions opératoires particulières peuvent accentuer ou freiner ces mécanismes. Néamoins, ces modèles ne s'intéressent souvent qu'à un ou plusieurs mécanismes de dégradation étudiés au niveau microscopique ou nanoscopique. Plus récemment, certains auteurs ont donc cherché à faire le lien entre ces mécanismes et les performances de la pile au niveau macroscopique. C'est notamment l'objet d'étude de plusieurs travaux du CEA. Par exemple, Franco et Gerard proposent un modèle mécaniste de la corrosion du carbone qu'ils intègrent dans un modèle plus gobal de performances [Ch.III-13]. Ainsi, les auteurs proposent plusieurs courbes issues de simulations donnant la durabilité en fonction du courant débité par la pile. Coulon et al., en partenariat avec le DLR, s'intéressent dans leurs travaux à la dégradation chimique de la membrane liée notamment à la présence de phénomènes de crossover de gaz à travers la membrane et à la formation de peroxyde d'hydrogène [Ch.III-14]. Le modèle de dégradation chimique de la membrane est lié à un modèle complet d'une pile à combustible par le biais de la résistance ohmique. Les auteurs estiment ainsi la durée de vie d'une pile à combustible pour différentes conditions opératoires (température de fonctionnement par exemple). Robin et al. couplent un modèle multi-échelle de dégradation à un modèle global de performances [Ch.III-15]. Ils se concentrent sur la modélisation du fonctionnement à courant constant ou en cycles de puissance. Le modèle mis en place ne prend en compte que la dégradation du catalyseur (oxydation/dissolution du platine) et s'intéresse donc à la dégradation de la surface active électrochimique. Le modèle présenté permet de mettre en évidence les conditions opératoires dégradantes et met en avant l'existence d'un optimum assurant une durée de vie plus élevée pour chaque condition opératoire considérée (courant, température, pression, etc.). Un exemple de résultat de leurs simulations est donné sur la figure III.1.

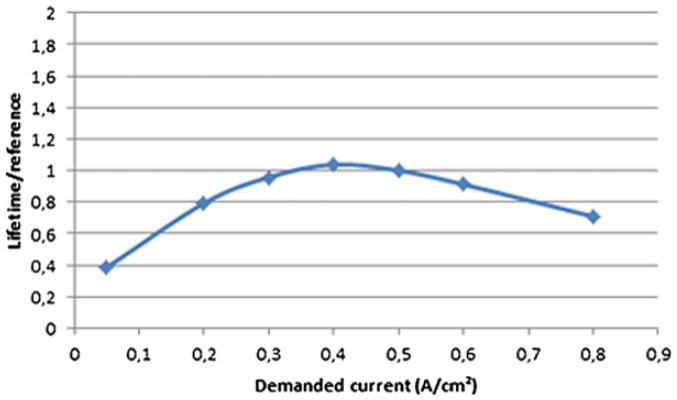


Figure III.1 - Durée de vie prédite en fonction de la densité de courant demandée - Issu de Robin et al. [Ch.III-15]

Dans la référence [Ch.III-16], Robin et al. utilisent encore une fois le modèle mécaniste de dissolution du platine et le couplent à un modèle de performances en attribuant la chute des performances à une perte de surface active électrochimique. Cette fois, les paramètres du modèle sont ajustés à partir de données expérimentales (courbes de polarisation et/ou voltammétries cycliques suivant les cas explorés) provenant d'un essai de 2000 h à courant constant réalisé sur un stack. Le modèle est également éprouvé sur une campagne d'essais dans laquelle un profil dynamique (de type automobile) est imposé. Les résultats, présentés en figure III.2, montrent que le modèle donne une bonne estimation de la dégradation de la tension cellule moyenne observée pour les deux campagnes testées. Pour l'essai à courant constant, deux estimations sont proposées suivant que les auteurs utilisent les données issues des voltammétries cycliques ou issues des courbes de polarisation pour quantifier la perte de surface active. Pour le profil dynamique, la méthodologie proposée permet aux auteurs d'estimer la chute de tension observée sur un des paliers du profil dynamique.

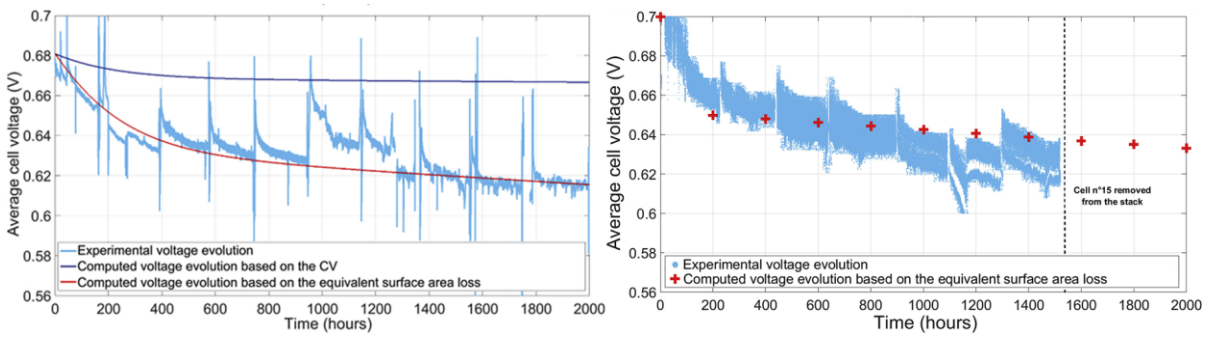


Figure III.2 - A gauche : Evolutions de la tension cellule moyenne expérimentale et estimée avec le modèle (2 cas présentés suivant le mode de calcul de la SAE) au cours de la campagne à courant constant + A droite : Evolutions de la tension cellule moyenne expérimentale et estimée avec le modèle au cours de la campagne de profil dynamique - Repris de Robin et al. [Ch.III-16]

Des travaux intéressants sont également proposés par Pauchet et al. qui modélisent la perte d'hydrophobicité des couches de diffusion à l'aide d'un réseau de pores et lient ensuite ce modèle à un modèle macroscopique des performances de la pile [Ch.III-17]. Cela leur permet d'estimer la durée de vie d'une monocellule, qui est définie ici comme la durée à partir de laquelle les couches de diffusion ont perdu entièrement leur caractère hydrophobe. Cependant, leur modèle n'a pas été comparé à des données expérimentales réelles.

Les approches de modélisation permettant de lier mécanismes de dégradation et performances instantanées d'une pile à combustible restent donc plutôt rares dans la littérature. Un de leurs inconvénients est que de tels modèles ne prennent souvent pas en compte l'ensemble des mécanismes de dégradation impliqués dans le vieillissement du composant. De plus, ces modèles, de par leur complexité, sont lourds à mettre en œuvre et à implémenter, et font appel à de nombreux paramètres.

Certains travaux sont consacrés à des modèles semi-empiriques. Fowler et al. proposent un modèle dans lequel ils incorporent un coefficient empirique traduisant la diminution de la surface active électrochimique dans l'expression des pertes d'activation et un second coefficient empirique traduisant la diminution de la conductivité ionique de la membrane dans l'expression des pertes ohmiques [Ch.III-18]. Jouin et al. proposent un modèle phénoménologique classique dans lequel la tension cellule moyenne est exprimée en fonction de plusieurs paramètres [Ch.III-19] : coefficient de transfert de charge (α_a, α_c), courants d'échange ($i_{0,a}$, $i_{0,c}$), courant parasite interne (i_{loss}), résistances ionique, électronique et de contact (R_{ion}, R_{ele}, R_{cr}), paramètre empirique pour tenir compte des inhomogénéités de la densité de courant (B_c) et courant limite ($i_{max,c}$). Les auteurs définissent ensuite des lois de variation des paramètres i_{loss}, R_{ion}, R_{ele}, R_{cr}, B_c et $i_{max,c}$ en fonction du temps en s'aidant notamment de la littérature et incorporent ces lois de variations dans l'équation donnant la tension cellule moyenne, comme illustré sur la figure III.3. Les auteurs montrent que le modèle donne de bonnes estimations de la dégradation de la puissance au cours du temps pour des missions à courant constant et pour des missions dynamiques (ondulation de courant et mission liée à une application de cogénération).

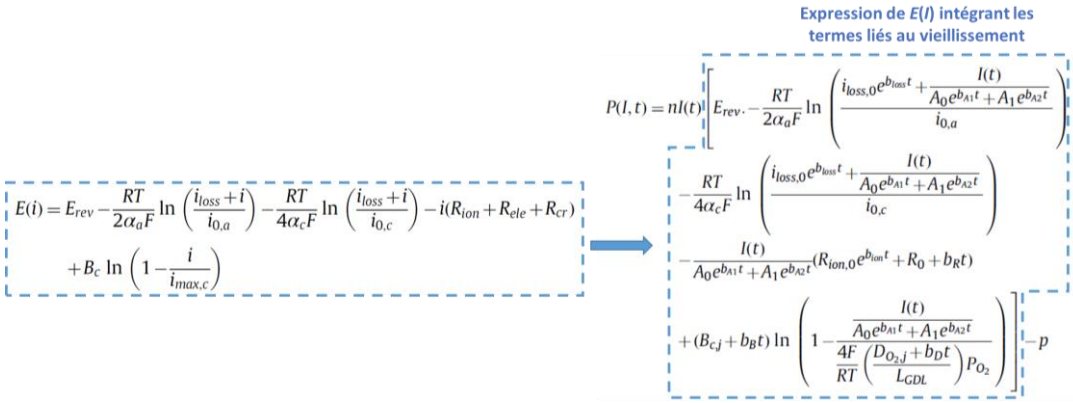


Figure III.3 - Expression de la tension cellule moyenne donnée par le modèle et intégrant les lois de variation des paramètres en fonction du temps - Repris et adapté de Jouin et al. [Ch.III-19]

Enfin, plusieurs modèles empiriques sont proposés dans la littérature. Tognan et al. proposent une loi empirique d'évolution du taux de dégradation en fonction du temps. Cette loi est de forme logarithme et fait intervenir la position relative du point considéré par rapport au dernier démarrage [Ch.III-20]. Les auteurs ajustent le modèle à partir des données d'une campagne expérimentale à courant constant de 8000 h réalisée sur un stack PEM H_2/O_2. Ils montrent que le modèle est prometteur en ce qui concerne la problématique de séparation des pertes réversibles et irréversibles. On retrouve également dans la littérature des modèles « boites noires » basés sur une phase d'apprentissage qui utilisent par exemple les réseaux de neurones [Ch.III-21] [Ch.III-22] ou le filtrage particulaire [Ch.III-23]. Ces modèles sont souvent orientés vers le pronostic « en ligne ».

Afin de répondre aux problématiques de durée et de coûts des essais de vieillissement, une des solutions proposées est de réaliser des essais de vieillissement accéléré. Dans ces essais, la PAC est soumise à des conditions opératoires que l'on sait fortement dégradantes. Les objectifs de ces essais sont d'obtenir des informations sur la dégradation d'une pile à combustible, d'éprouver et de comparer différentes technologies ou différents designs. Diverses instances, et en particulier le DOE (Department Of Energy, c'est-à-dire le Département de l'Énergie des États-Unis), ont mis en place des protocoles standardisés de vieillissement accéléré [Ch.III-24]. Dans ces protocoles, on cherche à solliciter un mode de défaillance particulier c'est-à-dire à mettre en œuvre un ou plusieurs mécanismes de vieillissement ciblés (dégradation du catalyseur, dégradation chimique de la membrane, ...). Pour accélérer le mode de dégradation souhaité de la PAC, on choisit les sollicitations qu'on lui applique en conséquence : cyclage en potentiel, potentiels élevés, faible humidité relative, température élevée, etc. Des travaux plus récents proposent de mixer plusieurs sollicitations afin d'être plus représentatif des conditions réelles de vieillissement [Ch.III-25] [Ch.III-26].

Plusieurs équipes ont cherché à utiliser le vieillissement accéléré pour prédire la durée de vie réelle d'une PAC. L'intérêt est évidemment de réduire le temps consacré aux essais de vieillissement. Par exemple, Marrony et al. réalisent des essais de vieillissement accéléré en jouant sur la température et les variations de charge pour deux monocellules composées de deux types d'AME différents (Nafion ou S-PEEK) [Ch.III-27]. Ils effectuent également sur ces mêmes types de monocellule des essais de vieillissement à courant constant. La comparaison entre la durée de vie évaluée à courant constant et la dégradation en vieillissement accéléré leur permet d'avancer qu'un cycle de vieillissement accéléré correspond à 17.5 h de fonctionnement à courant constant. En utilisant cette corrélation, ils proposent alors une estimation de la durée de vie pour les autres technologies d'AME testées. Bae et al. présentent une méthode pour l'estimation de la durée de vie en utilisant des essais de vieillissement accéléré basés sur les cycles de démarrage/arrêt [Ch.III-28]. Les auteurs justifient ce choix par le fait que les démarrages/arrêts sont nombreux dans la vie d'une pile à combustible dédiée à une application automobile. Ils proposent trois modes différents pour accélérer le vieillissement et déterminent à l'aide d'une approche non-paramétrique un facteur d'accélération du vieillissement pour chacun de ces modes. Dans un autre article, cette équipe estime la durée de vie des cellules d'un stack à l'aide d'essais de vieillissement accéléré réalisés sur une monocellule, ces essais de vieillissement accéléré étant constitués là encore de répétitions de démarrages/arrêts [Ch.III-29]. La méthodologie proposée par Bae et al. est simple à mettre en œuvre. Cependant, comme dans toutes les études de vieillissement accéléré, la question se pose de la représentativité du vieillissement accéléré par rapport au vieillissement dans les conditions réelles de fonctionnement.

Pour remédier à cette difficulté, Petrone et al. proposent de construire les essais de vieillissement accéléré directement à partir du profil de charge réel [Ch.III-30]. Les auteurs disposent d'un profil de charge qui constitue leur cycle de référence. Ils identifient les facteurs pouvant accélérer le vieillissement qui sont, dans ce cas, l'amplitude et la fréquence du cycle de charge. Ils construisent un cycle accéléré dans lequel l'amplitude du profil est augmentée et un cycle accéléré dans lequel la fréquence du profil est augmentée. Dans les deux cas, les cycles accélérés sont construits de façon à ce que l'énergie produite soit la même que pour le cycle de référence. Les auteurs étudient dans des essais dédiés la dégradation de la tension obtenue lors du test du cycle de référence et lors des deux cyles accélérés. Dans cette première étape, les auteurs n'ont pas encore cherché à estimer la dégradation du cycle de référence à partir des résultats obtenus pour les cycles accélérés. De plus,

aucune analyse des phénomènes de vieillissement mis en jeu dans les différents cas n'a été présentée. Pahon et al. s'intéressent à un profil de mission pour une application stationnaire qui est défini sur 1000 h [Ch.III-31]. Les auteurs choisissent de réaliser un essai accéléré dans lequel le profil de mission est compressé dans le temps en raccourcissant la durée de certains paliers de courant tout en conservant des rampes de courant identiques. Les auteurs montrent que les taux de dégradation évalués dans les deux campagnes sont plutôt cohérents, comme on peut le voir sur la figure III.4.

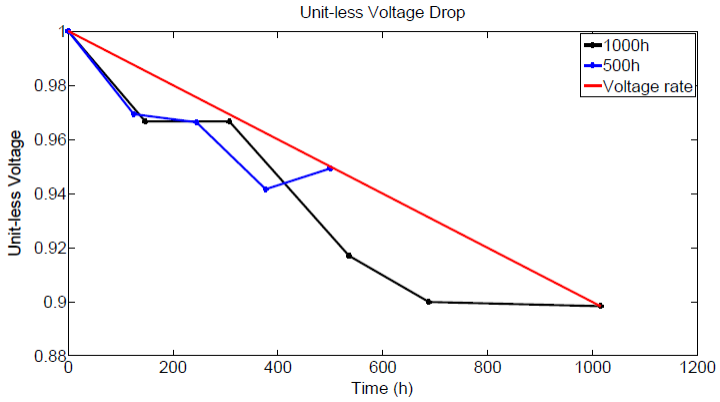
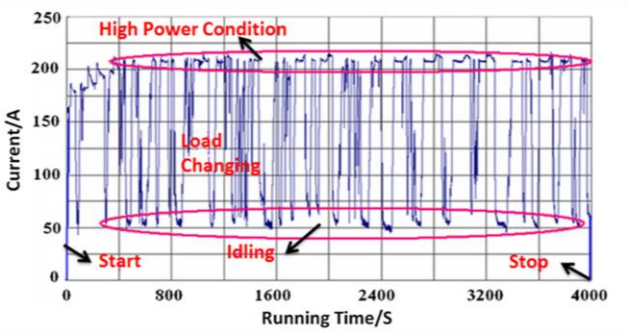
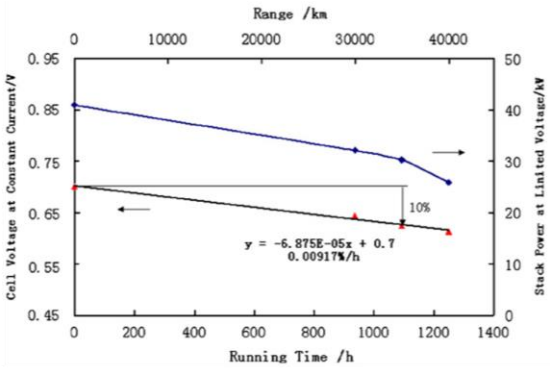


Figure III.4 - Taux de dégradation évalués pour la campagne de profil de mission de 1000 h (en noir) et pour la campagne de vieillissement accéléré de 500 h (en bleu) - Issu de Pahon et al. [Ch.III-31]

Pei et al. proposent une méthodologie d'évaluation du vieillissement dans laquelle ils décomposent le profil de mission, correspondant à une application automobile, en quatre motifs : les cycles de charge, les cycles de démarrage/arrêt, le point à puissance minimale et le point à puissance maximale [Ch.III-32]. Cette décomposition est illustrée sur la figure III.5 (a). Les auteurs testent ces motifs ainsi que le profil de mission complet dans des essais indépendants. Les auteurs disposent également de données expérimentales d'un bus alimenté par une pile à combustible qui a roulé deux ans et accompli 43000 km, comme présenté sur la figure III.5 (b). Cela leur permet de déterminer un coefficient d'accélération entre la dégradation constatée lors de la mission réelle effectuée par le bus et celle obtenue en testant le profil de mission en laboratoire. La durée de vie de la pile à combustible testée est estimée en sommant les contributions de chacun des motifs définis, comme le montre la formule de la figure III.5 (c). Les auteurs estiment une durée de vie de 1500 h. Les motifs les plus dégradants sont les cycles de charge et les cycles de démarrage/arrêt alors que les composantes liées aux puissances minimale et maximale ont un impact plus limité comme l'illustre la figure III.5 (d). Selon les auteurs, l'intérêt de cette méthode est qu'elle pourrait permettre de réduire considérablement la longueur des campagnes de tests nécessaires à l'évaluation de la durée de vie. En effet, dans l'article cité, les auteurs concluent qu'une estimation cohérente de la durée de vie a pu être obtenue avec environ 300 h d'essais. Néanmoins, ils ne tiennent ici pas compte de la durée de l'essai en laboratoire dans lequel ils testent le profil de mission, essai qui est nécessaire pour déterminer le coefficient d'accélération. L'applicabilité de la méthodologie à d'autres profils de mission peut également être questionnée, car on ne sait pas si le coefficient d'accélération est constant quel que soit l'essai réalisé ou bien s'il faut le déterminer à chaque fois que le profil de mission ou que les essais choisis changent.



(a) Profil de mission

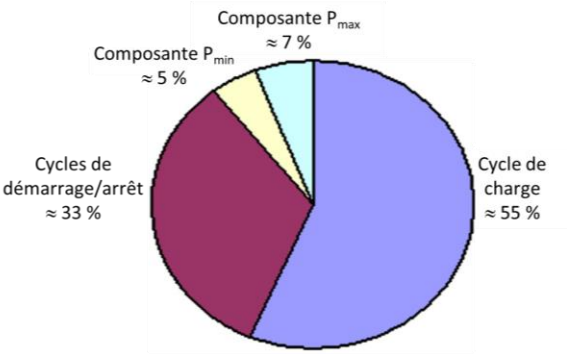


(b) Dégradation des performances au cours du temps évaluée lors de l'utilisation du bus à PAC

$$T_f = \frac{\Delta P}{k_p(P'_1 n_1 + P'_2 n_2 + P'_3 n_3 + P'_4 n_4)}$$

ΔP : dégradation des performances de 10% correspondant à la fin de vie
k_p : facteur d'accélération pour passer des résultats pour la mission en laboratoire à ceux liés à la mission réelle (prise en compte de la qualité de l'air et des conditions opératoires)
P'_1, P'_2, P'_3, P'_4 : taux de dégradation pour les motifs (respectivement) correspondant aux cycles de charge, aux cycles de démarrage/arrêt, au point à puissance minimale et au point à puissance maximale
n_1, n_2 : nombre de cycles répétés pour les motifs (respectivement) cycles de charge et cycles de démarrage/arrêt
n_3, n_4 : temps cumulé passé (respectivement) au point à puissance minimale et au point à puissance maximale

(c) Formule utilisée pour estimer la durée de vie de la PAC



(d) Estimation de la contribution de chacun des motifs à la dégradation totale

Figure III.5 - Présentation de l'approche proposée dans l'article de Pei et al. [Ch.III-32] et de Chen et al. [Ch.III-33]

Hu et al. proposent une méthodologie d'estimation de la durée de vie d'une pile à combustible proche de celle proposée par Pei et al [Ch.III-34]. Les auteurs s'intéressent également à une application de type bus à pile à combustible et proposent de ne considérer que les phases de démarrage/arrêt et les phases de fonctionnement à forte puissance, du fait que la pile à combustible est hybridée avec une batterie dans leur application. Les phases de démarrage/arrêt sont représentées dans leur modèle par le temps en cumulé passé au dessus de 0.7 V, tandis que les phases de fonctionnement à forte puissance sont représentées par le temps en cumulé passé au dessus de 0.4 A/cm². Les auteurs proposent un modèle leur permettant d'estimer l'évolution de la tension cellule moyenne en fonction du temps qui est exprimée en fonction du temps passé en cumulé dans les deux phases considérées. Le modèle est validé sur les résultats de 200 h d'essais et donne une prédiction de la dégradation de la tension avec une erreur pouvant être inférieure à 1 %.

En conclusion, les méthodologies de modélisation du vieillissement sont assez diverses. Les modèles physiques sont l'approche qui paraît la plus rigoureuse mais, du fait de la complexité des mécanismes mis en jeu dans le vieillissement d'une pile à combustible, ils sont souvent limités à un type de dégradation donné. De plus, les modèles physiques sont complexes à établir et lourds à implémenter. Les modèles empiriques sont au contraire plus faciles à mettre en œuvre. Cependant, il est difficile de proposer un modèle empirique qui soit générique et qui pourrait être applicable à tout type de pile à combustible et à tout type d'essais de vieillissement. Les modèles semi-empiriques pourraient représenter un compromis entre ces deux types de modèle.

III.2. Principe de superposition appliqué au vieillissement des PAC

Dans le cadre de la thèse, on s'intéresse au vieillissement lié à l'application d'un profil de mission. Dans ce paragraphe, le profil de mission étudié est présenté ainsi que l'équipement testé afin de mieux cerner le contexte des travaux.

III.2.a. Profil de mission étudié

Le profil de mission étudié, présenté en figure III.6, est donné par SAFRAN AEROSYSTEMS et est lié à une application de type Galley (cuisine de l'avion).

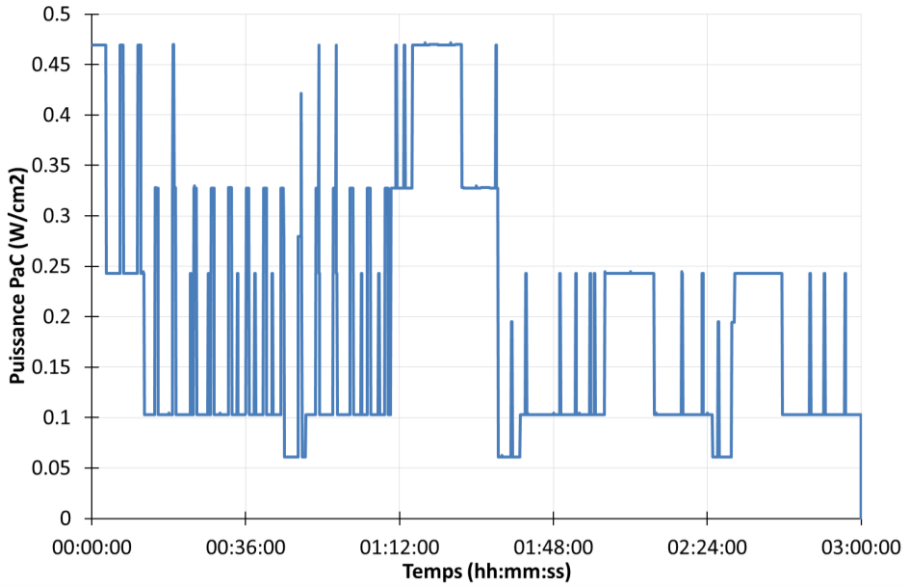


Figure III.6 - Profil de mission fourni par SAFRAN AEROSYSTEMS pour une application aéronautique

Le profil de puissance est fourni avec le profil d'évolution des conditions opératoires (température, pression, humidités relatives, stœchiométries) durant la mission. Néanmoins, dans les travaux présentés, on se placera dans un cas « idéal » en considérant que les conditions opératoires sont constantes. On travaille ainsi à T = 65°C, P = 1.5 bara, HR_{air} = 50 %, HR_{H2} = 50 %, λ_{air} = 2 et λ_{H2} = 1.5, car il s'agit des conditions opératoires ayant conduit aux performances les plus élevées dans les campagnes PEX.

III.2.b. Equipement testé

Les stacks testés dans le cadre des essais de vieillissement sont développés par SAFRAN AEROSYSTEMS spécialement pour des applications aéronautiques. Il s'agit de stacks de 6 cellules ayant une surface active de 178 cm². Tous les stacks testés dans les campagnes de vieillissement contiennent le même type d'AME, c'est-à-dire des AME présentant des caractérisitiques identiques (même type de membrane, même catalyseur, etc.). Au total, on dispose de 6 jeux d'AME, c'est-à-dire que l'on peut composer 6 stacks.

Remarque : Les stacks testés dans les campagnes de vieillissement sont semblables aux stacks 3P et 4P testés dans les campagnes PEX présentées dans le chapitre I (voir figure I.4) : ces stacks sont tous constitués d'un jeu d'AME n°3.

On dispose de 3 jeux de plaques terminales (ou brides). Un jeu de plaques terminales pourra donc servir à monter plusieurs stacks au cours du temps (les essais de vieillissement n'ayant pas lieu en parallèle).

Le montage/démontage des stacks pour le changement de l'AME est effectué par SAFRAN dans leurs locaux. C'est également SAFRAN qui assure le rodage de chacun des stacks avant son envoi au laboratoire.

III.2.c. Approche pour l'estimation du vieillissement dû à un profil de mission

III.2.c.i. Principe général

L'approche générale proposée dans cette thèse se base sur le principe de superposition qui suppose que le vieillissement causé par plusieurs sollicitations appliquées simultanément est la somme du vieillissement causé par chaque sollicitation considérée individuellement. Le principe de l'approche est présenté sur la figure III.7. Plusieurs motivations expliquent le choix de cette approche. Premièrement, les campagnes de vieillissement nécessaires pour étudier la durabilité d'une pile à combustible sont par définition longues. De ce fait, elles mobilisent des ressources humaines et matérielles importantes et sont donc coûteuses. L'idée est donc de chercher à réduire la durée des essais expérimentaux en cherchant un compromis entre ce critère de durée et la qualité des résultats obtenus à l'issue des essais en termes d'informations sur le vieillissement. Une seconde motivation réside dans le fait que, pour une application donnée, le vieillissement est nécessairement lié au profil de mission qu'on lui applique. Or, dans le cas d'une application aéronautique, ce profil n'est pas nécessairement connu précisément dès le départ par le concepteur du système PAC et peut alors évoluer, dans des proportions plus ou moins grandes, en fonction de la demande du client final (avionneur ou compagnie aérienne). Il serait donc utile d'avoir un outil permettant de prédire la durée de vie liée à un profil de mission constitué de sollicitations pré-caractérisées tout en étant flexible vis-à-vis de l'évolution de l'allure de ce profil.

Dans l'approche proposée, le profil de mission est décomposé suivant des règles définies à l'avance en différentes sous-missions. Ces règles seront discutées et explicitées dans la suite. Ces sous-missions sont testées séparément dans le but d'évaluer le vieillissement dû à chacune d'elles dans une campagne de vieillissement dédiée. Il y a donc autant de campagnes de vieillissement à réaliser que de sous-missions définies. Une fois que l'on a réalisé l'ensemble des campagnes de vieillissement nécessaires, on recombine les résultats de ces campagnes en appliquant le principe de superposition afin d'obtenir une estimation du vieillissement dû au profil de mission. Le vieillissement réel dû au profil de mission est également évalué expérimentalement dans une campagne de vieillissement dédiée. L'étape finale est ensuite de comparer ce vieillisement à l'estimation obtenue en utilisant le principe de superposition afin de valider l'approche.

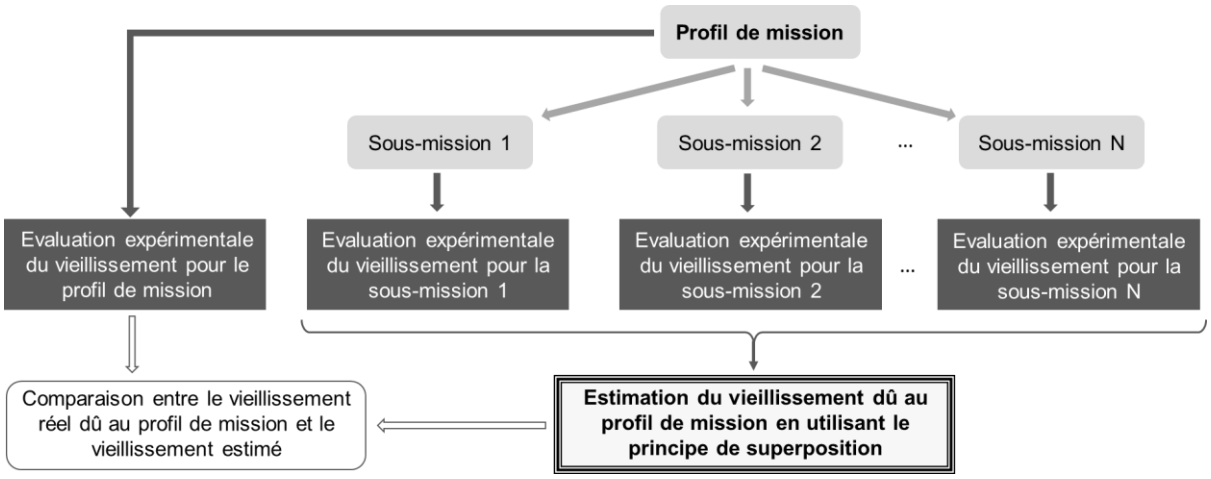


Figure III.7 - Principe de superposition appliqué à la décomposition d'un profil de mission et stratégie de validation

Le suivi du vieillissement consiste ici à suivre l'évolution de la tension cellule moyenne au cours du temps. D'autres paramètres pourraient également être utilisés comme des indicateurs du vieillissement, comme par exemple la résistance ohmique, la surface active électrochimique ou le courant de crossover. Néanmoins, on se base ici sur la définition considérant que la fin de vie d'une pile à combustible est atteinte lorsque la tension a diminué de 10 % au point de courant considéré (ce critère étant parfois abaissé à 20 %). Ce choix se justifie par le fait que la tension du stack (et donc la tension cellule moyenne) est un paramètre qui est nécessairement suivi au niveau du système alors que les autres paramètres peuvent être plus difficilement accessibles, notamment en fonctionnement.

L'application du principe de superposition (abrégé *PS*) permet, pour un nombre de sous-missions donné n_{ssm}, d'arriver à une estimation de la chute de tension cellule $\Delta V_{tot,PS}$ due à l'application du profil de mission en sommant la contribution de chacune des sous-missions exprimée en chute de tension $\Delta V_{ssm,i}$, selon l'équation (III.1).

$$\Delta V_{tot,PS} = \sum_{i=1\ldots n_{ssm}} \Delta V_{ssm,i} \qquad \text{(III.1)}$$

Remarque : l'indice PS signifie qu'il s'agit d'une estimation à l'aide du principe de superposition, l'indice pm signifie que la sollicitation considérée est le profil de mission.

III.2.c.ii. Approche harmonique

La question qui se pose maintenant est de savoir comment décomposer le profil de mission, c'est-à-dire comment déterminer les sous-missions que l'on souhaite étudier. L'idée de départ était d'adopter une approche fréquentielle, semblable à celle qui est appliquée lorsqu'on s'intéresse à l'hybridation d'une PAC [Ch.III-35]. L'hybridation d'une PAC consiste typiquement à séparer la puissance à fournir à la charge en deux parties : une partie est fournie par la PAC et l'autre partie par un organe tel qu'une batterie ou des supercondensateurs. Le profil de mission concerné peut alors être décomposé fréquentiellement. Ainsi, la PAC est la source d'énergie principale et va fournir uniquement les basses fréquences du profil. La batterie ou les supercondensateurs vont fournir les

hautes fréquences, puisque ces organes ont la capacité de délivrer les pics de puissance, c'est-à-dire de répondre aux variations rapides de puissance lors des transitoires.

En appliquant la transformée de Fourier au profil de mission étudié, on obtient le spectre fréquentiel du profil qui permet de déterminer une fréquence fondamentale et des fréquences harmoniques. Le profil est ainsi décomposé en une composante continue et en plusieurs sinusoïdes, ces motifs constituant alors les différentes sous-missions. Le but est ensuite de tester dans des campagnes de vieillissement les sous-missions définies en utilisant le spectre fréquentiel et de chercher à valider l'approche.

Le spectre fréquentiel du profil de mission fourni par SAFRAN est présenté sur la figure III.8. Sur la figure III.9, on donne différentes missions reconstruites à partir d'un nombre donné d'harmoniques. La figure III.10 illustre, quant à elle, l'erreur quadratique entre la mission réelle et la mission reconstruite en fonction du nombre d'harmoniques considérés pour la reconstruction.

On constate que de nombreux harmoniques sont présents dans la décomposition spectrale du profil de mission étudié. Les résultats de reconstruction de la mission avec un nombre donné d'harmoniques montrent qu'il faut utiliser un grand nombre d'harmoniques afin que la mission reconstruite ne soit pas trop éloignée de la mission réelle. Si l'erreur décroît bien lorsque le nombre d'harmoniques considérés augmente, il faut noter que l'erreur reste importante lorsqu'on considère moins de 200 harmoniques pour reconstruire la mission.

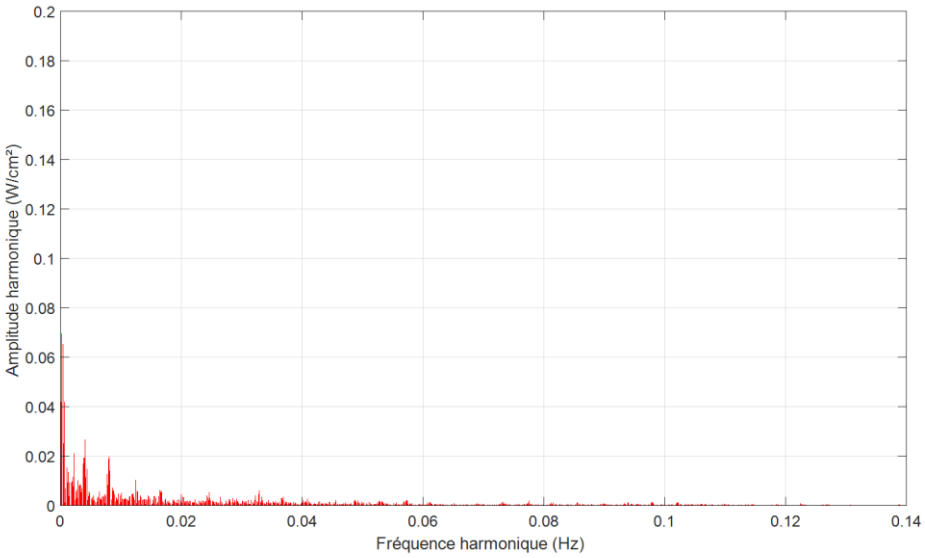


Figure III.8 - Spectre fréquentiel du profil de mission étudié

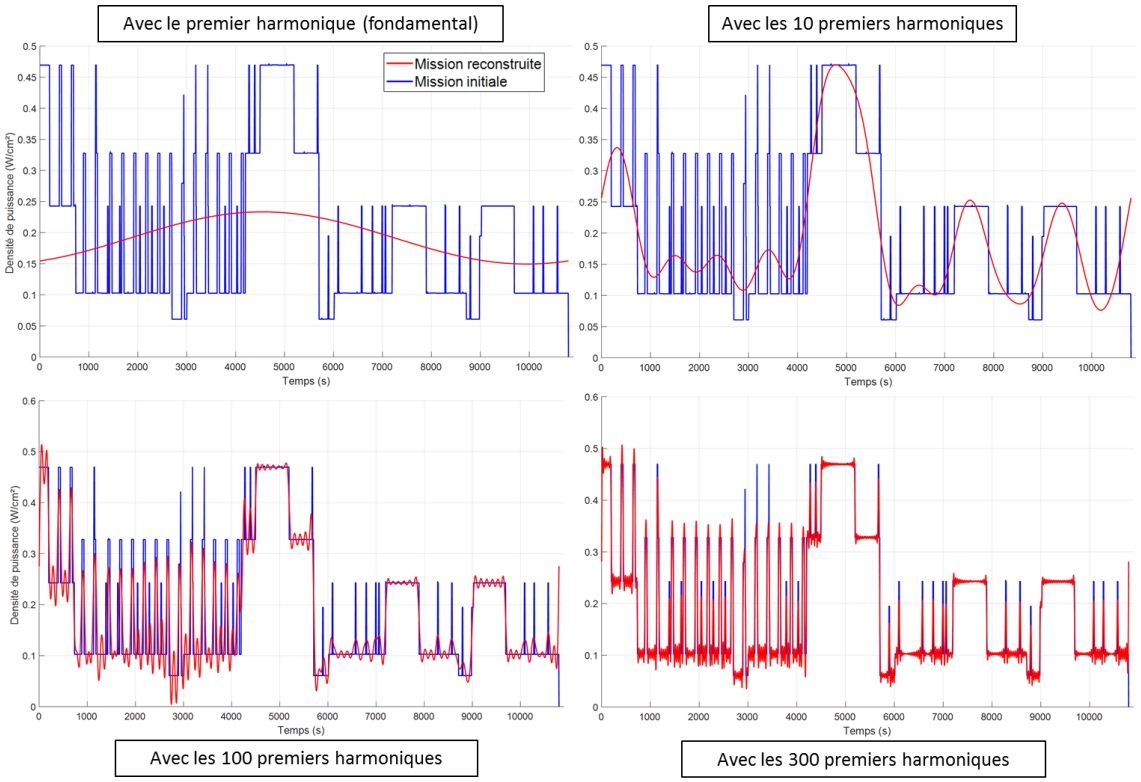


Figure III.9 - Comparaison entre la mission réelle et la mission reconstruite avec la composante continue et les différents harmoniques suivant le nombre d'harmoniques utilisés pour la reconstruction de la mission

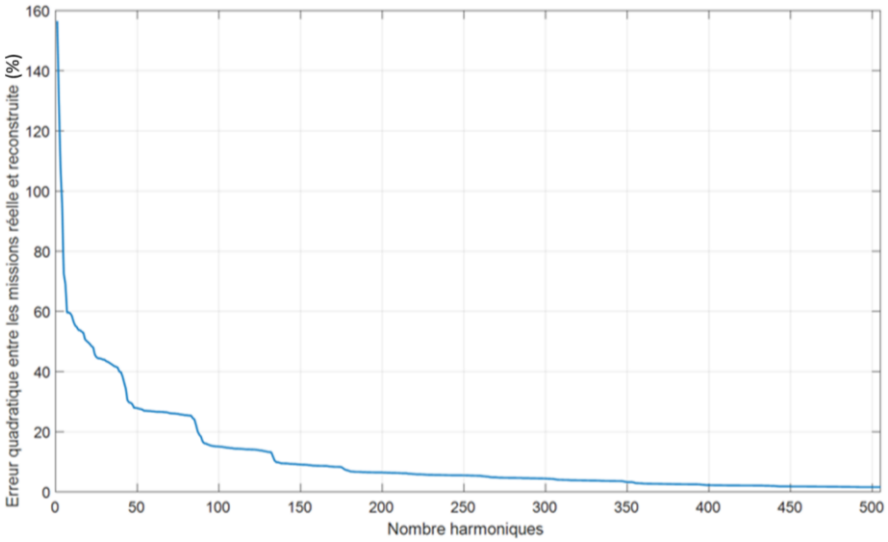


Figure III.10 - Evolution de l'erreur quadratique entre la mission réelle et la mission reconstruite en fonction du nombre d'harmoniques ayant servi dans la reconstruction de la mission

Les conclusions de cette première application de décomposition du profil de mission montre que l'approche harmonique n'est pas adaptée au profil de mission étudié ici et qu'il ne semble pas envisageable de le reconstituer en utilisant des sinusoïdes tout en limitant le nombre d'essais à réaliser.

III.2.c.iii. Approche de décomposition en motifs trapèzes

Une deuxième idée proposée était de décomposer le profil de mission en différents motifs de type trapèze. En effet, comme illustré sur la figure III.11, on peut identifier plusieurs formes élémentaires trapèzes qui se répètent à différents moments du profil. On considère ainsi que le profil est en fait une superposition de ces différents trapèzes qui viennent s'ajouter à un profil à puissance constante. Un zoom est présenté sur la figure pour montrer que les motifs identifiés sont bien des trapèzes : en effet, les changements de points de fonctionnement se font par des rampes et non par des échelons. Pour un même type de trapèze, les fronts de puissance montant et descendant sont symétriques.

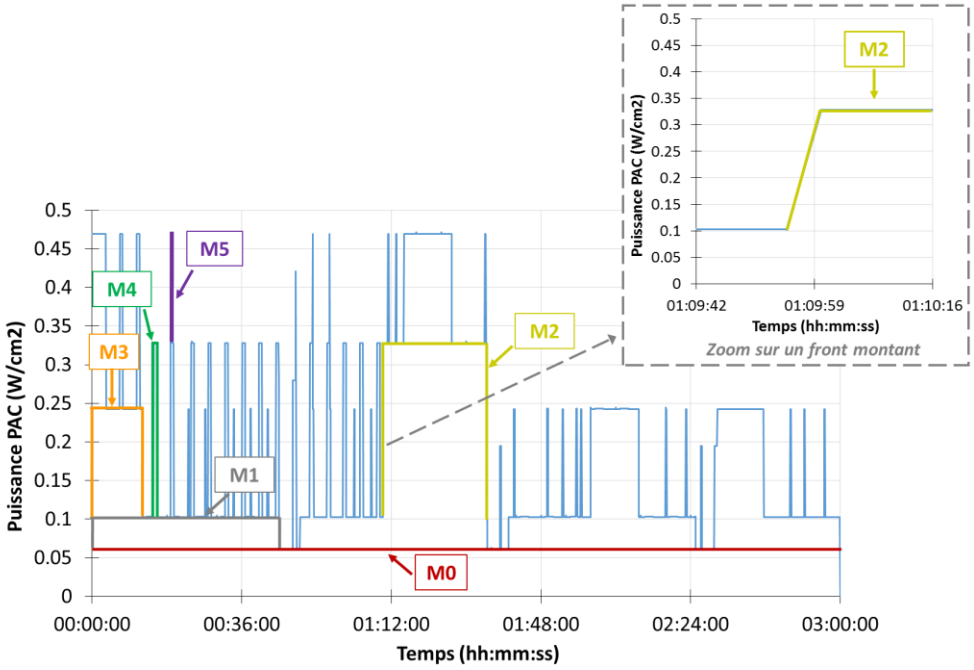


Figure III.11 - Identification de motifs « trapèzes » sur le profil de mission

La figure III.12 montre que l'on peut définir des sous-missions qui sont liées à chacun des motifs trapèzes définis, en plus de la sous-mission liée à la composante continue de puissance. Pour un motif trapèze donné, la sous-mission correspondante est composée de ce trapèze répété autant de fois qu'il se présente dans le profil de mission et aux mêmes moments. Ainsi, s'il l'on somme toutes les sous-missions, on retrouve le profil de mission.

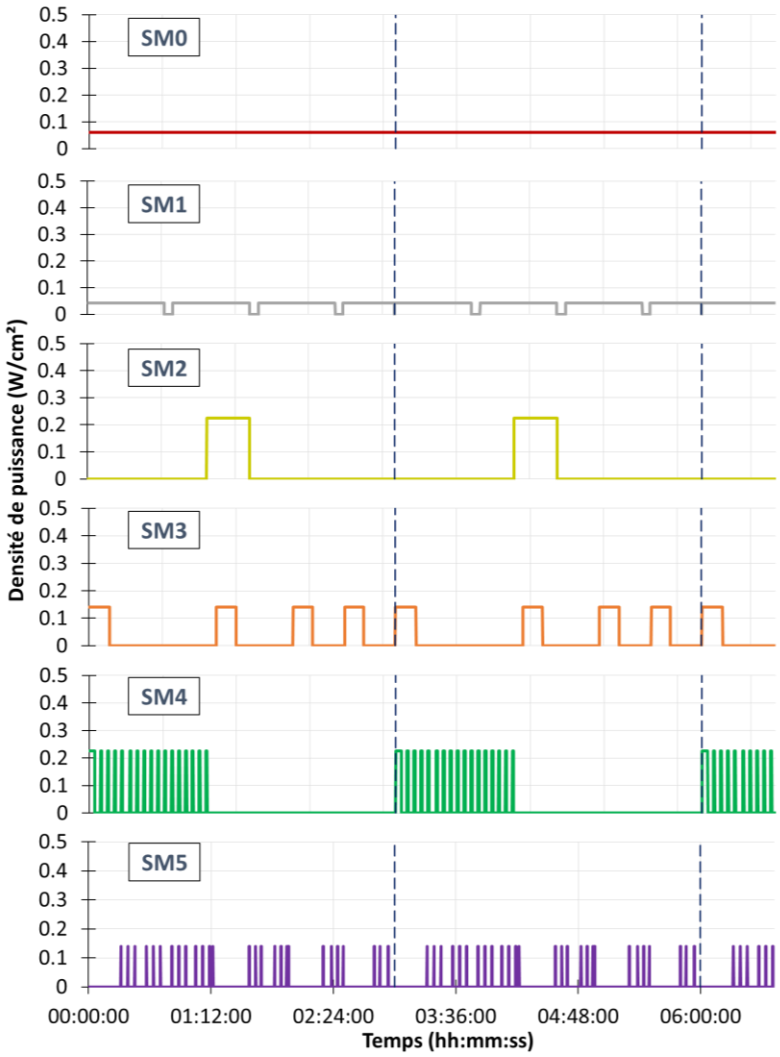


Figure III.12 - Sous-missions proposées sur la base des motifs trapèzes définis à partir du profil de mission

Néanmoins, les sous-missions ainsi définies ne correspondent pas ce qui se passe réellement dans le profil de mission. Par exemple, tous les trapèzes définis dans les sous-missions démarrent de 0 A, ce qui signifie que l'on passe beaucoup de temps à l'OCV lors de chacune des sous-missions. Or, dans le profil de mission, il n'y a pas de passage à l'OCV. Il ne serait donc pas judicieux de tester les sous-missions telles qu'elles sont présentées sur la figure III.12 car on risque d'accélérer le vieillissement et de ne pas être représentatif par rapport au vieillissement réel dû au profil de mission.

Pour éviter ces passages systématiques à l'OCV, une autre alternative est envisagée : il s'agit de tester plusieurs motifs trapèzes en même temps. La figure III.13 présente la proposition d'essais à réaliser afin de déterminer le vieillissement dû à chacune des sous-missions. D'une sous-mission à une autre, on ajoute un nouveau motif. L'évaluation de la dégradation due à la sous-mission ajoutée « SM_{i+1} » est obtenue en soutrayant la dégradation due à la sous-mission « SM_i » évaluée dans l'essai précédent à la dégradation évaluée lorsqu'on teste la somme des deux sous-missions « $SM_i + SM_{i+1}$ ».

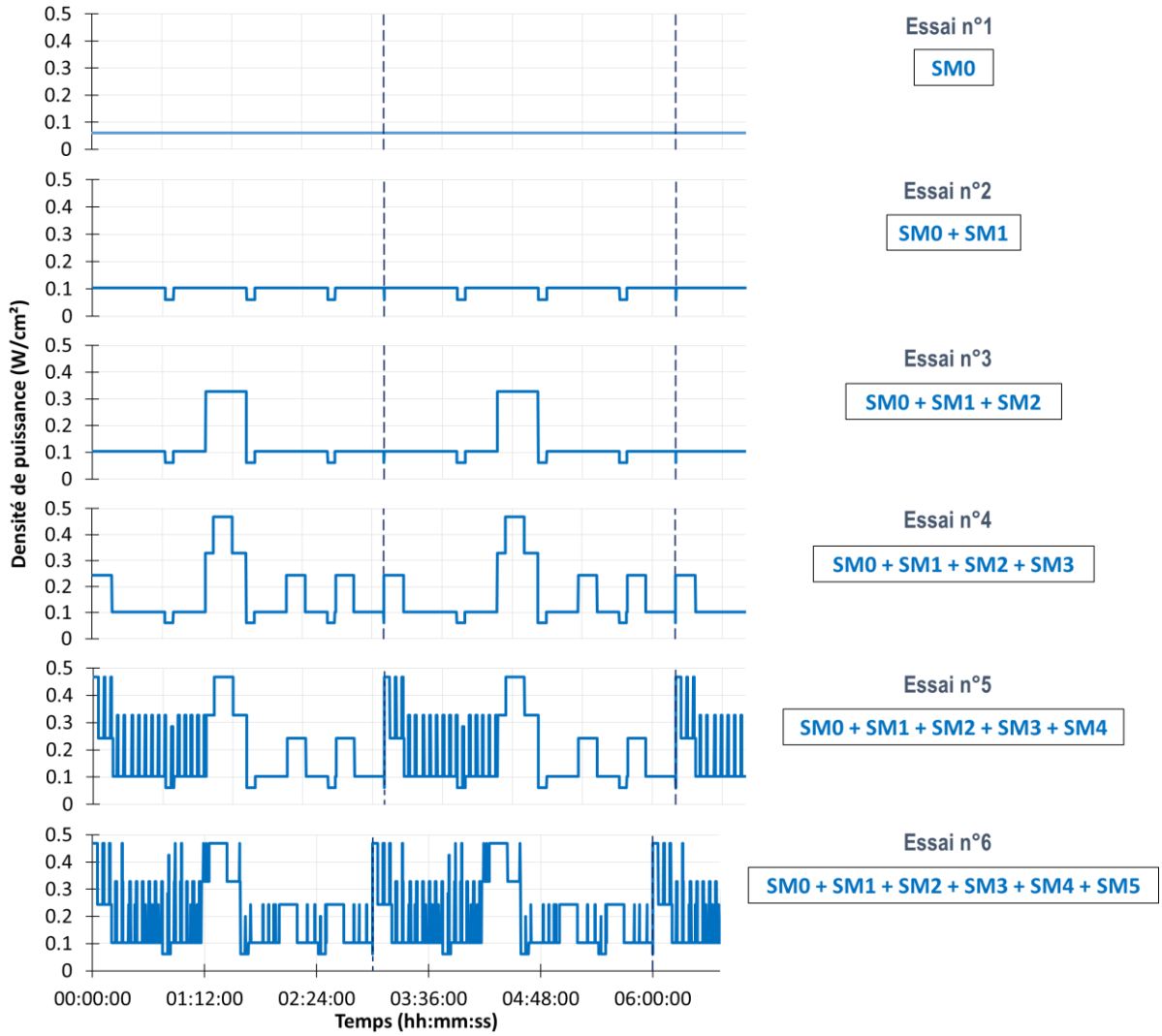


Figure III.13 - Proposition d'essais à réaliser afin d'évaluer le vieillissement dû à chacune des sous-missions

Cette proposition suppose néanmoins que le principe de superposition est respecté. Or, si le principe de superposition s'avère ne pas être applicable de la manière dont on l'envisage, il sera compliqué d'exploiter les résultats des essais de vieillissement puisqu'on ne pourra séparer les contributions de chacun des motifs trapèzes. De plus, cette décomposition est fortement liée au profil et le risque est de perdre totalement le caractère générique attendu de la méthode. C'est pourquoi cette méthode de décomposition n'a finalement pas été retenue.

III.2.c.iv. Approche retenue

L'approche à laquelle on a abouti après les réflexions menées se base sur une décomposition du profil dans laquelle on sépare la partie quasi-statique du profil et la partie dynamique. La partie quasi-statique correspond aux niveaux de puissance qui apparaissent dans le profil. La partie dynamique correspond, quant à elle, aux transitoires de puissance et aux phases de démarrage/arrêt. La méthodologie proposée est très proche de celle proposée par Pei et al. dont quelques résultats ont été donnés sur la figure III.5 [Ch.III-32].

Dans l'idéal, comme illustré sur la figure III.14, le but qui se cache derrière le choix de cette décomposition est d'obtenir deux courbes (pour un jeu de conditions opératoires) :

- une courbe donnant la dégradation en µV/h en fonction du niveau de puissance.
- une courbe donnant la dégradation en µV/échelon en fonction du type d'échelon appliqué c'est-à-dire en fonction des caractéristiques de l'échelon (niveau de puissance bas, amplitude et vitesse de l'échelon).

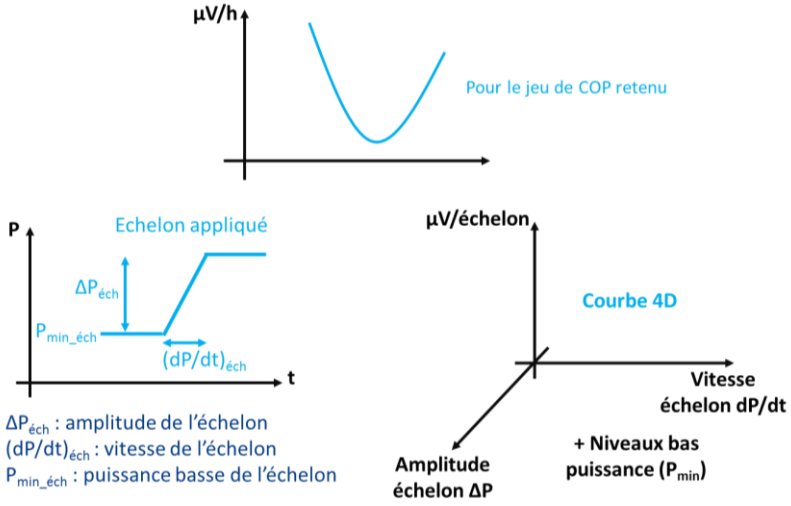


Figure III.14 - Illustration des courbes que l'on souhaite idéalement obtenir à l'issue des essais de vieillissement

On peut s'attendre à ce que les mécanismes de dégradation mis en jeu lorsque l'on teste une sollicitation donnée soient différents d'une sollicitation à une autre. De même, on peut supposer que la vitesse de dégradation de la tension attribuée à une sollicitation peut varier d'une sollicitation à une autre. Dans l'état de l'art, il est déjà établi que certains modes de fonctionnement ou certaines conditions opératoires favorisent des mécanismes de dégradation particuliers. De plus, la littérature fait état de taux de dégradation fortement différents suivant le type de sollicitation (notamment entre les sollicitations quasi-statiques et dynamiques). On entrevoit donc la possibilité de « séparer » l'impact de chaque sollicitation sur la dégradation de la tension d'une la pile à combustible.

Cela ne signifie pas pour autant que l'on considère qu'il ne peut pas y avoir de couplage entre les dégradations mises en jeu dans les différentes sollicitations. Néanmoins, on suppose que l'impact prépondérant sur le vieillissement sera la somme des vieillissements attribués à chacune des sollicitations « découplées » les unes des autres, et que l'effet d'éventuels couplages restera faible.

L'approche de décomposition proposée permet également d'obtenir une base de données expérimentales pertinentes. Cette approche n'échappe pas à la problématique des autres méthodes de décomposition proposée : elle nécessite un nombre important d'essais à réaliser afin d'obtenir des courbes suffisamment riches en informations si l'on souhaite se rapproche des objectifs « idéaux » présentés sur la figure III.14. Cependant, dans un premier temps, l'idée est, avec un nombre d'essais relativement restreint, d'essayer d'obtenir *a minima* des tendances d'évolution du taux de dégradation en fonction de la sollicitation. Cela permettrait notamment de pouvoir réaliser des interpolations ou des extrapolations pour proposer une estimation de la dégradation pour des sous-missions qui seraient pertinentes mais qui n'auraient pas été testées. De plus, la base de données obtenue grâce à cette approche de décomposition présente l'avantage de pouvoir être alimentée au cours du temps suivant notre besoin ou suivant le besoin de l'industriel.

Cette méthodologie nous a donc semblé être la plus judicieuse afin de répondre aux objectifs de départ tout en respectant les contraintes matérielles.

III.3. Mise en place des essais expérimentaux

III.3.a. Choix des sous-missions pour la décomposition du profil de mission

Le choix final des sous-missions dépend des moyens alloués aux campagnes de vieillissement. Comme expliqué auparavant, on dispose de 6 stacks dédiés aux essais de vieillissement.

Il est important de noter que lors des essais sur le banc, c'est le courant qui est imposé. Il faut donc traduire le profil donné en densité de puissance en un profil de courant. Pour commencer, une courbe de polarisation a donc été réalisée sur le stack dans les conditions opératoires propres aux essais de vieillissement à savoir T = 65°C, P = 1.5 bara, HR_{air} = 50 %, HR_{H2} = 50 %, λ_{air} = 2 et λ_{H2} = 1.5. On a donc également obtenu la courbe donnant la puissance en fonction de la densité de courant. L'utilisation de la courbe de polarisation et de la courbe de puissance a permis de déterminer la correspondance entre les niveaux de densité de puissance du profil donné par SAFRAN et les niveaux de courants équivalents à ces densités de puissance.

En accord avec l'industriel, et au vu de la difficulté à décomposer le profil initial (présenté en figure III.6) en un nombre réduit de sous-missions, il a été décidé de simplifier le profil de mission en supprimant un des niveaux de puissance du profil. Le profil finalement étudié, exprimé en courant, est donné sur la figure III.15.

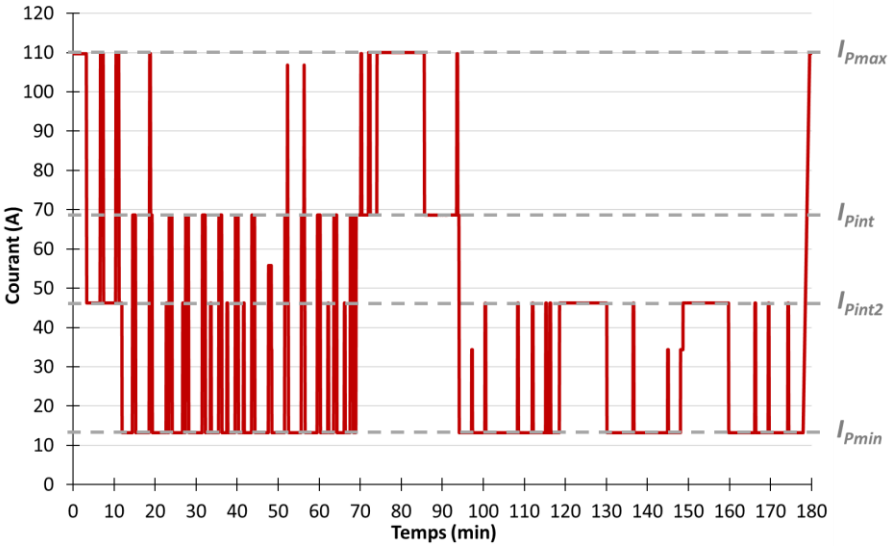


Figure III.15 - Profil de mission finalement étudié exprimé en courant

III.3.a.i. Sous-missions quasi-statiques

On cherche maintenant à appliquer de façon concrète la méthode de décomposition du profil choisie. Pour la partie quasi-statique, on ne considère que les niveaux de courant auquel on séjourne plus de 1 min en cumulé lors du profil de mission. De plus, on rassemble les niveaux qui sont proches (|différence de courant| < 5A). Sur ce profil de mission, on peut alors mettre en évidence 4 niveaux :

- le courant lié à la puissance minimale du profil I_{Pmin} = 13.1 A
- le courant lié à un niveau de puissance intermédiaire I_{Pint2} = 46 A
- le courant lié à un autre niveau de puissance intermédiaire I_{Pint} = 68.3 A
- le courant lié à la puissance maximale du profil I_{Pmax} = 109.5 A

On choisit *a priori* de consacrer a minima une sous-mission pour tester le courant lié à la puissance minimale du profil et une sous-mission pour le courant lié à la puissance maximale du profil. Il serait également intéressant de tester le courant lié à une puissance intermédiaire afin d'avoir une idée plus précise de l'allure de la dégradation de la tension en fonction du courant. On opterait donc pour 3 sous-missions quasi-statiques.

III.3.a.ii. Sous-missions dynamiques

Pour rappel, la partie dynamique comprend les transitoires de courant et les phases de démarrage/arrêt.

- **Phases de démarrage/arrêt**

Concernant les phases de démarrage/arrêt, une procédure est donnée par SAFRAN pour standardiser les démarrages/arrêts de façon à ce que ce que ces phases soient toujours maitrisées de la même façon et qu'elles soient semblables à ce qui se fait au niveau système.

Cependant, deux points se sont avérés problématiques dans la mise en œuvre de ces phases. Premièrement, la procédure de démarrage/arrêt fournie par SAFRAN s'est avérée assez complexe par rapport à ce qui est fait habituellement sur le banc. Deuxièmement, à l'heure actuelle, la mise en route ou l'arrêt d'un essai ne peut être facilement automatisable sur le banc tel qu'il est conçu. Si l'on souhaite réaliser des essais en continu dans lesquels on répète les démarrages et arrêts, cela devient impossible à réaliser avec un opérateur.

En accord avec l'industriel, le choix a donc été fait de ne pas prendre en compte les démarrages/arrêts dans notre approche : cela signifie que l'on considère que ces phases ont un impact limité sur la dégradation de la tension. Les démarrages/arrêts sont cependant connus comme étant dégradants de façon générale dans la littérature. Afin que l'hypothèse soit plausible, on fait le choix lors des campagnes d'essais d'éviter autant que possible toute phase de démarrage/arrêt. Cela signifie que le profil de mission ainsi que les différentes sous-missions seront joués en continu sans arrêt programmé. De plus, lorsqu'on réalisera les démarrages et arrêts, ceux-ci suivront une même procédure conçue de façon à limiter les éventuelles dégradations qui pourraient avoir lieu durant ces phases par les précautions suivantes : préchauffage et refroidissement du stack, rampe de courant lente (vitesse inférieure à 1 A/s) et limitation du temps passé à l'OCV en procédant à un inertage du stack (balayage en N_2/N_2) durant l'arrêt.

Il faut noter qu'on parle ici des phases de démarrage/arrêt « classiques ». Il existe cependant deux autres types de démarrages ou d'arrêts, qui ne peuvent être évités et qui sont liés :

- aux phases de voltammétrie cyclique. Lors de ces phases, le stack, jusqu'alors alimenté en H_2/Air, est mis à l'OCV puis est basculé en balayage H_2/N_2. Le stack est maintenu à la température de 65°C pendant toute la phase de voltammétrie.

- aux arrêts de sécurité. Ces arrêts ne sont pas programmés : ils interviennent lors d'incidents lorsqu'il y a un signe de comportement « anormal » du stack ou d'un des organes du banc et qu'il y a alors un risque d'endommagement du stack ou du banc. Différents critères existent pour le déclenchement d'un arrêt de sécurité. Dans le cadre des campagnes de vieillissement, en pratique, deux critères ont pû entraîner des arrêts de sécurité : le critère sur la différence de pression entre les deux compartiments du stack (déclenchement lorsque le différentiel de pression est supérieur ou égal à 0.3 bara) et le critère sur les tensions cellules (déclenchement lorsqu'une des tensions cellule est inférieure ou égale à 0.4 V). Lors d'un arrêt de sécurité, dans les deux types de déclenchements,

l'alimentation en gaz actifs est interrompue et on bascule sur un balayage en N_2/N_2 à débits constants. Dès lors qu'une des tensions cellules atteint 0.4 V, le contacteur séparant la charge active et le stack s'ouvre et le banc s'arrête complètement. Les auxiliaires sont également mis hors tension, ce qui signifie que la régulation en température n'est plus maintenue (la température du stack revient à la température ambiante). Ces arrêts sont subis et peuvent être dommageables pour le stack car ils sont prévus avant tout pour éviter le plus rapidement possible tout fonctionnement dangereux. Cela signifie qu'on ne peut pas assurer que les arrêts de sécurité n'auront pas un impact sur le vieillissement des stacks lors des campagnes. On veillera donc à les recencer lors des essais et à vérifier à la reprise de l'essai qu'ils n'ont pas entraîné de dégradation prématurée.

- **Phases transitoires**

Une sous-mission dynamique liée aux transitoires de courant sera composée d'un trapèze formé d'un échelon montant et de l'échelon descendant inverse répété dans le temps. Il faut noter que ce sont les rampes positives $\frac{dI}{dt} > 0$ qui sont le plus sujettes à endommager le stack. En effet, lors d'un passage à un courant plus élevé, les débits peuvent mettre du temps à s'adapter au changement de courant. Cela peut alors entraîner un appauvrissement en réactifs, aussi appelé starvation, qui peut notamment dégrader les électrodes des cellules du stack (phénomène de corrosion du carbone). Les rampes négatives $\frac{dI}{dt} < 0$ ne sont *a priori* pas dégradantes pour le stack, même si elles peuvent entraîner un assèchement ponctuel de la membrane.

Il existe différentes sortes de fronts de courant dans le profil de mission étudié. Tous les fronts ne présentent pas le même niveau de courant de départ, la même amplitude ou la même vitesse. Il y a donc une multitude de fronts qui peuvent être définis en se basant sur l'ensemble des phases transitoires du profil de mission. Au vu du nombre de stacks disponibles pour les essais de vieillissement, on ne pourra tester au mieux que deux sous-missions dynamiques liées aux transitoires. Il est donc nécessaire de faire des hypothèses et de limiter le nombre de fronts testés dans les sous-missions. On voit bien qu'il sera compliqué de trouver deux fronts représentatifs de l'ensemble des fronts présents dans le profil de mission. De plus, lors des sous-missions dynamiques, on va passer du temps aux différents niveaux de courant définis. Il faudra donc avoir testé, dans des sous-missions quasi-statiques dédiées, les niveaux de courant qui entrent en jeu dans les trapèzes testés afin de pouvoir retrancher la contribution du temps passé à ces courants à la dégadation évaluée pour l'ensemble de la sous-mission dynamique (en supposant le principe de superposition valide).

Une idée proposée serait, comme illustré sur la figure III.16, de tester le trapèze entre I_{Pmin} et I_{Pmax} dans une première sous-mission dynamique, puis de tester le trapèze entre I_{Pmin} et I_{Pint} dans une seconde sous-mission dynamique.

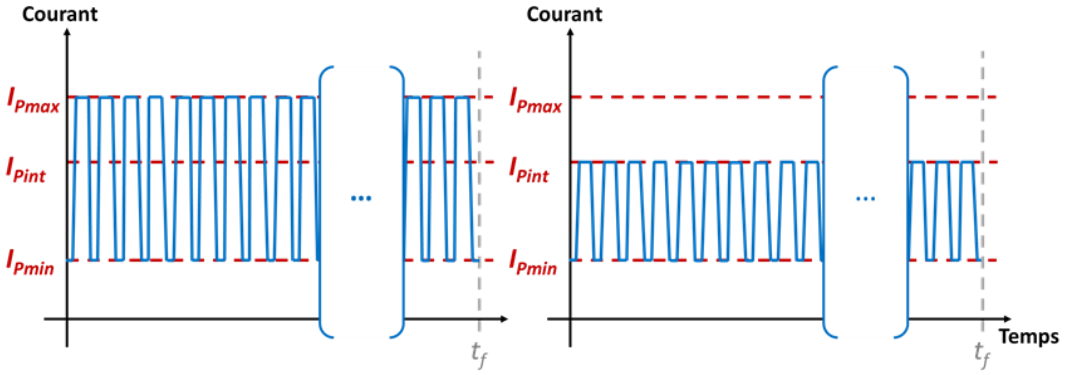


Figure III.16 - Proposition pour les sous-missions dynamiques liées aux transitoires de puissance

On pense en effet que le front le plus dégradant est celui entre I_{Pmin} et I_{Pmax} car il s'agit du front de plus forte amplitude. Tester le trapèze correspondant nous donnerait donc une estimation de la dégradation due à la dynamique dans le « pire des cas », autrement dit dans le cas majorant où la dégradation de la tension serait la plus importante. L'essai lié au trapèze entre I_{Pmin} et I_{Pint} nous montrerait ensuite comment évolue la dégradation estimée par rapport au cas majorant. L'idée serait alors d'encadrer le viellissement dû aux différents trapèzes par le vieillissement évalué pour les trapèzes entre I_{Pmin} et I_{Pmax} (cas supposé majorant) et entre I_{Pmin} et I_{Pint} (cas supposé moins dégradant).

III.3.a.iii. Validation de l'approche

Dans le but de valider l'approche, il est intéressant de réaliser un autre profil de mission, différent de celui fourni par SAFRAN. **Ce profil de mission appelé « Cas école » est construit dans l'objectif d'éprouver notre méthodologie sur un deuxième profil de mission**. Le profil « Cas école » choisi est présenté sur la figure III.18.

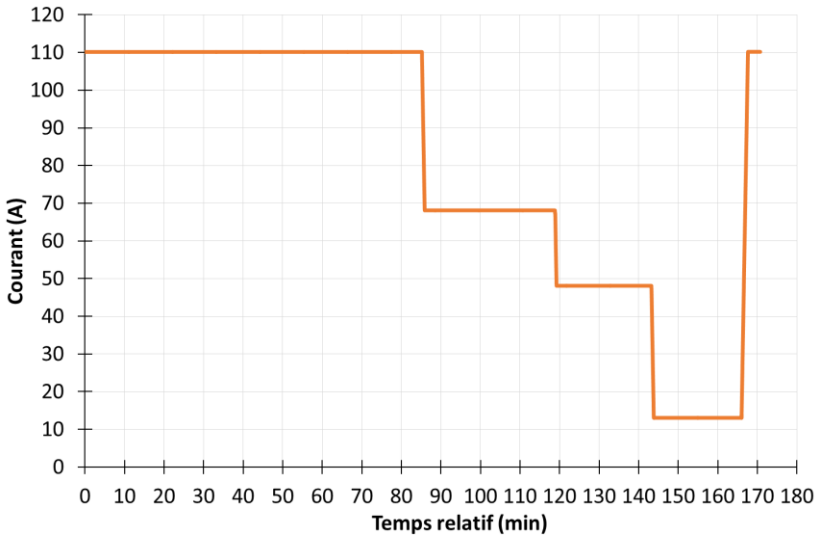


Figure III.17 - Profil « Cas école »

L'allure du profil « Cas école » a été définie en fonction des résultats des campagnes de vieillissement et des premières applications du principe de superposition. Les explications quant aux choix privilégiés pour la construction de ce profil seront présentées dans le chapitre IV.

III.3.a.iv. Conclusion : choix final de décomposition

Les discussions et réflexions menées ont ainsi abouti à deux propositions de décomposition du profil de mission SAFRAN qui sont présentées dans les tableaux III.1 et III.2. Dans ces deux propositions, il est nécessaire de consacrer un essai au test du profil de mission. Dans les deux cas, trois sous-missions quasi-statiques sont réalisées. Dans la première proposition, deux sous-missions dynamiques sont testées : il s'agit des sous-missions dans lesquelles on teste soit le trapèze entre I_{Pmin} et I_{Pmax} soit le trapèze entre I_{Pmin} et I_{Pint}. Dans la seconde proposition, on réalise seulement une sous-mission dynamique liée au trapèze que l'on pense le plus dégradant, à savoir le trapèze entre I_{Pmin} et I_{Pmax}. Dans cette seconde proposition, un essai est alors affecté au test d'un profil de mission dit « Cas école ».

Type d'essai	Caractéristiques des essais
Mission	1 profil de mission SAFRAN
Sous-missions quasi-statiques	3 sous-missions liées aux trois niveaux de courant I_{Pmin}, I_{Pint} et I_{Pmax}
Sous-missions dynamiques	2 sous-missions liées pour l'une au trapèze entre I_{Pmin} et I_{Pmax} et pour l'autre au trapèze entre I_{Pmin} et I_{Pint}

Tableau III.1 - Proposition n°1 de décomposition du profil de mission pour les essais de vieillissement

Type d'essai	Caractéristiques des essais
Mission	1 profil de mission SAFRAN
Sous-missions quasi-statiques	3 sous-missions liées aux trois niveaux de courant I_{Pmin}, I_{Pint} et I_{Pmax}
Sous-missions dynamiques	1 sous-missions liée au trapèze entre I_{Pmin} et I_{Pmax}
Mission	1 profil de mission « Cas école »

Tableau III.2 - Proposition n°2 de décomposition du profil de mission pour les essais de vieillissement

Le choix entre ces deux propositions se fera en fonction des résultats obtenus lors des premiers essais. En effet, les premiers essais réalisés seront le profil de mission et les sous-missions quasi-statiques liées à I_{Pmin}, à I_{Pmax} et à I_{Pint}, car ils font partie des deux propositions de décomposition.

Pour informations, aucune sous-mission dynamique n'a fait l'objet d'une campagne de vieillissement lors de ces travaux de thèse, principalement à cause d'un manque de temps. Au vu des premiers résultats expérimentaux (présentés dans la suite du chapitre), on a au final privilégié la réalisation d'une campagne d'essais liée à un profil de mission « Cas école ».

III.3.b. Description des essais

L'organisation des essais est la même pour chaque campagne. Les phases de caractérisations sont programmées de façon à se dérouler automatiquement, excepté pour la voltammétrie cyclique qui nécessite l'intervention d'un opérateur. Des caractérisations sont réalisées de façon régulière, a minima toutes les 100 à 150 h environ. Il peut arriver que certaines phases de caractérisation soient espacées de plus de 150 h, à cause par exemple de la présence de weekends pendant lesquels l'opérateur n'est pas présent pour lancer la caractérisation.

Une phase de caractérisation dite « complète » comprend :

- une courbe de polarisation (VI) avec suivi des spectroscopies d'impédance (SIE). La courbe de polarisation est réalisée en partant de la densité de courant la plus élevée (1 A/cm²) et comprend au total 27 paliers de 1 minute. Pour chaque palier, on effectue une moyenne sur les dix dernières valeurs de tension mesurées et cela nous permet de construire la VI. Sur 24 des 27 paliers, une SIE est réalisée de 20 kHz à 1 Hz.
- un premier balayage basse fréquence (BBF). La fréquence du BBF est de 2.2 mHz. Des SIE ciblées haute fréquence (20 kHz à 1 kHz) sont réalisées tout au long du balayage afin de suivre l'évolution de la résistance ohmique.
- une voltammétrie cyclique, *a minima* sur stack et si possible sur les 6 cellules également.

- un deuxième balayage basse fréquence (BBF), identique au premier. L'encadrement de la voltammétrie par deux BBF identiques est destiné à mettre en évidence et à évaluer un quelconque impact de la voltammétrie, qu'il soit positif ou négatif.

Des explications plus détaillées des caractérisations réalisées sont données dans l'annexe III.1.

Certaines caractérisations peuvent être incomplètes s'il y a eu un incident en cours de caractérisation. Il arrive ainsi que certaines caractérisations, pourtant dites complètes, ne comportent pas de voltammétrie cyclique.

De plus, des phases de caractérisations additionnelles (plus ou moins riches selon le besoin) peuvent être réalisées dès lors qu'on le juge nécessaire. Cela peut être le cas par exemple après un arrêt de sécurité : il s'agit alors de valider que celui-ci n'a pas causé de dégradation majeure du stack et n'a pas accéléré le vieillissement. Ces caractérisations additionnelles ne font pas directement partie des caractérisations exploitées par l'outil de vieillissement et ne sont donc pas présentées dans ce document.

L'ensemble des profils ainsi que les différentes caractérisations effectuées sont réalisés à conditions opératoires constantes : T = 65°C, P = 1.5 bar, HR_{air} = 50%, HR_{H2} = 50%, λ_{air} = 2, λ_{H2} = 1.5. Le choix a été fait de travailler à débit constant en dessous de 60 A (j = 0.34 A/cm²), aussi bien lors des profils en eux-mêmes que lors des caractérisations. On passe donc d'un régime à stœchiométrie fixe/débit variable en dessus de 0.34 A/cm² à un régime à stœchiométrie variable/débit fixe en dessous de 0.34 A/cm². Les débits imposés en dessous de 0.34 A/cm² sont ceux calculés pour 0.34 A/cm². Le choix de ces conditions opératoires est issu de discussions avec le partenaire industriel et fait suite à des essais préliminaires qui ont été réalisés sur un stack de même technologie (AME n°3) avant les campagnes de vieillissement.

Des tests d'étanchéité interne et externe (en N_2/N_2) sont réalisés de façon régulière ou après certains incidents afin de vérifier qu'il n'y a pas de fuite au niveau du stack ou du banc.

III.4. Résultats expérimentaux obtenus lors des campagnes de vieillissement

A ce jour, 5 campagnes de vieillissement ont été réalisées, ce qui signifie que 5 stacks ont été testés. La dénomination des stacks est présentée dans le tableau III.3.

	Stack 1V	**Stack 2V**	**Stack 3V**	**Stack 4V**	**Stack 5V**
Type d'AME	N°3				
Campagne correspondante	Profil complet	P_{min}	P_{max}	P_{int}	Profil « Cas école »
Date des essais	07/09/17 au 06/11/17	09/11/17 au 27/02/18	01/03/18 au 23/04/18	03/10/18 au 26/11/18	05/02/19 au 19/03/19

Tableau III.3 - Stacks utilisés pour les campagnes de vieillissement

III.4.a. Comparaison des stacks en début de vie

Afin que l'approche soit applicable, il est nécessaire de vérifier que les performances des stacks testés dans les campagnes de vieillissement sont proches en début de vie. En effet, une dispersion trop importante des performances pourrait compliquer l'application de la méthodologie.

La figure III.18 montre la comparaison entre les courbes de polarisation obtenues en début de vie pour les différents stacks testés dans les campagnes de vieillissement.

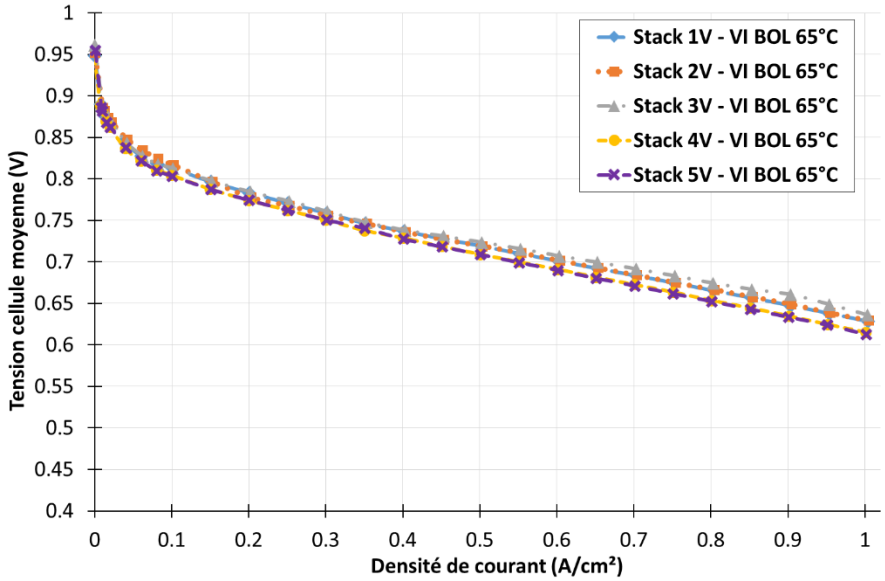


Figure III.18 - Courbes de polarisation obtenues en début de vie pour les stacks utilisés dans les campagnes de vieillissement à T = 65°C, P = 1.5 bar, HR_{air} = 50%, HR_{H2} = 50%, λ_{air} = 2, λ_{air} = 1.5

Quelle que soit la densité de courant considérée, ce sont les stacks 4V et 5V qui présentent les performances les moins élevées en début de vie. A 1 A/cm², la tension cellule mesurée pour les stacks 4V et 5V présentent - 21 mV de différence par rapport au stack 3V, ce qui correspond environ à une différence d'environ - 3.2 %.

Il apparait donc que les performances des stacks 4V et 5V se démarquent de celles des autres stacks en début de vie. Cela peut notamment s'expliquer par l'étalement des essais dans le temps : la première campagne (stack 1V) a débuté début septembre 2017 alors que la dernière campagne (stack 5V) n'a débuté que début février 2019. Les AME utilisés dans les stacks de vieillissement ne sont donc pas nécessairement issus du même lot de production même s'ils sont de même type. Cela peut donc être une piste d'explication pour la dispersion des courbes de polarisation constatée en début de vie.

Néanmoins, on considère que cette dispersion reste acceptable. En effet, lorsqu'on étudie le vieillissement dû à un profil donné, on compare en fait les courbes de polarisation obtenues aux différents moments par rapport à la courbe de polarisation obtenue en début de vie pour la campagne considérée. La comparaison des courbes de polarisation en début de vie nous permet donc de valider que les stacks ne présentent pas de comportements aberrants ou de comportements qui diffèrent les uns des autres en début de vie.

III.4.b. Récapitulatif des campagnes de vieillissement réalisées

A ce jour, **cinq campagnes de vieillissement ont été achevées : il s'agit des campagnes de vieillissement liées au profil de mission SAFRAN aussi appelé profil complet, à la puissance minimale du profil de mission P_{min}, à la puissance maximale du profil de mission P_{max} et à la puissance intermédiaire la plus élevée que l'on appellera ici P_{int} et au profil « Cas école »**.

Remarque : Lorsqu'on parle des campagnes P_{min}, P_{max} et P_{int}, il s'agit en fait d'un abus de langage. En effet, lorsqu'on emploie ces termes, on se réfère aux niveaux de puissance du profil de mission initial (fourni par SAFRAN). Lorsqu'on réalise un essai, on impose le courant et le stack testé possède une certaine réponse en tension à l'instant où l'on effectue l'essai. Cependant, même si le niveau de courant imposé reste le même, la tension délivrée par le stack diminue au cours du temps (du fait du vieillissement du composant), et la puissance fournie par le stack diminue donc également. Lorsqu'on travaille au niveau de puissance P_{min}, on ne travaille pas à puissance constante mais à courant constant : on devrait donc plutôt dire que l'on travaille au niveau de courant I_{Pmin}. Il en est de même pour P_{max} et P_{int}. Néanmoins, pour des raisons de clarté et de simplification du discours, on pourra parler d'essais à P_{min}, P_{max} et P_{int} (plutôt que de parler d'essais à I_{Pmin}, I_{Pmax} et I_{Pint}).

Le tableau III.4 propose un récapitulatif des caractéristiques des campagnes de vieillissement réalisées.

	Profil complet	**Profil P_{min}**	**Profil P_{max}**	**Profil P_{int}**	**Profil « Cas école »**
Stack	1V	2V	3V	4V	5V
Niveau de courant testé	Profil de mission SAFRAN	I_{Pmin} = 13.1 A	I_{Pmax} = 109.5 A	I_{Pint} = 68.3 A	Profil de mission « Cas école »
Niveau de densité de courant correspondant		j_{Pmin} = 0.074 A/cm²	j_{Pmax} = 0.62 A/cm²	j_{Pint} = 0.42 A/cm²	
Nombre d'heures de profil (h)	**1101**	**914**	**894**	**906**	**941**
Nombre total d'heures d'essais (h)	1207	1045	1025	979	995
Nombre de caractérisations	11	10	9	9	7

Tableau III.4 - Récapitulatif des campagnes de vieillissement réalisées

On distingue les heures de profil cumulées et les heures totales d'essais cumulées. Les heures totales d'essais comprennent l'ensemble du temps passé sous gaz actifs : cela comprend les heures de profil cumulées, mais également le temps correspondant à toutes les phases annexes telles que les phases de démarrage/arrêt ou les caractérisations (hors voltammétrie cyclique).

Le profil de mission a été testé pendant un peu plus de 1100 h. Environ 900 h ont été réalisées pour chacune des autres campagnes.

Le tableau III.5 donne le nombre d'arrêts par type d'arrêt pour chacune des campagnes de vieillissement.

	Profil complet	**Profil P_{min}**	**Profil P_{max}**	**Profil P_{int}**	**Profil « Cas école »**
Nombre d'arrêts maîtrisés pour VC	11	8	8	8	7
Nombre d'arrêts maîtrisés hors VC	5	5	3	2	0
Nombre d'arrêts de sécurité	9	11	15	3	2
Nombre total d'arrêts	**25**	**24**	**26**	**13**	**9**

Tableau III.5 - Récapitulatif des arrêts par type d'arrêt pour les campagnes de vieillissement

Si l'on met de côté les arrêts non maîtrisés (traités juste après), on a effectué très peu d'arrêts maîtrisés en dehors des caractérisations programmées. Les composants testés n'ont donc pas subi un grand nombre d'arrêts/démarrages, ce qui ne nuit pas à l'hypothèse disant que l'on ne prend pas en compte les démarrages/arrêts.

Cependant, on constate que plusieurs arrêts de sécurité ont eu lieu lors des essais, surtout pour les trois premières campagnes Profil complet, P_{min} et P_{max}. Ces arrêts présentent un risque plus important d'endommagement du stack et peuvent donc perturber le suivi du vieillissement lors des campagnes. Des caractérisations additionnelles, principalement des courbes de polarisation, ont été réalisées à la suite des arrêts de sécurité, et ont pû être comparées aux caractérisations réalisées avant l'arrêt de sécurité. De plus, le suivi de paramètres tels que la résistance ohmique ou le courant de crossover peut aider à mettre en évidence l'apparition d'un biais, c'est-à-dire l'accélération du vieillissement, lié à un arrêt de sécurité. On a ainsi pu valider que les arrêts de sécurité qui sont intervenus dans les campagnes n'ont pas eu d'impacts majeurs sur la dégradation des stacks. Cela ne signifie pas pour autant qu'ils n'ont eu aucun impact sur le vieillissement, mais uniquement qu'ils n'ont pas modifié significativement les tendances générales d'évolution des paramètres au cours du temps.

On peut voir que l'on a réussi à limiter considérablement le nombre d'arrêts de sécurité pour les deux dernières campagnes, à l'aide du retour d'expérience des trois campagnes précédentes.

III.4.c. Résultats des campagnes de vieillissement

III.4.c.i. Suivi des profils V(t)

On appelle profil V(t) le suivi de la tension cellule lors des différentes phases de profil au(x) point(s) de fonctionnement testé(s). Un profil V(t) montre donc l'évolution de la tension cellule en fonction du temps de profil considéré : les réponses en tension lors des phases pour lesquelles on joue le profil considéré sont concaténées de façon à ce que n'apparaissent pas les phases annexes telles que les démarrages/arrêts ou les caractérisations.

La figure III.19 illlustre (de manière partielle pour plus de lisibilité) le suivi de la tension cellule moyenne, c'est-à-dire le profil V(t) sur l'ensemble de la campagne, lors de la campagne Profil complet.

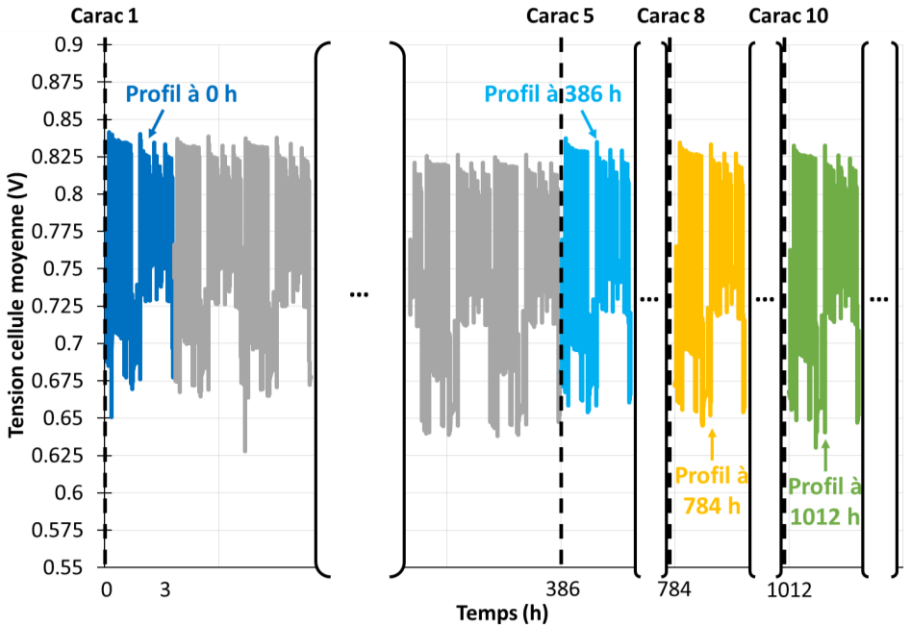


Figure III.19 - Illustration du profil V(t) pour la campagne Profil complet

Le suivi du profil V(t) permet de mettre en évidence une diminution de la tension cellule moyenne mesurée sur les différents paliers du profil de mission au cours du temps quel que soit le palier considéré. On peut voir que, lors des phases pour lesquelles il n'y a pas d'arrêt, la tension cellule moyenne mesurée sur un palier donné décroit d'un profil à un autre au cours du temps. Lors d'un arrêt (pour effectuer une caractérisation par exemple), il y a en général un regain de performances à la reprise de l'essai.

On présente sur la figure III.20 plusieurs profils V(t) pris à différents moments de la campagne. L'échelle de temps est relative afin de ramener ces profils sur un même axe. On choisit de ne comparer ici que des réponses en tension prises après un redémarrage suivant une caractérisation complète.

De la même façon, la figure III.21 montre les profils V(t) obtenus pour différents temps de profil cette fois pour la campagne profil « Cas école » .

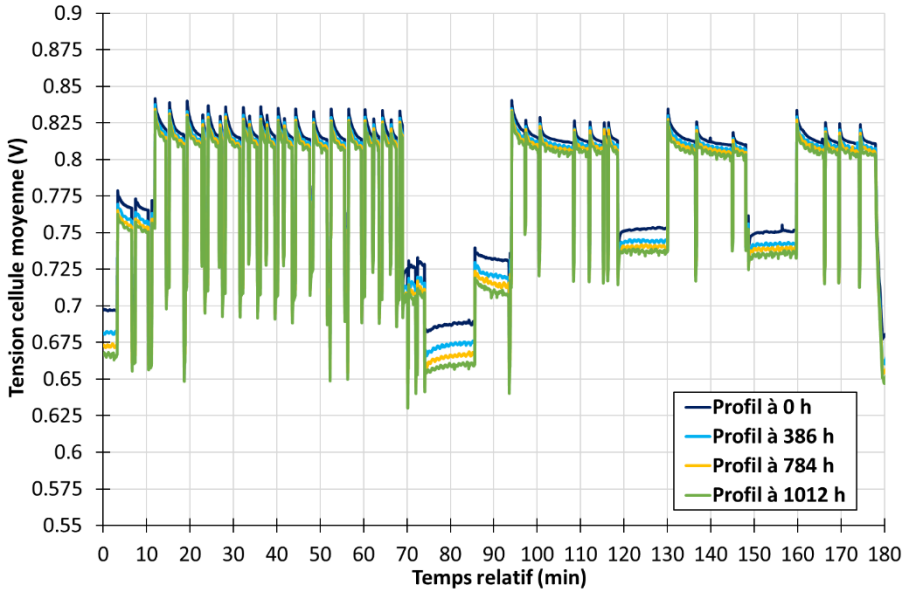


Figure III.20 - Comparaison des profils V(t) de réponse en tension à différents temps de profil pour la campagne Profil complet

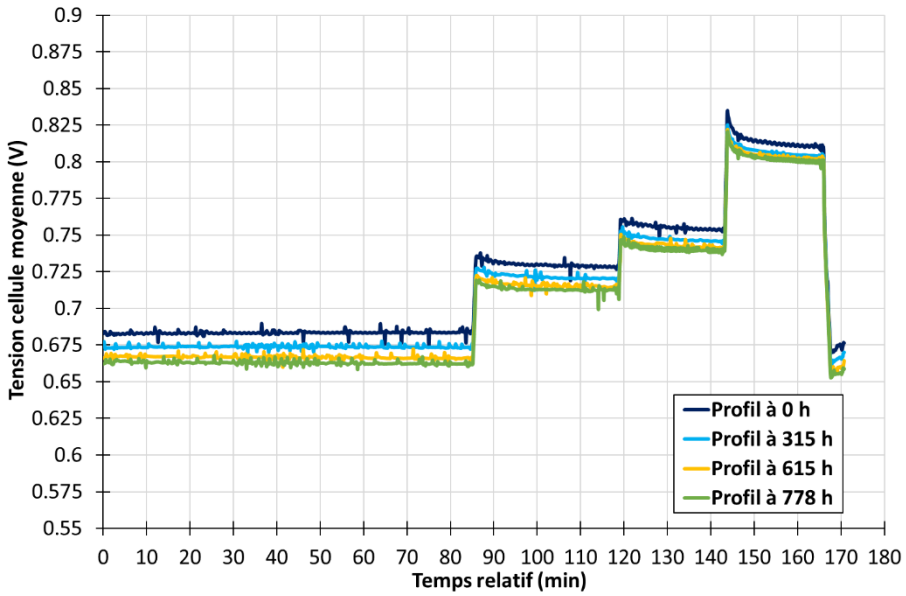


Figure III.21 - Comparaison des profils V(t) de réponse en tension à différents temps de profil pour la campagne profil « Cas école »

Pour les deux campagnes Profil complet et profil « Cas école » , on constate bien, quel que soit le palier de courant considéré, une diminution de la tension cellule équivalente au cours du temps. Cette chute de tension n'est pas la même suivant le palier considéré. Elle semble ainsi plus élevée pour le palier à P_{max} tandis qu'elle est moins importante pour le palier à P_{min}. On peut également remarquer un ralentissement du vieillissement au fur et à mesure du temps : la vitesse de dégradation de la tension cellule est moins élevée en fin de campagne.

La figure III.22 présente les profils V(t) obtenus pour les trois campagnes de viellissement liées aux sous-missions P_{min}, P_{int} et P_{max}. L'abscisse est le temps de profil en cumulé qui correspond pour les campagnes P_{min}, P_{int} et P_{max} au temps passé respectivement au courant I_{Pmin}, I_{Pint} et I_{Pmax}. On choisit de présenter les profils V(t) de ces trois campagnes sur un même graphe afin de pouvoir comparer l'allure de la réponse en tension et son évolution dans le temps entre ces campagnes.

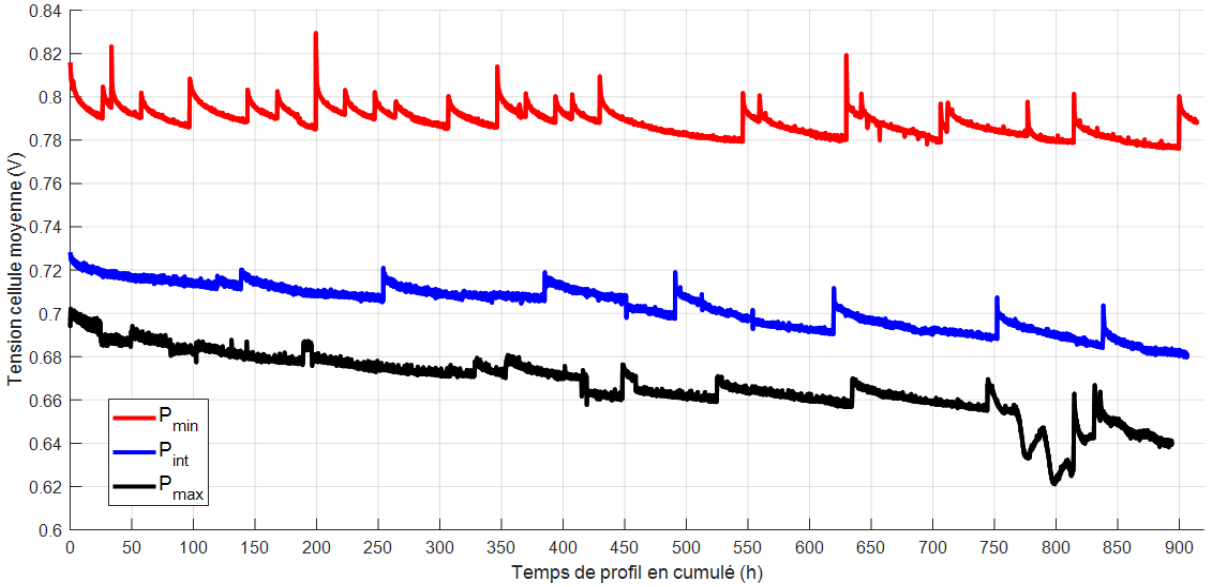


Figure III.22 - Profils V(t) obtenus pour les campagnes P_{min}, P_{int} et P_{max}

Les tensions cellules moyennes auxquelles on travaille sont logiquement différentes pour les trois campagnes P_{min}, P_{int} et P_{max}. Plus la puissance est élevée, plus la tension cellule moyenne est faible.

Au cours de chacune des campagnes, on constate une diminution de la tension cellule moyenne au point de fonctionnement étudié. Cela dénote du vieillissement des stacks testés au cours du temps. La dégradation de la tension cellule la plus importante est celle observée lors de la campagne P_{max} alors que la campagne P_{min} semble avoir été moins dégradante pour le stack. Les profils V(t) seront exploités pour déterminer des taux de dégradation de la tension cellule dans le paragraphe III.5.

Comme pour les campagnes Profil complet et profil « Cas école » , on constate des regains de performances à certains moments des campagnes. Cela correspond principalement à la reprise de l'essai après une phase de caractérisation ou bien après un arrêt temporaire. Ce comportement a déjà été mis en évidence dans la littérature, et est lié aux dégradations dites réversibles qui impactent les performances d'une pile à combustible au fur et à mesure du temps et qui sont « effacées » (totalement ou en partie seulement) lors des phases d'arrêt (passage à l'OCV, balayage en N_2, etc.) [Ch.III-36] [Ch.III-37]. Les résultats semblent indiquer ici que les pertes réversibles se manisfestent plus sur le profil P_{min}. Il faut garder à l'esprit que l'on a réalisé de nombreuses caractérisations additionnelles lors des 400 premières heures d'essais. Ces caractérisations ont été ajoutées car on n'avait pas d'ordre d'idée de la dégradation du stack pour le profil P_{min} pour lequel on travaille en fortes sur-stœchiométries et que l'on souhaitait avoir un maximum de caractérisations au cas où l'essai serait très dégradant pour le stack. Pour la campagne P_{max}, les pertes réversibles semblent peu affecter les performances du stack lors des premières centaines d'heures de profil et ne sont visibles sur le suivi de la tension qu'après environ 400 h de profil. Les pertes réversibles semblent donc moins impactantes pour le point de fonctionnement à P_{max}, notamment lors des premières heures de fonctionnement. De la même façon, on observe sur le profil à P_{int} que les pertes réversibles semblent s'accentuer au cours de la campagne. Cette observation a également été mise en évidence dans la littérature [Ch.III-20] [Ch.III-37].

On peut noter une dérive de la tension cellule lors du profil P_{max} entre 740 et 830 h. On a pu vérifier que cette dérive de la tension n'est a priori pas liée à une dérive des conditions opératoires.

L'ensemble des cellules du stack est affectée de façon similaire par cette dérive que l'on n'explique pas à ce jour. On peut voir également qu'après 830 h, la tension cellule moyenne présente une pente plus importante lors du profil. Il n'est donc pas à exclure que l'on ait dégradé fortement le stack à la fin de la campagne P_{max} et que celui-ci présente des problèmes de stabilisation. Malheureusement, l'essai n'a pu être prolongé au-delà de 894 h, et on ne peut donc dire si cette tendance est permanente.

Lors des campagnes P_{min}, P_{max} et P_{int}, on a réalisé des spectres d'impédance (20 kHz à 1 Hz) à intervalles de temps réguliers (toutes les heures environ). L'idée était d'obtenir des informations sur l'état du stack et son comportement en fonction du profil appliqué. On extrait la résistance ohmique et la résistance à 1 Hz de ces différents spectres, ce qui permet de suivre ces deux paramètres au cours des campagnes.

Les figures III.23, III.24 et III.25 montrent l'évolution de la résistance ohmique R_{ohm} et la résistance à 1 Hz R_{1Hz} au cours des campagnes P_{min}, P_{max} et P_{int}. L'évolution de ces paramètres est donnée en % par rapport à la première valeur mesurée en début de campagne (à t = 0 h).

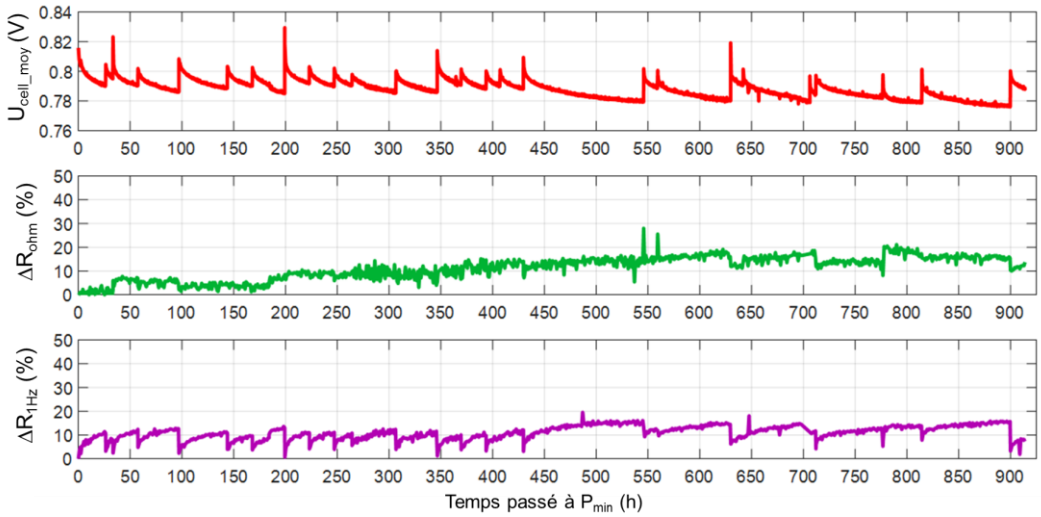


Figure III.23 - Suivi de l'évolution de la tension cellule, du ΔR_{ohm} et du ΔR_{1Hz} en fonction du temps cumulé de profil pour la campagne P_{min}

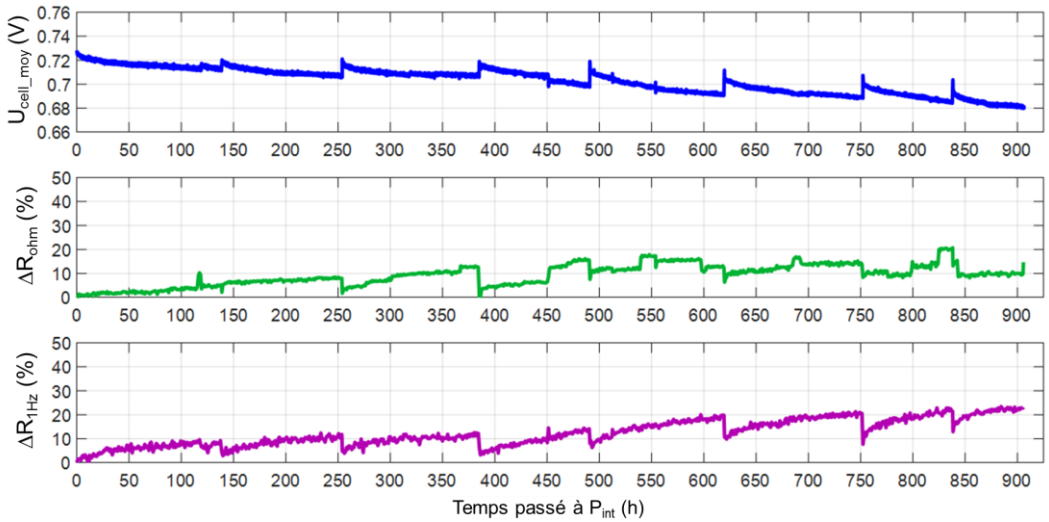


Figure III.24 - Suivi de l'évolution de la tension cellule, du ΔR_{ohm} et du ΔR_{1Hz} en fonction du temps cumulé de profil pour la campagne P_{int}

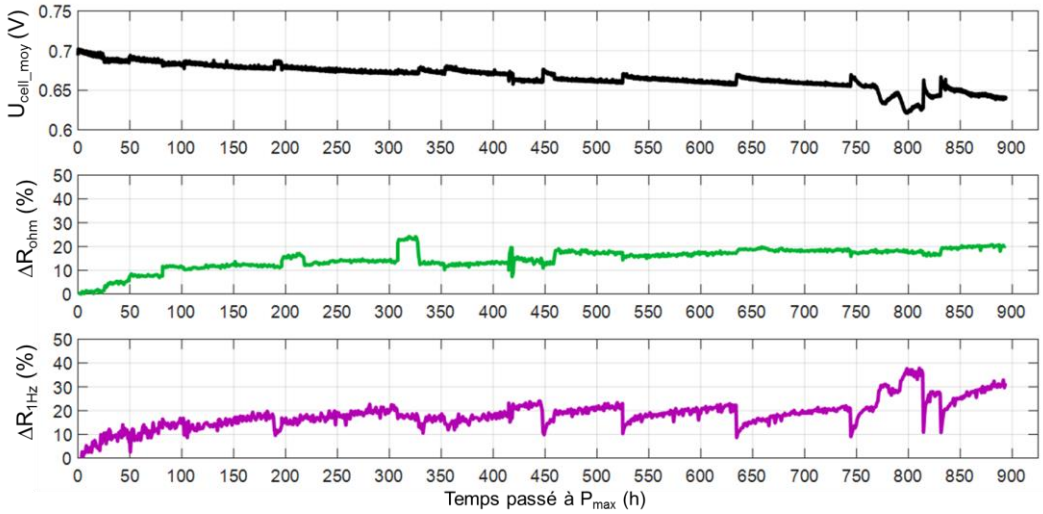


Figure III.25 - Suivi de l'évolution de la tension cellule, du ΔR_{ohm} et du ΔR_{1Hz} en fonction du temps cumulé de profil pour la campagne P_{max}

Si l'on observe l'allure générale d'évolution de la résistance ohmique, on peut dire que celle-ci tend à augmenter lors des campagnes de vieillissement. Néanmoins, l'évolution de ce paramètre semble assez chahutée. Si l'on observe les résultats de la campagne P_{int}, il apparaît que les différents arrêts permettent de retrouver une résistance ohmique plus faible au démarrage. Néanmoins, cette tendance n'est pas confirmée par les résultats des deux autres campagnes pour lesquelles la résistance ohmique tend plutôt à augmenter de façon continue et linéaire.

La résistance à 1 Hz présente, quant à elle, une allure d'évolution assez similaire entre les trois campagnes. En effet, on observe qu'après un arrêt, la résistance à 1 Hz diminue de façon notable au redémarrage de l'essai pour ensuite augmenter continuellement lors de la phase de profil.

Pour la campagne P_{max}, on observe entre 740 et 830 h une augmentation importante de la résistance à 1 Hz, dont l'allure semble suivre l'allure de la dérive de la tension. Au contraire, la résistance ohmique ne varie que très peu lors de cette phase. La dérive de la tension observée sur les dernières heures de profil P_{max} pourrait traduire une difficulté du stack à évacuer l'eau liquide qui pourrait s'être formée au sein de la pile, d'autant que l'on est à une densité de courant relativement élevée (0.62 A/cm²).

Le tableau III.6 montre les valeurs de ΔR_{ohm} et de ΔR_{1Hz} calculées à la suite du dernier redémarrage après une caractérisation pour les trois campagnes de sous-mission. Cela a pour but de comparer ces paramètres en supposant que le stack est dans les mêmes conditions, notamment à propos de l'hydratation de la membrane ou de la présence d'eau liquide dans le stack.

	Profil P_{min}	**Profil P_{int}**	**Profil P_{max}**
Temps cumulé lors du dernier redémarrage (h)	814	838	831
$\boldsymbol{\Delta R_{ohm}}$	+ 15 %	+ 13 %	+ 18 %
$\boldsymbol{\Delta R_{1Hz}}$	+ 8 %	+ 13 %	+ 11 %

Tableau III.6 - Valeurs du ΔR_{ohm} et de ΔR_{1Hz} calculées après le dernier redémarrage suite à une caractérisation pour les campagnes P_{min}, P_{interm} et P_{max}

Si les allures d'évolution des paramètres ne sont pas les mêmes, on observe que l'augmentation de la résistance ohmique lors du profil est du même ordre de grandeur pour l'ensemble

des campagnes. Il en est de même pour l'augmentation de la résistance à 1 Hz qui est assez similaire quelle que soit la campagne considérée.

III.4.c.ii. Suivi des courbes de polarisation

Comme expliqué auparavant, des courbes de polarisation sont réalisées à intervalles de temps réguliers lors des campagnes de vieillissement. La figure III.26 présente quelques unes de ces courbes.

Remarque : Dans un souci de lisibilité, on ne présentera qu'une sélection de courbes (courbes de polarisation, spectres d'impédance, voltammogrammes) obtenues lors des campagnes.

On observe que la dégradation de la tension cellule moyenne n'est pas la même suivant la campagne. En effet, la dégradation des performances dépend de la sollicitation en courant imposée, mais également de l'horizon de temps de profil considéré et de la densité de courant de la courbe de polarisation que l'on suit. On constate que, de façon générale, la diminution de la tension cellule en fin de campagne la plus importante est obtenue pour la campagne P_{max}. Au contraire, la diminution de la tension cellule la moins élevée est obtenue pour la campagne $P_{min.}$

Il apparaît que la dégradation de la tension cellule moyenne n'est pas linéaire en fonction du temps de profil écoulé. Cela semble particulièrement vrai pour la campagne Profil complet : la dégradation de la tension cellule suivie sur les courbes de polarisation est plus importante sur les 386 premières heures d'essais en comparaison de la dégradation observée entre 386 h et 1101 h.

Ces courbes de polarisation seront exploitées plus en détails dans le paragraphe III.5.b à travers le calcul des taux de dégradation.

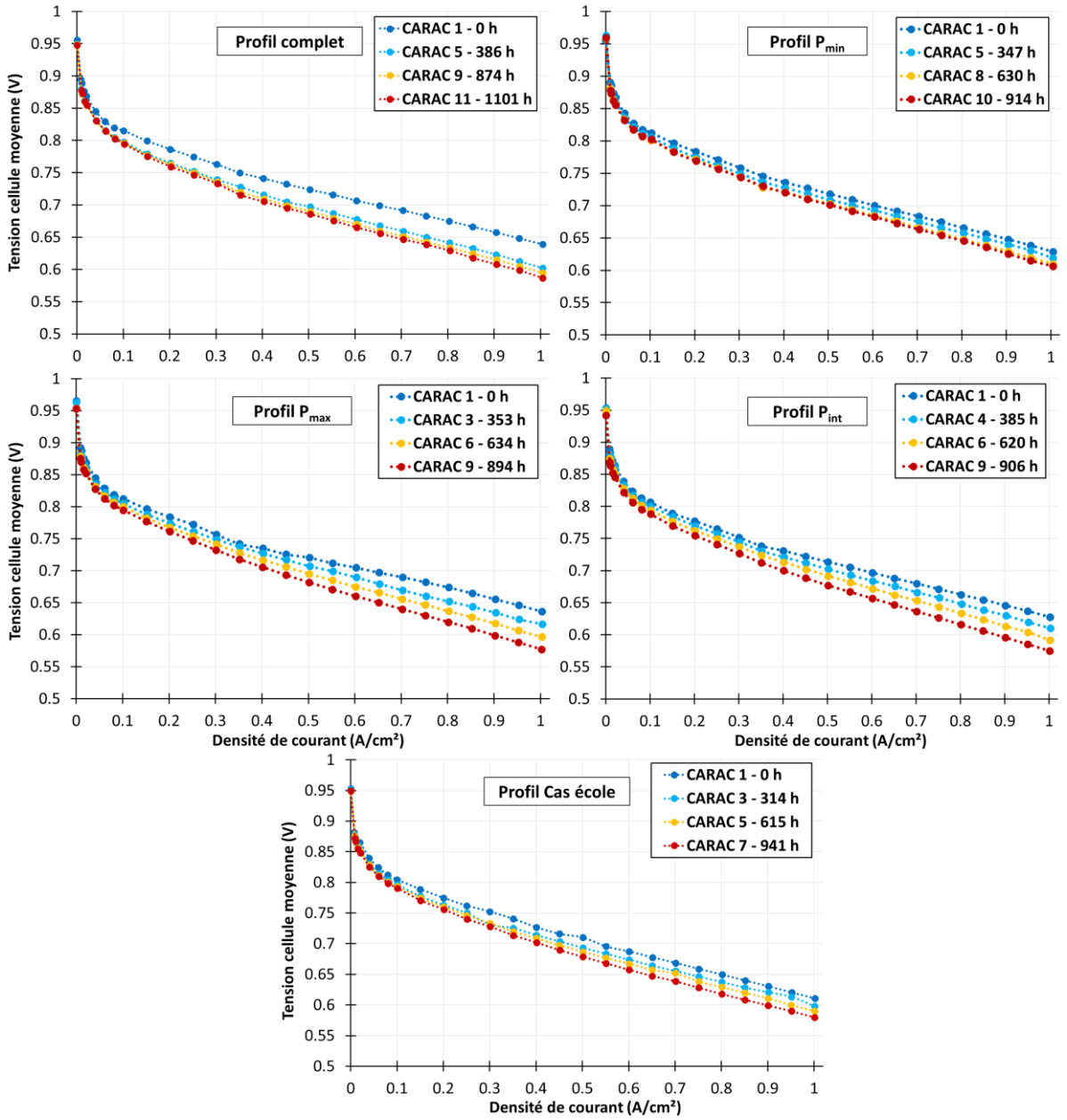


Figure III.26 - Exemple de courbes de polarisation obtenues lors des campagnes de vieillissement

Des spectroscopies d'impédance (20 kHz à 1 Hz) ont été réalisées sur 22 des paliers des courbes de polarisation. La figure III.27 montre quelques-uns des spectres d'impédance obtenus sur le palier à 1 A/cm² des courbes de polarisation pour les différentes campagnes. On remarque une évolution des spectres d'impédance lors des campagnes de vieillissement. Le décalage des spectres est plus marqué pour les campagnes Profil complet et P_{max}, ce qui est cohérent avec le fait que ce sont les campagnes dans lesquelles on a constaté les dégradations de la tension cellule moyenne les plus importantes.

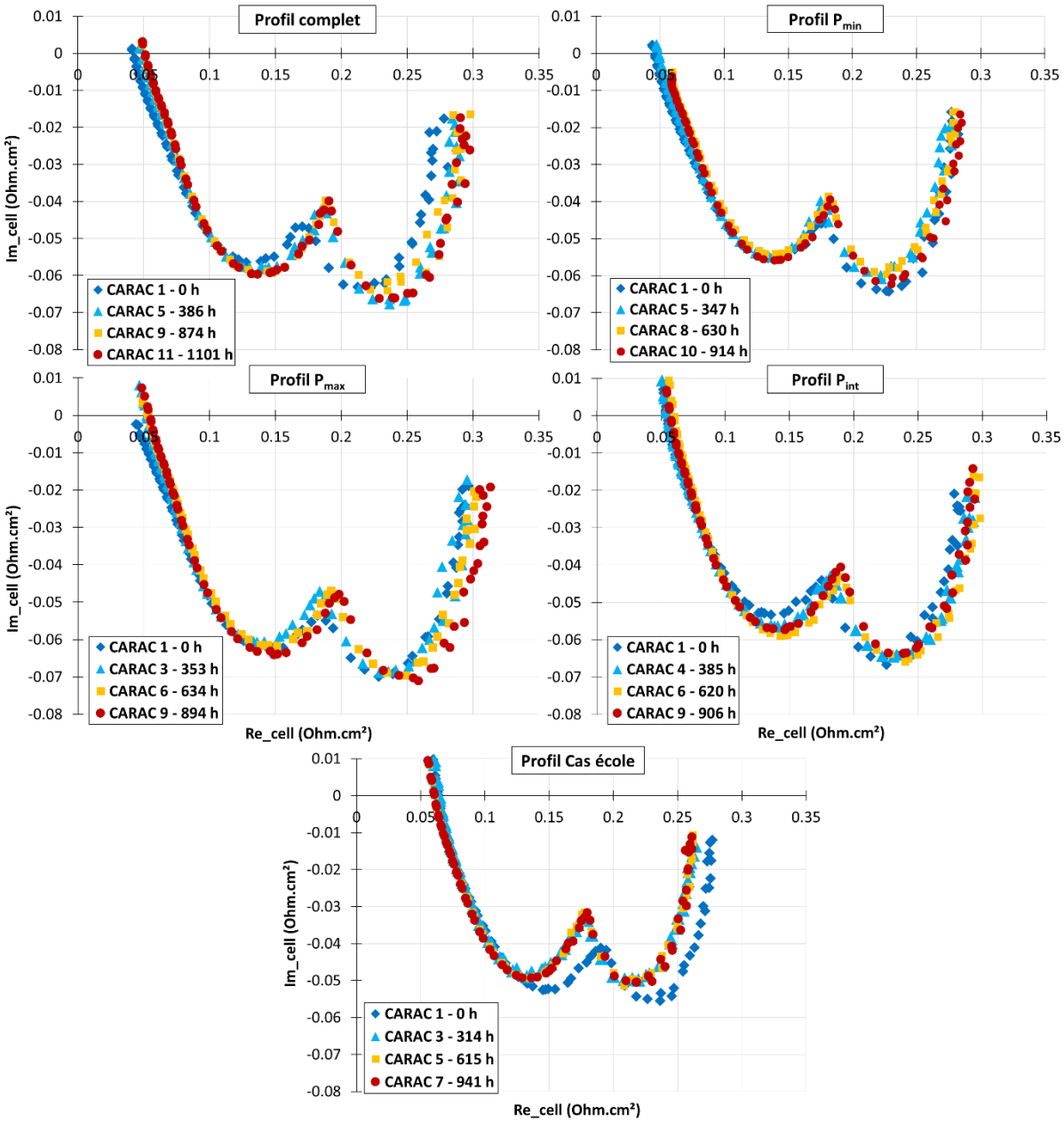


Figure III.27 - Exemple de spectres d'impédance obtenus à 1 A/cm² pour les courbes de polarisation des campagnes de vieillissement

La résistance ohmique est donnée par la valeur réelle correspondant à la coupure de l'axe des abscisses par le spectre. Il faut noter que certains spectres d'impédance ne coupent pas l'axe des abscisses aux hautes fréquences et présentent une pente pour ces fréquences qui n'est pas cohérente avec les autres spectres réalisés. C'est le cas pour les spectres des caractérisations 7 à 10 de la campagne P_{min} et de la caractérisation 1 de la campagne P_{max}. Après des essais de vérification, on a pu valider qu'il s'agit uniquement d'une dérive du spectre aux fréquences les plus élevées qui ne semble pas impacter le reste du spectre. Ce problème de dérive a été résolu après la première caractérisation de la campagne P_{max} par un changement de connectique. Pour les spectres présentant une dérive aux hautes fréquences, la résistance ohmique est estimée en effectuant une extrapolation linéaire à partir de plusieurs points du spectre qui ne paraissent pas impactés par la dérive. On pourra se référer à l'annexe III.2 pour plus d'informations.

La figure III.28 montre l'évolution de la résistance ohmique estimée à 1 A/cm² sur les courbes de polarisation des différentes campagnes. L'évolution est notamment donnée en % par rapport à la valeur de la résistance ohmique à 1 A/cm² estimée pour la première caractérisation de la campagne concernée.

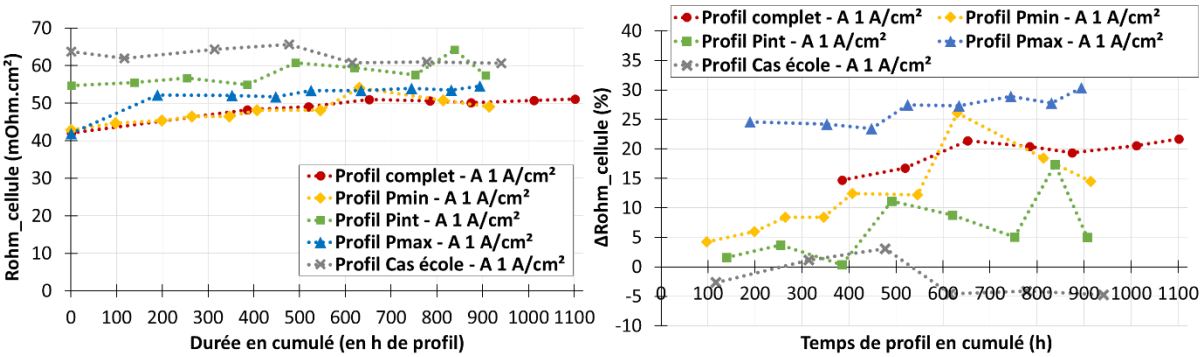


Figure III.28 - Evolution du R_{ohm} estimé sur le palier à 1 A/cm² des courbes de polarisation en fonction du temps cumulé de profil pour les campagnes de vieillissement

On peut voir que l'évolution de la résistance ohmique à 1 A/cm² n'est pas similaire suivant les campagnes. On constate également que la valeur de ce paramètre en début de vie n'est pas la même pour l'ensemble des campagnes : si la résistance ohmique à 1 A/cm² est semblable en début de vie pour les campagnes Profil complet, P_{min} et P_{max}, ce n'est pas le cas pour les deux dernières campagnes de vieillissement P_{int} et profil « Cas école » . En effet, les stacks utilisés pour ces campagnes présentent une résistance ohmique à 1 A/cm² plus élevée en début de vie que les stacks Profil complet, P_{min} et P_{max}. C'est pourquoi il est intéressant de regarder pour l'ensemble des campagnes l'évolution de la résistance ohmique exprimée en % par rapport à la première valeur mesurée en debut de vie.

L'augmentation de la résistance ohmique à 1 A/cm² présente une allure plutôt similaire, semblant être linéaire, pour les campagnes Profil complet, P_{min} et P_{max}. Une augmentation plus importante peut être constatée lors de la campagne P_{max}, notamment sur les 200 premières heures de profil. Si l'on s'intéresse aux données de la campagne P_{int}, l'allure d'évolution de la résistance ohmique à 1 A/cm² semble assez proche de celle observée pour les campagnes Profil complet, P_{min} et P_{max}, bien que la valeur du paramètre évaluée en début de vie ne soit pas la même. Enfin, l'évolution de la résistance ohmique à 1 A/cm² pour la campagne profil « Cas école » se démarque de celle des autres campagnes : en effet, il semblerait que ce paramètre ait tendance globalement à diminuer au cours du temps lors de la campagne profil « Cas école » , bien que cette diminution reste contenue.

La figure III.29 montre l'évolution de la résistance mesurée à 1 Hz à 1 A/cm² sur les courbes de polarisation des différentes campagnes. L'évolution est donnée en % et calculée par rapport à la valeur obtenue pour la première caractérisation de la campagne concernée.

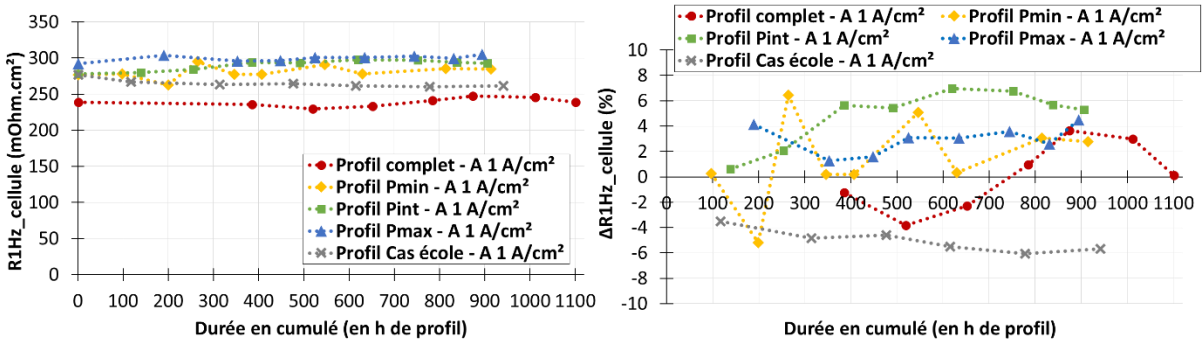


Figure III.29 - Evolution du R_{1Hz} mesuré sur le palier à 1 A/cm² des courbes de polarisation en fonction du temps cumulé de profil pour les campagnes de vieillissement

Les valeurs de résistance à 1 Hz à 1 A/cm² mesurées en début de vie sont similaires pour toutes les campagnes, excepté pour la campagne Profil complet pour laquelle ce paramètre est plus faible en début de vie.

La tendance d'évolution de la résistance à 1 Hz évaluée à 1 A/cm² est plus difficile à appréhender. La résistance à 1 Hz mesurée pour la campagne P_{min} fluctue autour d'une valeur moyenne et il semblerait donc que ce paramètre ait au final peu évolué. Il en est de même pour la campagne Profil complet. Pour les campagnes P_{max} et P_{int}, on note une légère augmentation de la résistance à 1 Hz au cours du temps. Enfin, une faible, mais continue, diminution de ce paramètre peut être observée lors de la campagne profil « Cas école » . Les résultats semblent donc montrer qu'il n'y a pas d'évolution significative de la résistance à 1 Hz lors des campagnes de vieillissement, et que les variations observées semblent plutôt être la conséquence d'une instabilité des points pour les basses fréquences des spectres.

Il est intéressant de regarder également comment évoluent les tensions cellules pour chacun des stacks lors des campagnes de vieillissement. Les tensions cellules ne sont pas mesurées au même endroit que la tension stack utilisée pour calculer la tension cellule moyenne (qui constitue les courbes de polarisation). Dans l'ensemble des travaux, les tensions cellules ne seront plus utilisées. Les valeurs de tensions cellules sont employées pour les critères de sécurité puisqu'une tension cellule inférieure à 0.4 V entraîne le déclenchement d'un arrêt de sécurité. Les tensions cellules nous donnent également des informations lors des essais sur l'homogénéité des performances et sur le comportement plus général du stack.

La figure III.30 présente les tensions cellules mesurées à 1 A/cm² au début et à la fin de chaque campagne. On observe tout d'abord que pour un même stack, autrement dit pour une même campagne, il n'y a pas de différence importante entre les tensions cellules mesurées pour les six cellules du stack en début de vie. Il semblerait que, quel que soit le profil considéré, l'homogénéité des tensions cellules en fin de campagne reste proche de celle observée en début de vie.

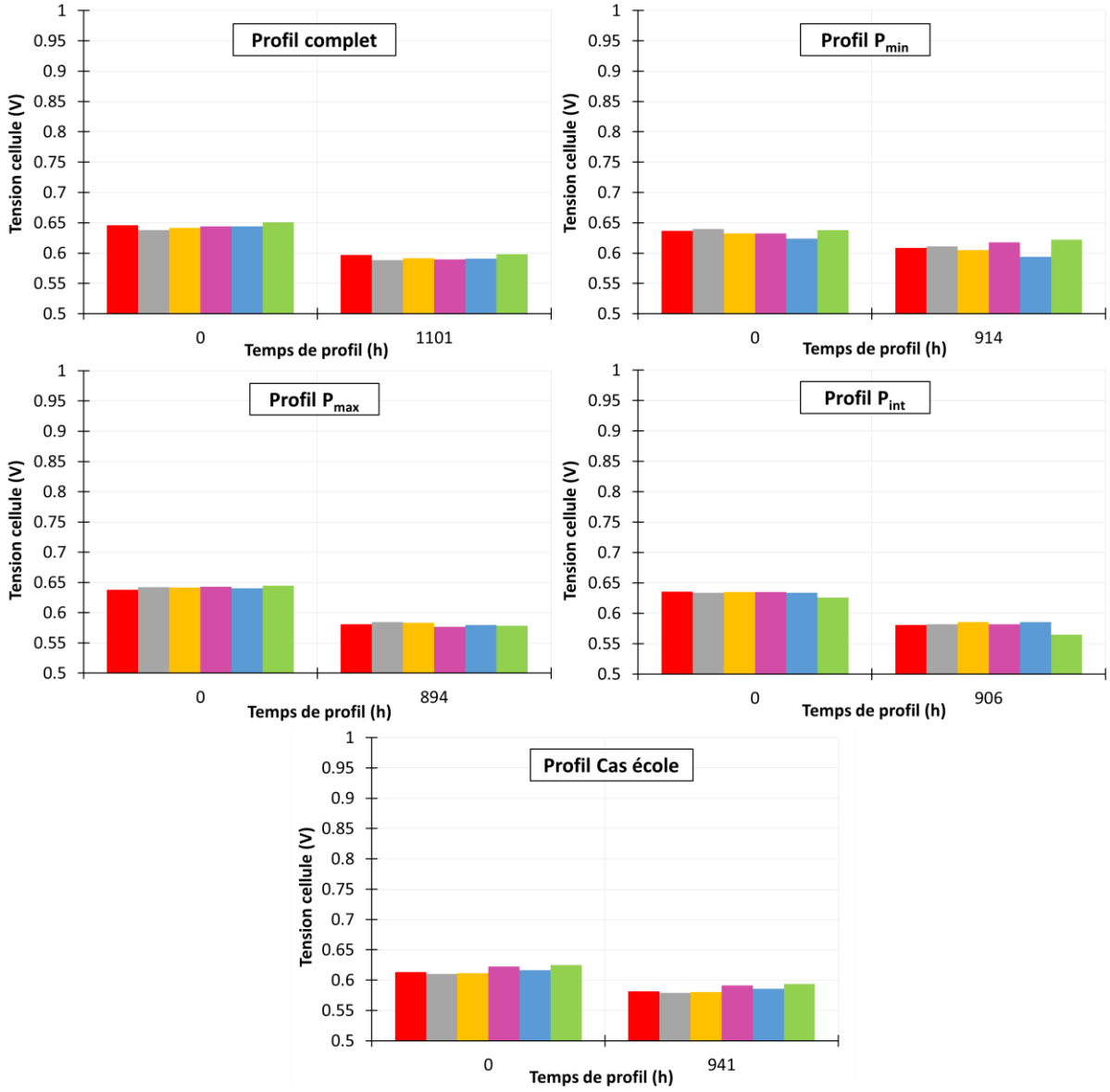


Figure III.30 - Tensions cellules à 1 A/cm² en début et fin de campagne pour les différentes campagnes de vieillissement

III.4.c.iii. Suivi des voltammétries cycliques

Lors des phases de caractérisation, des voltammétries cycliques (VC) sont réalisées, sauf lorsque cela n'a pas été possible. Les voltamogrammes obtenus sont utilisés pour évaluer la densité de courant de crossover et la surface active électrochimique (SAE).

Une des difficultés pour le traitement et la comparaison des voltammétries est que la procédure de réalisation des voltammétries cycliques a évolué au fur et à mesure des campagnes de vieillissement. En effet, lors des campagnes de vieillissement, on distingue deux manières de réaliser les VC : on parle de VC « côté Diagnostack » et VC « côté Banc ». Ces appelations font référence à l'endroit où sont prises les mesures lors de la réalisation de la VC. Il faut noter que la puissance n'est pas non plus imposée au même endroit pour ces deux types de VC. Les branchements suivant que l'on réalise une VC « côté Diagnostack » ou une VC « côté Banc » sont détaillés sur la figure III.31.

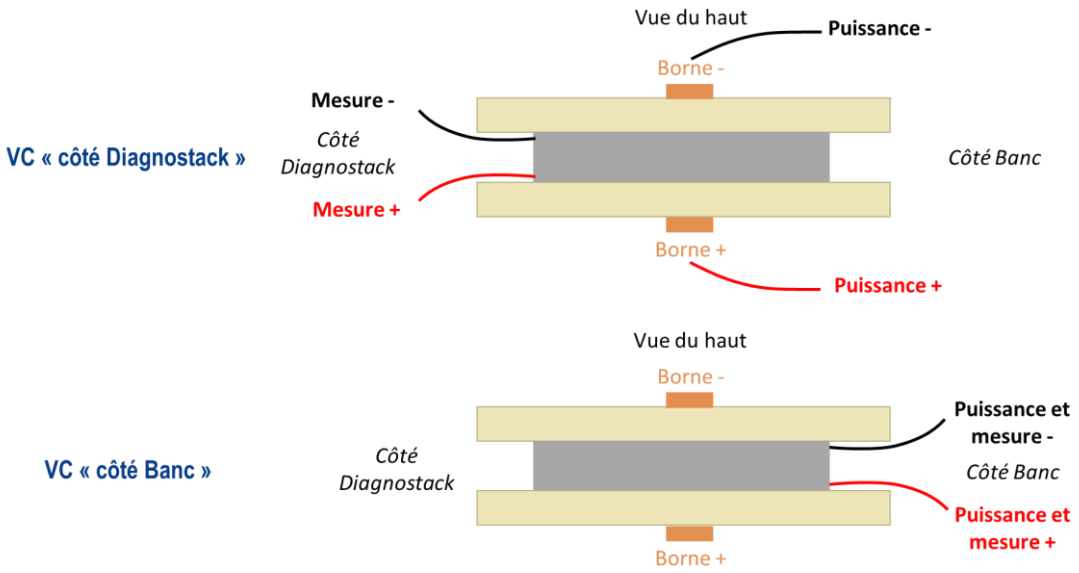


Figure III.31 - Explication des branchements pour les deux types de voltammétrie cyclique

La VC stack « côté Diagnostack » a été réalisée pour l'ensemble des campagnes de vieillissement avec les mêmes caractéristiques, à savoir des bornes de variation du potentiel identiques et une même vitesse de balayage (100 mV/sec). La VC stack « côté Banc » a été réalisée à partir de la caractérisation 3 pour la campagne P_{min} et pour l'ensemble des campagnes P_{max}, P_{int} et « Cas école » . Cette façon de faire la VC a été ajoutée à la procédure de départ car on souhaitait réaliser des VC sur cellule qui sont plus simples à réaliser du côté Banc puisqu'on prélève déjà les mesures par cellule de ce côté du stack. Des VC sur cellule ont été réalisées pour les campagnes P_{min}, P_{max}, P_{int} et « Cas école ». Il s'agit ici de réaliser les six VC cellule les unes à la suite des autres, et non simultanément car cela n'est pas possible sur le banc de tests actuellement. Pour les campagnes P_{min} et P_{max}, les VC cellule ont été effectuées à une vitesse de balayage de 8 mV/s (ce choix étant un compromis entre vitesse de balayage rapide et obtention d'un voltammogramme aussi complet que possible). Pour harmoniser les vitesses de balayage sur stack et sur cellule, c'est-à-dire pour avoir une vitesse de balayage sur cellule équivalente à celle sur stack, on a choisi de modifier la vitesse de balayage lors des campagnes P_{int} et « Cas école » et de la fixer alors à 17 mV/s. Les bornes de variation n'ont par contre pas été modifiées puisqu'elles étaient déjà cohérentes avec celles fixées pour la VC stack.

La figure III.32 propose une synthèse des différentes manières de réaliser les VC et récapitule ce qui a été fait lors des campagnes de vieillissement.

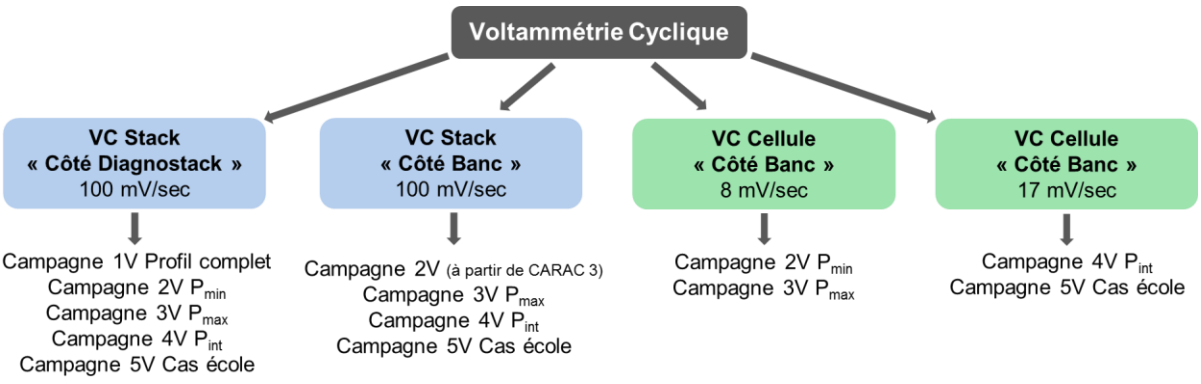


Figure III.32 - Types de voltammétries cycliques réalisées lors des campagnes de vieillissement

➢ **Comparaison des types de VC**

La campagne P_{int} est une campagne qui est la plus cohérente en matière de réalisation des VC. En effet, on réalise une VC stack « côté Diagnostack » et une VC stack « côté Banc » pour chaque procédure de VC lors des caractérisations. On effectue également les six VC cellule à une vitesse de balayage cohérente avec la vitesse de balayage du stack. La figure III.33 présente la densité de courant de crossover et la surface active électrochimique évaluées lors de la campagne P_{int} pour les différentes type de VC.

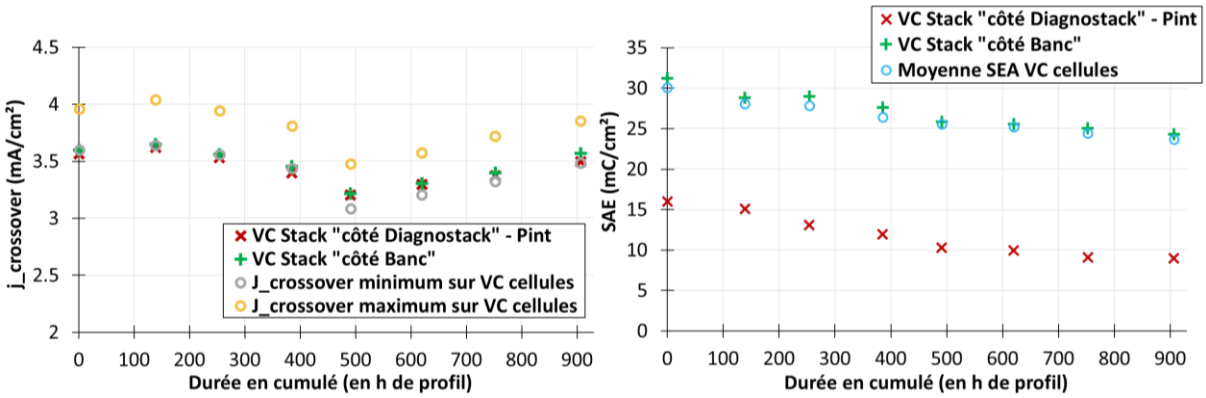


Figure III.33 - Densité de courant de crossover (à gauche) et surface active électrochimique (à droite) évaluées lors de la campagne P_{int} pour les différents types de VC

On remarque que les densités de courant de crossover évaluées sont similaires pour la VC stack « côté Diagnostack » et la VC stack « côté Banc ». De plus, les valeurs de ces densités de courant de crossover sont proches de la plus faible densité de courant de crossover évaluée sur les six VC cellule, ce qui est cohérent avec les conclusions de la thèse de T. Génevé [Ch.III-38]. La SAE évaluée pour la VC stack « côté Diagnostack » est inférieure à celle évaluée à partir de la VC stack « côté Banc ». Néanmoins, quelle que soit la méthode utilisée pour réaliser la VC, la tendance d'évolution de la SAE reste la même. On constate également que la SAE estimée à partir de la VC stack « côté Banc » est proche de la moyenne de la SAE évaluée sur les six cellules.

Des résultats similaires sont obtenus pour les VC des autres campagnes de vieillissement.

En conclusion, on peut dire que la méthode de réalisation de la VC ne semble pas impacter l'estimation du courant de crossover. Au contraire, elle a une influence sur la valeur de SAE estimée. Cependant, la tendance d'évolution de ce paramètre reste la même pour les deux méthodes.

➢ **Comparaison des résultats des VC « côté Diagnostack » pour les campagnes de vieillissement**

Etant donné que la VC stack « côté Diagnostack » a été réalisée pour l'ensemble des campagnes de vieillissement, il est intéressant de comparer les résultats de ces VC.

Quelques uns des voltammogrammes issus des VC stack « côté Diagnostack » réalisées pendant les campagnes de vieillissement sont présentés sur la figure III.34. On note bien une évolution des voltammogrammes au cours des différentes campagnes.

La figure III.35 montre l'évolution de la surface active électrochimique (en mC/cm² et en %) estimées à partir des VC stack « côté Diagnostack » en fonction du temps de profil pour les campagnes.

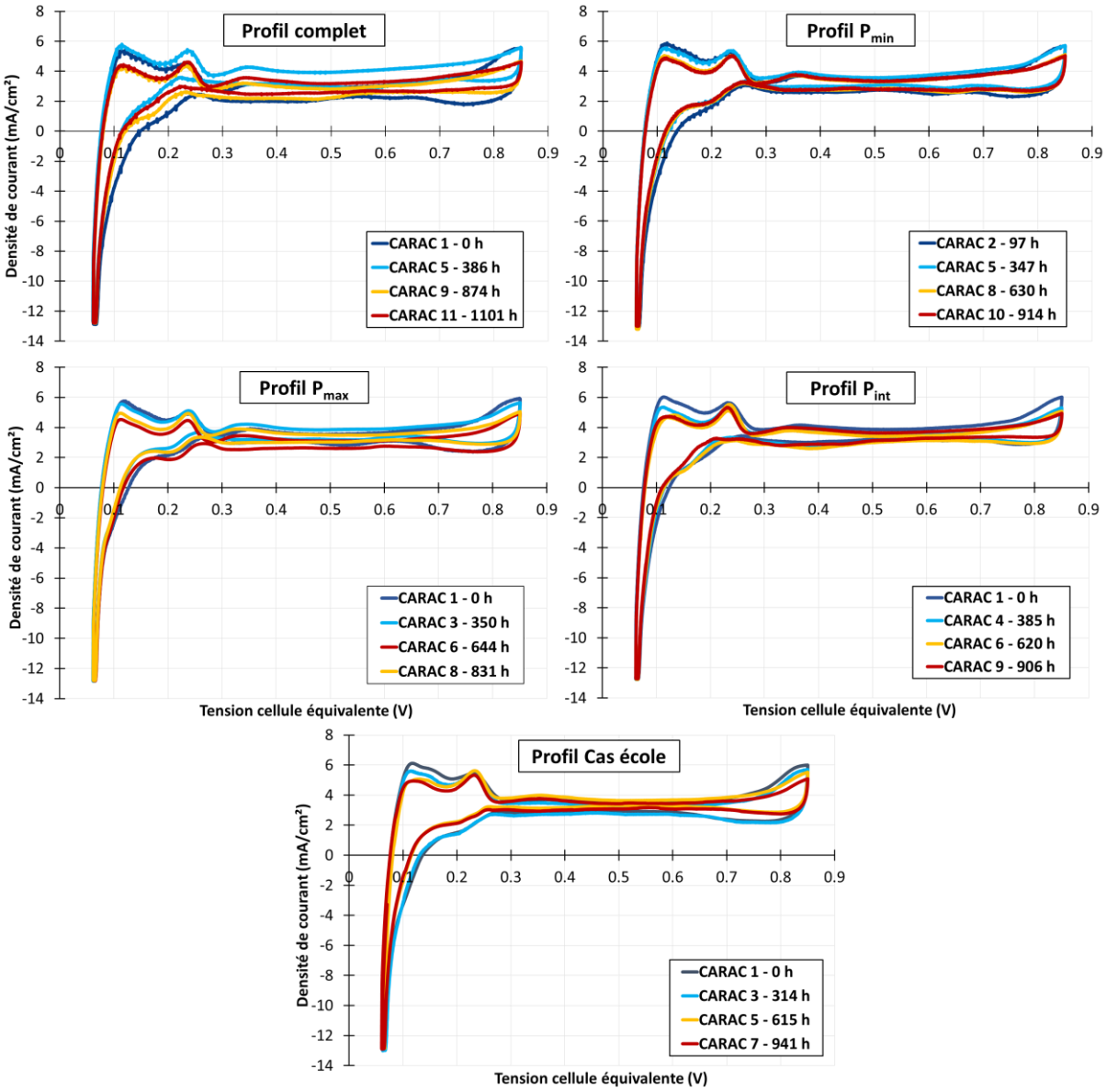


Figure III.34 - Exemple de voltammogrammes obtenus lors des campagnes de vieillissement

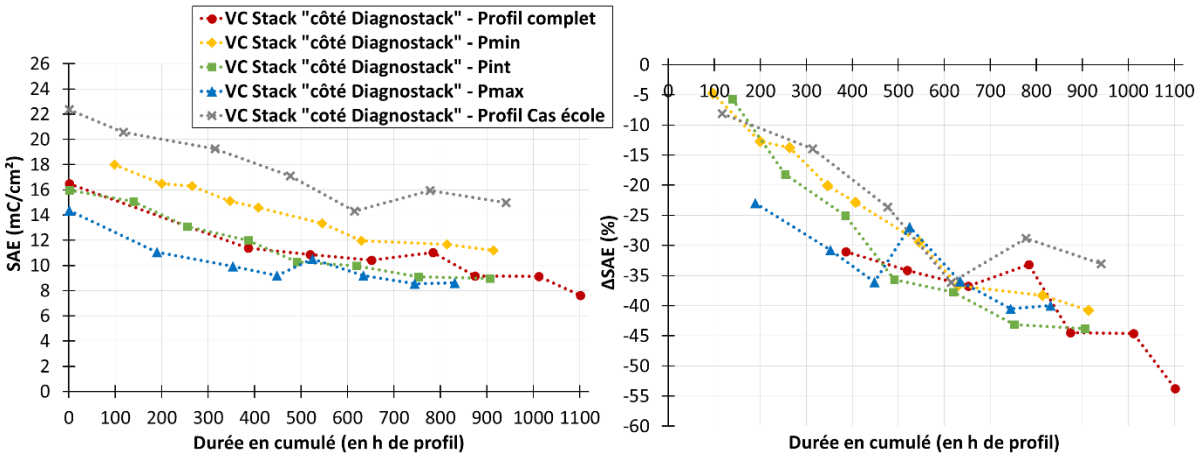


Figure III.35 - Evolution de la surface active électrochimique estimée à partir des VC côté Diagnostack pour les différentes campagnes de vieillissement

Il faut tout d'abord noter que la surface active électrochimique estimée en début de chacune des campagnes n'est pas la même pour les cinq stacks testés. Cela est plutôt cohérent avec la différence observée entre les courbes VI en début de vie (voir figure III.18) pour les basses densités de courant. Néanmoins, on observe que la tendance d'évolution de la SAE est similaire quelle que soit la campagne considérée : on observe une diminution de la SAE au cours du temps. La diminution de la SAE est comprise entre - 33 % et - 54 % en fin des campagnes.

La figure III.36 montre l'évolution de la densité de courant de crossover (en mA/cm² et en %) estimées à partir des VC stack « côté Diagnostack » en fonction du temps de profil pour les campagnes.

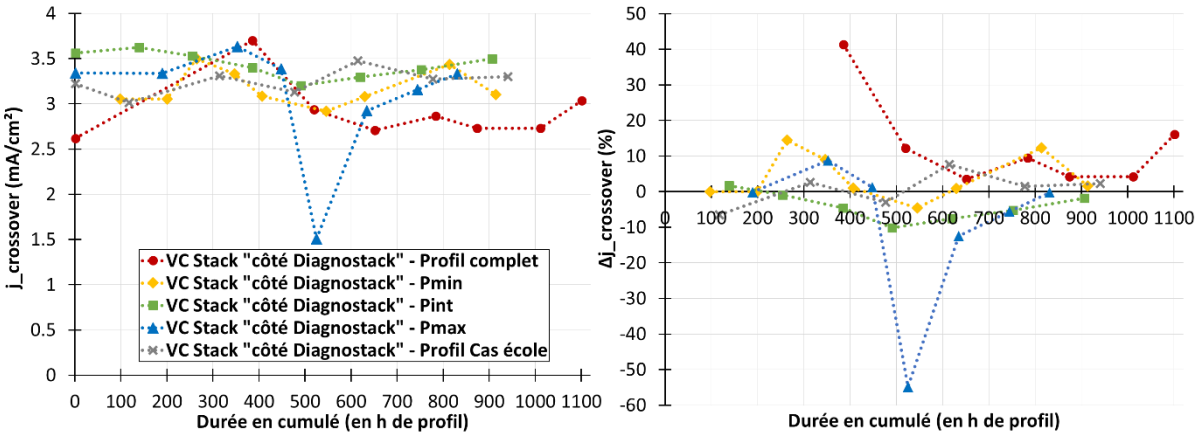


Figure III.36 - Evolution de la densité de courant de crossover estimée à partir des VC côté Diagnostack pour les différentes campagnes de vieillissement

Là encore, on remarque que la densité de courant de crossover estimée en début de campagne n'est pas identique pour l'ensemble des campagnes. On peut noter que la tendance d'évolution de ce paramètre est plus perturbée que pour la surface active électrochimique. Il peut ainsi arriver que l'on ait l'impression que la densité de courant de crossover a diminué par rapport à la caractérisation précédente. Cela est certainement dû au fait que le voltammogramme obtenu est influencé par l'état du stack au moment où l'on réalise la voltammétrie cyclique. Ainsi, dans des essais additionnels, on a pu observer que le voltammogramme obtenu est plutôt sensible aux variations d'humidité relative ou de température. En conclusion, il ne semble pas y avoir eu d'évolution significative de la densité de courant de crossover lors des campagnes considérées.

- **Informations données par les VC cellules**

On présente ici les résultats des VC cellule (« côté Banc ») réalisées lors de la campagne P_{int}. Le but est de voir quelles informations supplémentaires peuvent être tirées de ces VC cellule.

La figure III.37 montre l'évolution de la surface active électrochimique estimée pour les six cellules du stack lors de la campagne P_{int} ainsi que celle estimée par la VC stack « côté Banc ».

On constate une certaine disparité dans la surface active électrochimique estimée pour les différentes cellules. Cette disparité ne semble pas s'être réellement accentuée avec le vieillissement même si le pourcentage de perte de surface active n'est pas identique suivant la cellule. On peut ainsi constater qu'en fin de campagne, c'est la cellule 1 qui a perdu le plus de SAE (- 26 %) alors que la cellule 2 est celle qui a perdu le moins de SAE (-18 %).

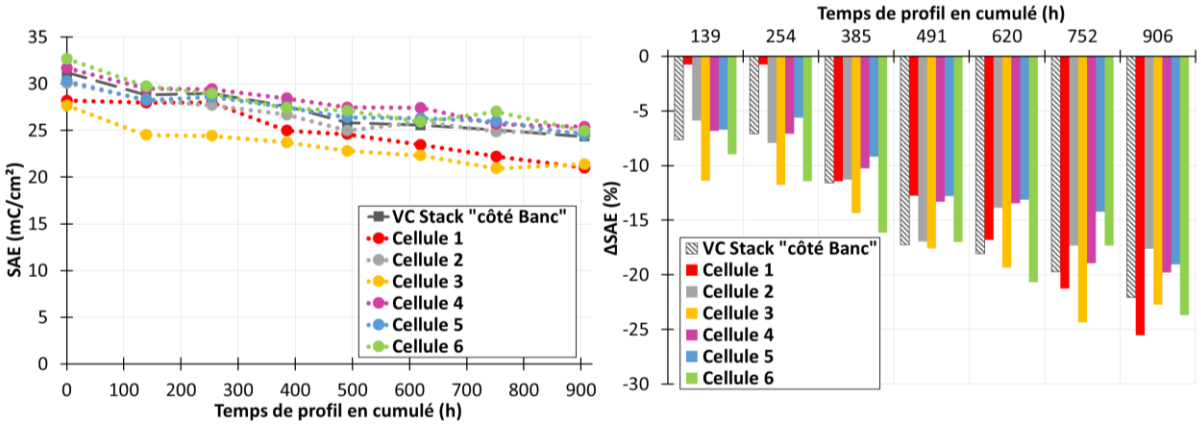


Figure III.37 - Evolution de la surface active électrochimique estimée pour les six cellules (et pour le stack par la VC « côté Banc ») pour la campagne P_{int}

La figure III.38 montre l'évolution de la densité de courant de crossover estimée pour les six cellules du stack lors de la campagne P_{int} ainsi que celle estimée par la VC stack « côté Banc ».

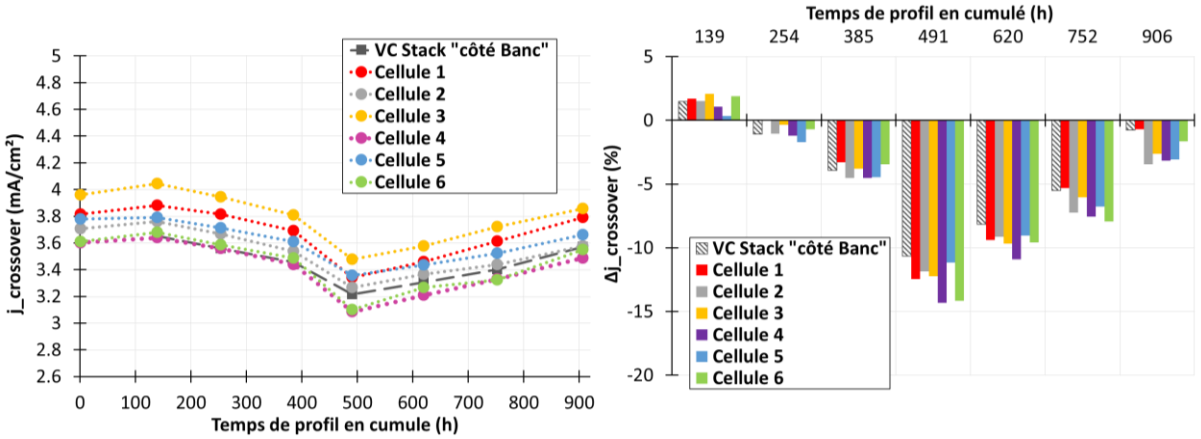


Figure III.38 - Evolution de la densité de courant de crossover estimée pour les six cellules (et pour le stack par la VC « côté Banc ») pour la campagne P_{int}

On observe là encore que la densité de courant de crossover n'est pas la même pour toutes les cellules en début de vie. Les différences entre ces valeurs estimées en début de vie semblent être conservées lors de la campagne. On observe une inflexion de la courbe des densités de courant de crossover estimées autour de 500 h : en début de campagne, la densité de courant augmente légèrement lors de la première centaine d'heures, puis diminue pour atteindre son minima autour des 500 h. Au-delà des 500 h, la densité de courant de crossover croît de nouveau jusqu'en fin de campagne. Le comportement sur les premières heures de profil fait penser à un processus de rodage, même si cette idée n'est pas confirmée par les autres caractérisations.

III.4.c.iv. Suivi des balayages basse fréquence

Les balayages basse fréquence ont pour but premier d'essayer de comprendre d'où vient la récupération des performances observées après une caractérisation, et en particulier après la phase de voltammétrie cyclique. C'est dans ce but que l'on réalise un BBF avant la VC et un BBF identique après la VC afin de pouvoir les comparer. On aurait également pu choisir de réaliser une courbe de

polarisation avant la VC et une courbe de polarisation identique après la VC (sachant que dans la procédure, on réalise déjà une courbe de polarisation en début de caractérisation). Néanmoins, on a privilégié le recours à des BBF car ils sont plus rapides à réaliser qu'une courbe de polarisation.

La figure III.39 montre les réponses en tension obtenues lors des BBF avant et après VC pour la première caractérisation (caractérisation n°1) et la dernière caractérisation (caractérisation n°9 réalisée après 906 h de profil) de la campagne P_{int}.

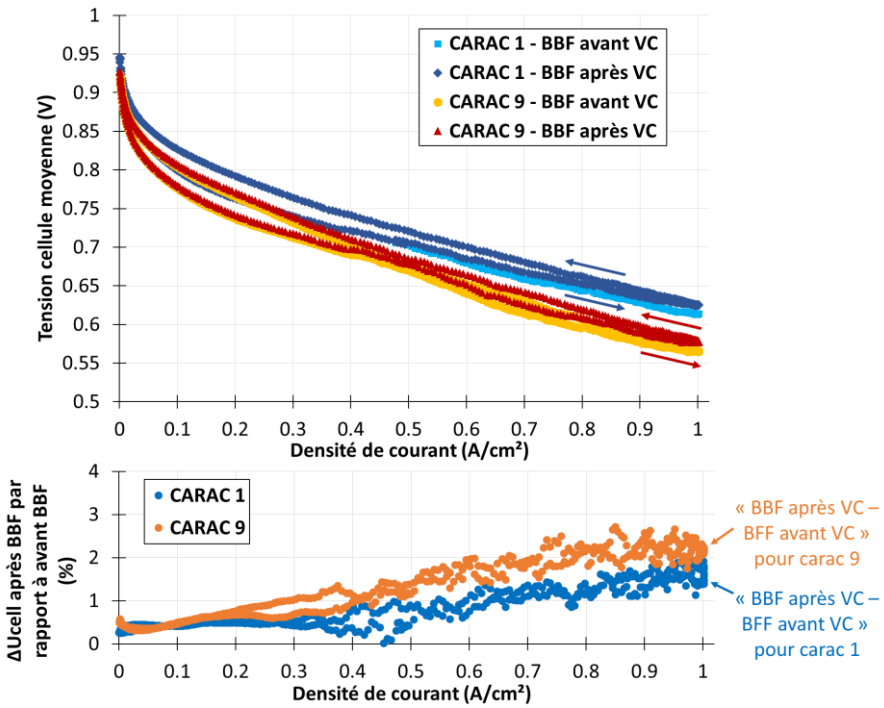


Figure III.39 - Réponse en tension lors des BBF (2.2 mHz) réalisés lors des caractérisations 1 et 9 de la campagne P_{int}

On remarque que chacune des courbes obtenues pour les BBF présente un phénomène d'hystérésis : la réponse en tension n'est pas la même si la densité de courant imposée décroît ou augmente. La tension cellule moyenne est plus élevée lorsqu'on part des densités de courant les plus élevées vers les densités de courant les plus basses. Ces observations sont en accord avec l'état de l'art [Ch.III-39]. Cela est *a priori* lié à la présence et à l'accumulation d'eau dans la pile à combustible aux fortes densités de courant. La membrane est en général mieux humidifiée pour les densités de courant élevées, ce qui fait que l'on se trouve dans un état « favorable » lorsqu'on considère le balayage des densités de courant élevées vers les densités de courant les plus faibles.

Le décalage observé entre les BBF de la 1 et ceux de la caractérisation 9 s'explique par le vieillissement du stack qui a déjà été mis en évidence sur le suivi des courbes de polarisation. La chute de tension entre les deux caractérisations, c'est-à-dire après 906 h de profil P_{int}, est égale, pour le point à 1 A/cm², à 51 mV si l'on compare les BBF avant VC et 47 mV si l'on compare les BBF après VC (cela correspond à environ 8 % de dégradation). Cela est cohérent avec ce qui est obtenu lorsqu'on compare les courbes de polarisations des caractérisations 1 et 9, puisque l'on obtient alors une chute de tension de 52 mV à 1 A/cm².

Pour chaque caractérisation, on constate que le BBF avant VC n'est pas superposé au BBF après VC. On remarque deux zones distinctes. La première zone correspond au fonctionnement aux densités de courant inférieures à 0.34 A/cm² pour laquelle on travaille à débit constant (les débits de gaz dans cette zone sont égaux aux débits de gaz calculés pour une densité de courant de 0.34 A/cm²). Pour les densités de courant inférieures à 0.34 A/cm², on remarque que les BBF avant et après VC sont superposés pour la caractérisation 1. Pour la caractérisation 9, on commence à voir apparaitre des différences entre les BBF avant et après VC pour les densités de courant inférieures à 0.34 A/cm², même si les courbes restent proches. La deuxième zone qui se distingue est celle des densités de courant supérieures à 0.34 A/cm², dans laquelle on travaille cette fois à stœchiométrie constante. Quelle que soit la caractérisation, les BBF avant et après VC ne sont plus superposés : pour une densité de courant donnée, la tension cellule mesurée pendant le BBF après VC est supérieure à celle mesurée pour le BBF avant VC. La phase de VC semble donc responsable d'une amélioration des performances. On remarque également que la différence entre les BBF avant et après VC est plus marquée pour la caractérisation 9, ce qui tendrait à montrer que l'amélioration des performances suite à la réalisation d'une VC augmenterait avec le vieillissement du stack.

Des SIE ciblées hautes fréquences (20 kHz à 1 kHz) sont réalisées au cours des BBF. Elles permettent ainsi d'estimer la variation de la résistance ohmique au cours des BBF avant et après VC. Le suivi de la résistance ohmique au cours des BBF est présenté sur la figure III.40.

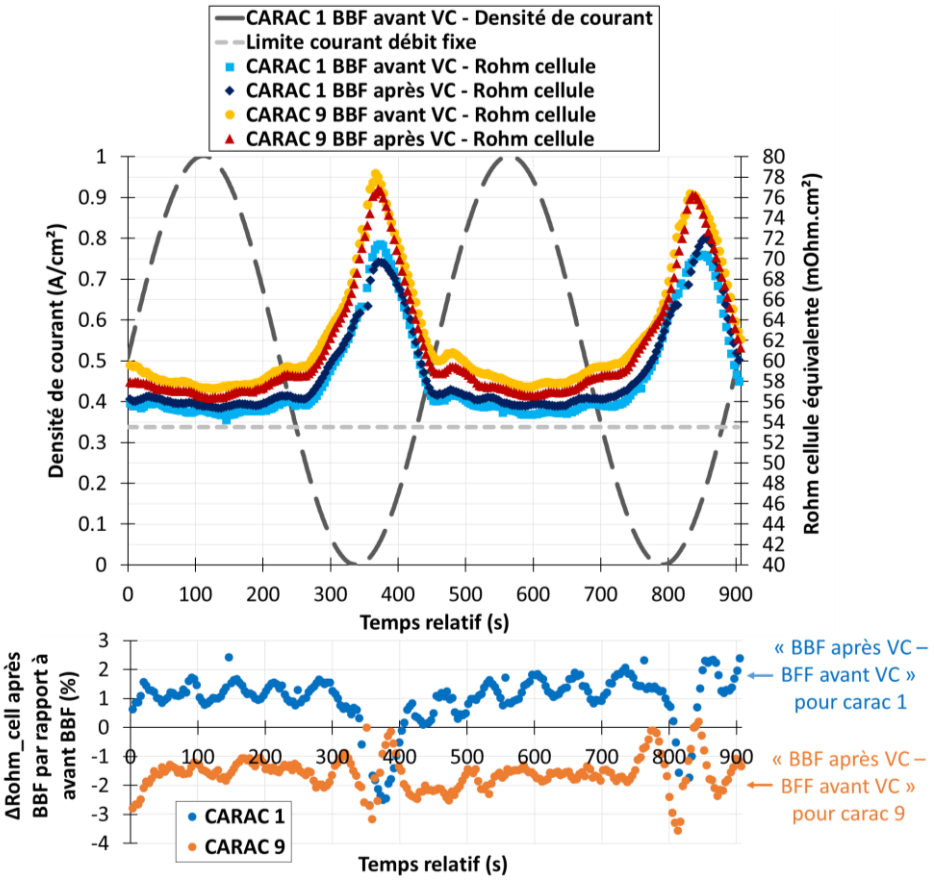


Figure III.40 - Suivi de la résistance ohmique lors des BBF pour les caractérisations 1 et 9 de la campagne P_{int}

Pour l'ensemble des BBF, on observe une augmentation importante de la résistance ohmique lorsque la densité de courant est inférieure à 0.34 A/cm². Cela est dû au fait que l'on travaille à débit constant et que la sur-stœchiométrie est importante dans cette zone de fonctionnement, notamment pour les très basses densités de courant. On a donc tendance à assécher la membrane car la production d'eau ne compense pas l'effet des débits imposés.

Les résistances ohmiques estimées lors des BBF de la caractérisation 9 sont supérieures à celles estimées lors des BBF de la caractérisation 1, ce qui s'explique là encore par la dégradation du stack au cours de la campagne. L'augmentation de la résistance ohmique estimée à 1 A/cm² est d'environ 2.2 mOhm.cm² (+ 4 %) si l'on compare les BBF avant VC des caractérisations 1 et 9 et d'environ 0.9 mOhm.cm² (+ 1.6 %) si l'on compare les BBF après VC des caractérisations 1 et 9. Cela reste cohérent avec l'augmentation de la résistance ohmique constatée entre les courbes de polarisation des des caractérisations 1 et 9 qui est de l'ordre de 2.7 mOhm.cm² (+ 5 %).

Le suivi des résistances ohmiques ne permet pas de mettre en évidence de différences significatives entre la résistance ohmique estimée lors des BBF avant et après VC pour une caractérisation donnée. La figure III.40 montre que la différence entre la résistance ohmique avant VC et après VC est inférieure à 4 % sur l'ensemble des points pour les deux caractérisations exposées. A 1 A/cm², la différence entre la résistance ohmique estimée après VC par rapport à celle estimée avant VC est d'environ + 0.46 mOhm.cm² (+ 0.8 %) pour la caractérisation 1 et de - 0.88 mOhm.cm² (- 1.5 %) pour la caractérisation 9. Cela correspond respectivement à une chute de tension équivalente à - 0.46 mV pour la caractérisation 1 et + 0.88 mV pour la caractérisation 9. Cela ne permet donc pas d'expliquer la chute de tension observée entre les BBF avant et après VC : à 1 A/cm², elle est en effet égale à + 10 mV (+ 1.6 %) pour la caractérisation 1 et à + 13 mV (+ 2.2 %) pour la caractérisation 9. Cela signifie que l'amélioration des performances observées après une VC ne peut être expliquée par une variation de la résistance ohmique. Ces conclusions sont cohérentes avec les observations faites dans le paragraphe III.3.c.i par rapport au suivi de la résistance ohmique sur les courbes V(t) lors des profils. En effet, il n'y a pas systématiquement de diminution de la résistance ohmique à la reprise de l'essai après une phase d'arrêt suivie d'un redémarrage.

III.4.c.v. Récapitulatif des résultats des campagnes de vieillissement

Cinq campagnes de vieillissement, liées au Profil complet, à P_{min}, à P_{max}, à P_{int} et au « Cas école » ont été réalisées au cours des travaux de thèse. Elles ont permis de constituer une base de données expérimentales concernant le comportement et les performances d'une même technologie de stack PEM basse température pour quatre sollicitations en courant différentes (2 sollicitations de type profil de mission et 3 sollicitations quasi-statiques).

Le suivi de la tension cellule moyenne sur les profils V(t) et les courbes de polarisation a permis de mettre en évidence une dégradation du stack pour chacune des campagnes. Cette dégradation est également confirmée par le suivi des autres types de caractérisation réalisées (SIE, VC et BBF). Malgré les incidents qui ont pû émailler les différentes campagnes, le suivi de l'ensemble des caractérisations a permis de mettre en évidence la cohérence des résultats d'essais obtenus.

III.5. Définition et calcul du taux de dégradation de la tension cellule moyenne

Cette partie est dédiée à la définition de taux de dégradation pour l'ensemble des essais réalisés. En effet, la dégradation de la tension cellule moyenne est ce qui nous servira à mettre en place et à valider l'approche d'estimation du vieillissement proposée dans la partie II.2.

III.5.a. Estimation des taux de dégradation présentés dans la littérature

Le taux de dégradation, calculé à partir du suivi de la tension, permet de dégager une tendance quant à la vitesse de dégradation dans des conditions données et peut servir de premier indicateur pour évaluer le vieillissement de la pile.

Il est difficile de faire des comparaisons précises entre les taux de dégradation issus d'études différentes car le taux de dégradation dépend fortement de l'ensemble des configurations et conditions dans lesquelles se déroulent les études : essai en monocellule ou en stack, technologie étudiée (technologie d'AME, design du stack, etc.), conditions opératoires (température, pression, etc.), type d'essais (essai quasi-statique ou dynamique), etc. De plus, la définition du taux de dégradation n'est pas toujours clairement explicitée et peut varier d'une étude à une autre. En effet, pour les essais en stack, il est par exemple possible de définir le taux de dégradation sur la tension stack ou bien sur la tension cellule moyenne. Le taux de dégradation est souvent donné pour un point de courant suivi dans l'essai c'est-à-dire pour le courant imposé dans le cadre d'un essai à courant constant ou pour un courant correspondant à un des paliers imposés lors des essais dynamiques.

Des ordres de grandeur généraux peuvent cependant être donnés à partir de l'état de l'art. Le taux de dégradation est en général compris entre 0.5 µV/h et quelques µV/h pour des essais à courant constant [Ch.III-40]. Par exemple, dans le cadre d'une application stationnaire, Cleghorn et al. effectuent un essai à courant constant de 26500 h sur une monocellule à 0.8 A/cm² et en déduisent que le taux de dégradation sur l'ensemble de cette période est d'envion 6.4 µV/h [Ch.III-41]. Le taux de dégradation dans le cas d'un stack opérant à courant constant sera *a priori* plus élevé que celui d'une monocellule du fait notamment des inhomogénéités de répartition de gaz, de gestion de l'eau et de conditions opératoires entre les différentes cellules du stack. Scholta et al. présentent les résultats de deux essais d'endurance : le premier est réalisé sur un stack de 50 cellules ayant une surface active de 130 cm² et opérant à 0.3 A/cm² tandis que le second essai est réalisé sur un stack de 3 cellules ayant une surface active de 500 cm² et opérant à 0.6 A/cm² [Ch.III-42]. Le taux de dégradation évalué pour la campagne sur le stack 50 cellules/130 cm² est de l'ordre de 20 µV/h par cellule après 1700 h d'essais. Le taux de dégradation évalué après 800 h de campagne sur le stack 3 cellules/500 cm² est de l'ordre de 60 µV/h par cellule, mais ce taux linéaire en fonction du temps n'est pas forcément représentatif de l'évolution de la tension cellule moyenne qui varie fortement dans le temps dans ce cas. Les profils dynamiques dans lesquels le courant imposé à la pile à combustible varie sont reconnus pour être dégradants, notamment lorsque les variations de courant sont rapides et nombreuses. Les taux de dégradation sont alors beaucoup plus élévés que pour les essais à courant constant. Lin et al. mènent une étude sur le vieillissement d'une monocellule sur un profil de mission lié à une application automobile [Ch.III-43]. Le test est réalisé sur 370 h où le profil est répété. Les auteurs mesurent des taux de dégradation très élevés, de l'ordre de 270 µV/h lors des 280 premières heures de tests et de plus de 2300 µV/h après 280 h. Ils constatent donc que la

dégradation des performances s'accélère fortement après 280 h. Lu et al. réalisent un essai de 640 h dans lequel un stack de 5 kW est soumis à un profil de mission lié à une application de type bus alimenté par une pile à combustible [Ch.III-44]. Le taux de dégradation est d'envrion 5.8 mV/h pour la tension stack, soit 72.5 µV/h pour la tension cellule moyenne.

La dégradation de la tension au cours d'un essai est en général plus importante dans les premières centaines d'heures de fonctionnement [Ch.III-41] [Ch.III-45] [Ch.III-46]. Il peut également y avoir une augmentation de la dégradation de la tension en fin d'essai, lorsqu'on s'approche de la fin de vie de la pile à combustible [Ch.III-40] [Ch.III-43]. Le taux de dégradation de la tension n'est donc pas nécessairement linéaire au cours du temps. Il peut être intéressant de séparer l'essai en différentes périodes selon le comportement de la dégradation de la tension.

III.5.b. Taux de dégradation évalués à partir des courbes de polarisation

Pour chaque campagne, il est possible de définir une matrice qui donne pour chacune des caractérisations réalisées le temps de profil effectué, le temps total effectué et enfin la courbe de polarisation associée (c'est-à-dire la tension cellule moyenne mesurée à chacun des paliers de densité de courant réalisés).

Il est alors possible de calculer un taux de dégradation à partir des courbes de polarisation. Pour une campagne donnée, à un point de densité de courant noté j_{VI}, le taux de dégradation de la tension cellule moyenne $T_d(j_{VI}, t)$ à un temps t par rapport à une référence réalisée à un temps t_{ref} est donné par l'équation (III.2).

$$T_d(j_{VI}, t) = -\frac{V_{cell}(j_{VI}, t) - V_{cell}(j_{VI}, t_{ref})}{t - t_{ref}} \quad \text{(III.2)}$$

Remarques :

- **On choisit de travailler avec des taux de dégradation positifs lorsqu'il y a dégradation des performances et négatifs lorsqu'il y a amélioration des performances.**
- **Tous les taux de dégradation exploités dans ce document sont exprimés en µV/h et sont calculés à partir de la tension cellule moyenne.**

III.5.b.i. Variantes dans le calcul du taux de dégradation

Dans le cas de nos campagnes de vieillissement, le taux de dégradation peut être calculé de différentes manières à partir des courbes de polarisation. Tout d'abord, on peut soit utiliser comme base de temps uniquement les heures de profil réalisées ou bien on peut utiliser les heures totales cumulées (autrement dit l'ensemble des heures de fonctionnement réalisées en gaz actifs). La figure III.41 montre la comparaison entre les taux de dégradation calculés à partir des heures de profil et des heures totales réalisées pour la campagne P_{int} pour trois paliers de densité de courant de la courbe de polarisation (1 A/cm², 0.5 A/cm² et 0.008 A/cm²). Ces taux de dégradation sont calculés à partir de l'évolution de la tension cellule moyenne lors d'une caractérisation par rapport à la première caractérisation (nommée caractérisation 1 quelle que soit la campagne considérée).

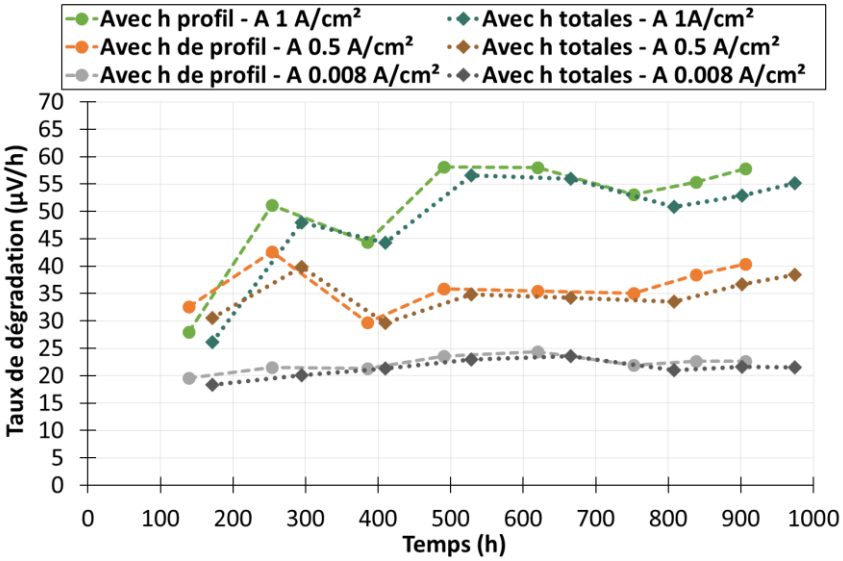


Figure III.41 - Comparaison entre les taux de dégradation calculés à partir des heures de profil et des heures totales réalisées pour la campagne P_{int} pour trois densités de courant de la courbe de polarisation

On constate ainsi que les taux de dégradation évalués à partir des heures de profil sont légèrement supérieurs à ceux évalués à partir des heures totales réalisées. Néanmoins, la tendance d'évolution du taux de dégradation est similaire entre les deux calculs, ce qui signifie que l'exploitation des taux de dégradation peut se faire à partir de l'un ou de l'autre. On choisit pour la suite de n'utiliser que les taux de dégradation calculés à partir des heures de profil pour l'ensemble des campagnes réalisées. Cela est notamment cohérent avec le fait que, dans notre approche d'estimation du vieillissement, les phases annexes telles que les caractérisations et les démarrages/arrêts sont considérées comme peu impactantes (dans un premier temps).

Le taux de dégradation peut être calculé à partir de la première caractérisation (c'est le cas dans le paragraphe précédent), mais peut également être calculé entre deux caractérisations successives. Dans ce dernier cas, la tension cellule moyenne de la caractérisation considérée est comparée par rapport à celle obtenue lors la précédente caractérisation. La figure III.42 montre la comparaison entre les taux de dégradation calculés à partir de la première caractérisation et ceux calculés à partir de la précédente caractérisation pour les caractérisations de la campagne P_{min} pour trois densités de courant de la courbe de polarisation (1 A/cm², 0.5 A/cm² et 0.008 A/cm²).

L'allure d'évolution des taux de dégradation est différente suivant que l'on effectue le calcul du taux de dégradation par rapport à la première caractérisation ou bien par rapport à la caractérisation précédente. En effet, les taux de dégradation évalués entre deux caractérisations successives fluctuent plus en fonction du temps de profil considéré. Une piste d'explication pour ce phénomène pourrait se trouver dans le fait que les intervalles de temps séparant deux caractérisations successives peuvent varier significativement (de 50 h à 200 h à peu près). Sur des intervalles de temps plus courts, les différences entre les tensions cellules mesurées pour une caractérisation donnée et pour la caractérisation précédente peuvent être faibles et se confondent alors avec les incertitudes de mesure. C'est pourquoi, pour l'ensemble des campagnes réalisées, il nous semble plus judicieux pour l'exploitation des taux de dégradation de travailler avec des taux de dégradation calculés par rapport à la première caractérisation.

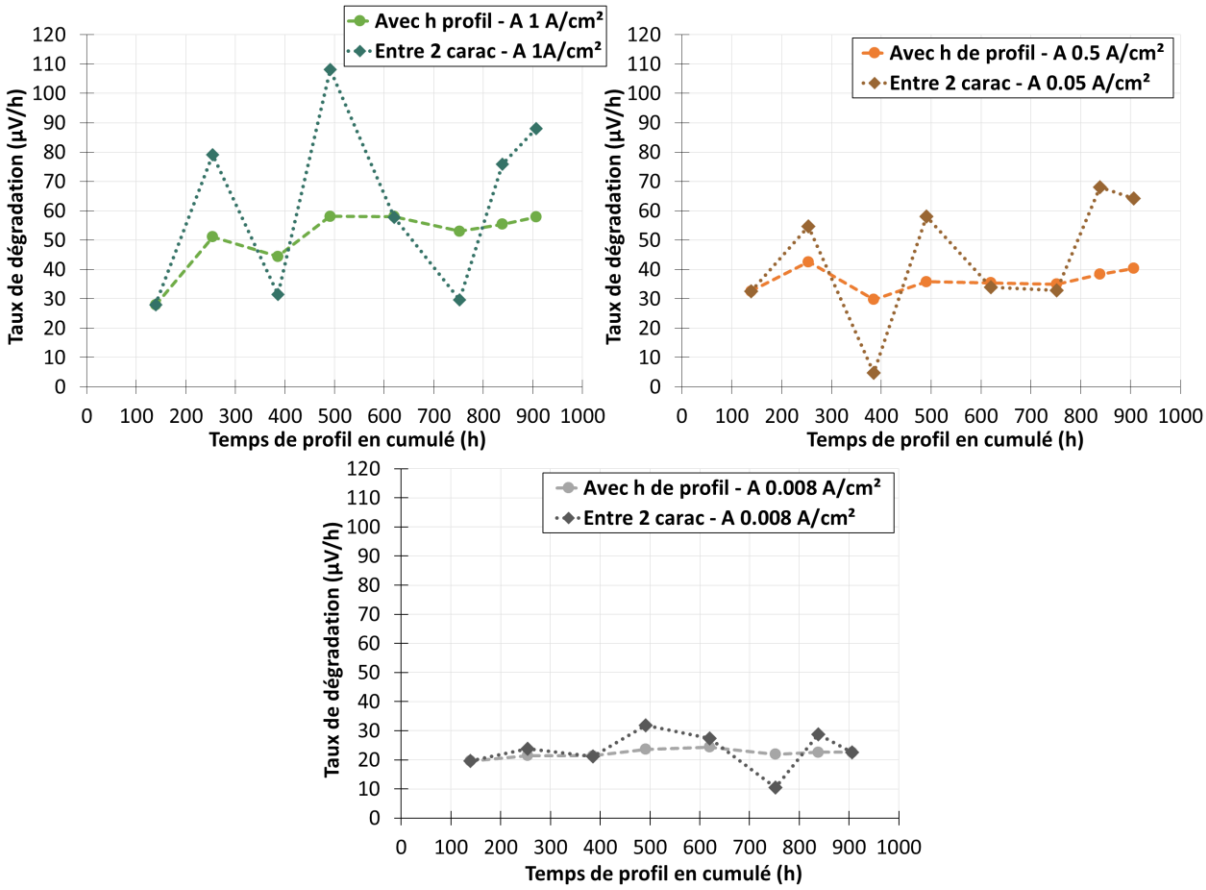


Figure III.42 - Comparaison entre les taux de dégradation calculés à partir de la première caractérisation et ceux calculés à partir de la précédente caractérisation pour les caractérisations de la campagne P_{int} pour trois densités de courant de la courbe de polarisation

En conclusion, dans la suite, on utilise les taux de dégradation par rapport aux heures de profil et toujours par rapport à la première caractérisation de la campagne considérée.

III.5.b.ii. Taux de dégradation évalués pour les différentes campagnes

On cherche ici à calculer le taux de dégradation de la tension cellule moyenne à partir des courbes de polarisation obtenues lors des caractérisations pour les cinq campagnes de vieillissement. Ce taux de dégradation peut donc être calculé pour tous les paliers de la courbe de polarisation et pour différents temps de profil appliqués.

- **Evolution des taux de dégradation en fonction de la densité de courant**

On considère ici les taux de dégradation évalués pour la dernière caractérisation des campagnes, excepté pour la campagne Profil complet où l'on considère les taux de dégradation évalués pour la caractérisation à 874 h afin d'être plus cohérent dans la comparaison par rapport aux autres campagnes. La figure III.43 présente les taux de dégradation obtenus pour les différentes campagnes à environ 900 h de profil en fonction de la densité de courant de la courbe de polarisation considérée.

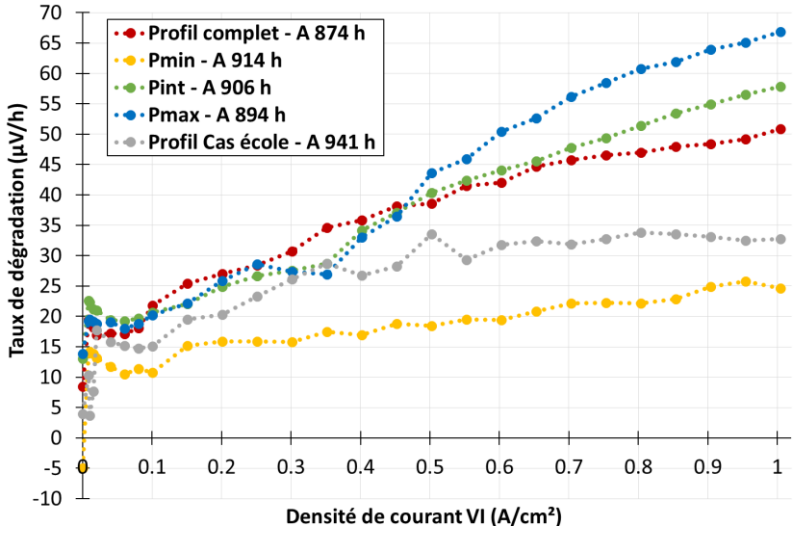


Figure III.43 - Evolution du taux de dégradation en fonction de la densité de courant de la courbe de polarisation pour les différentes campagnes après environ 900 h de profil

On constate que l'allure du taux de dégradation en fonction de la densité de courant est similaire pour l'ensemble des campagnes, même si la valeur du taux de dégradation évaluée après 900 h n'est pas la même suivant les campagnes. Le taux de dégradation augmente de façon quasi linéaire entre 0.1 A/cm² et 1 A/cm². Les points autour de 0.35 A/cm² s'écartent cependant légèrement de cette tendance pour les campagnes P_{int} et P_{max}. Cela s'explique certainement par le fait que l'on passe d'un régime à stœchiométrie fixe/débit variable en dessus de 0.34 A/cm² (60 A) à un régime à stœchiométrie variable/débit fixe en dessous de 0.34 A/cm². Entre 0.008 A/cm² et 0.1 A/cm², le taux de dégradation n'est plus linéaire mais semble augmenter légèrement lorsqu'on se rapproche des très basses densités de courant, ce qui traduit probablement le fait que l'on travaille en forte sur-stœchiométrie dans cette zone. Enfin, le point à l'OCV semble être un point singulier : le taux de dégradation évalué à 0 A/cm² est plus faible que les taux de dégradation évalués pour les autres densités de courant, et est même négatif pour la campagne P_{min}, ce qui traduit une augmentation de la tension cellule moyenne à l'OCV lors de cette campagne.

- **Evolution des taux de dégradation en fonction du temps de profil**

La figure III.44 présente l'évolution du taux de dégradation en fonction de la campagne et du temps de profil considéré pour trois densités de courant de la courbe de polarisation (1 A/cm², 0.5 A/cm² et 0.008 A/cm²).

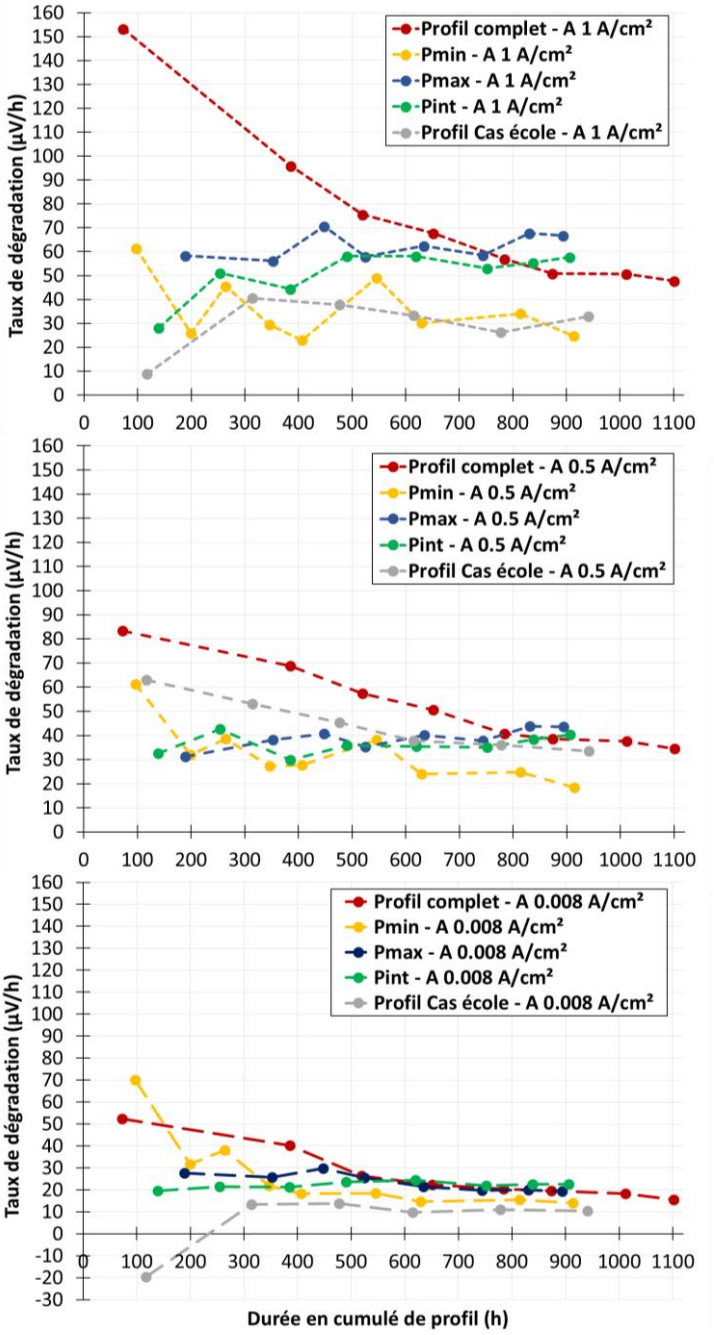


Figure III.44 - Evolution du taux de dégradation de la tension cellule moyenne en fonction de la campagne et du temps de profil considéré - Calcul à partir des VI pour 3 densités de courant : à 1 A/cm², à 0.5 A/cm² et à 0.008 A/cm²

On constate que plus la densité de courant considérée est élevée, plus la disparité entre les taux de dégradation évalués pour les différentes campagnes est importante.

La tendance d'évolution du taux de dégradation est différente suivant le profil appliqué.

A 1 A/cm², le taux de dégradation évalué est beaucoup plus important pour la campagne Profil complet par rapport aux autres campagnes sur les 650 premières heures de profil. Cela n'est plus vrai après 650 h : le taux de dégradation pour la campagne Profil complet tend à devenir inférieur aux taux de dégradation pour les campagnes P_{max} et P_{int}, tout en restant cependant supérieur au taux de dégradation pour la campagne P_{min}. On constate que le comportement du taux de dégradation est

différent pour la campagne Profil « Cas école » : le taux de dégradation augmente sur les 300 premières heures d'essais puis tend à diminuer légérement sur le reste de la campagne. Après environ 300 h d'essais, les taux de dégradation pour la campagne « Cas école » sont proches de ceux évalués pour la campagne P_{min}. Si l'on compare les résultats issus des campagnes P_{min}, P_{int} et P_{max}, on observe que plus le courant imposé (ou la puissance) est élevé, plus la dégradation de la tension est élevée. Cela est vérifié quel que soit le temps de profil considéré, excepté pour les premiers taux de dégradation calculés pour des temps de profil inférieurs ou égaux à 200 h.

Pour le point à 0.5 A/cm², les taux de dégradation évalués pour les campagnes P_{int} et P_{max} sont assez proches et varient peu sur l'ensemble des temps de profil considérés. Les taux de dégradation évalués pour les campagnes Profil complet et « Cas école » sont supérieurs à ceux évalués pour les autres campagnes sur la première partie des campagnes. Le taux de dégradation évalué pour le point à 0.5 A/cm² lors de la campagne P_{min} est plus élevé que les taux évalués pour les campagnes P_{int} et P_{max} pour le premier temps de profil considéré, puis semble se stabiliser autour d'une valeur similaire à celle obtenue pour ces campagnes entre 200 et 550 h. Au-delà de 550 h de profil, le taux de dégradation évalué pour la campagne P_{min} est le plus faible des 4 campagnes.

Les taux de dégradation évalués pour le point à 0.008 A/cm² sont assez proches pour les cinq campagnes et sont plutôt stables dans le temps. Les taux de dégradation obtenus pour les campagnes Profil complet et P_{min} sont légèrement supérieurs à ceux des autres campagnes sur les premières centaines d'heures de profil. Le taux de dégradation le plus faible quel que soit le temps de profil considéré est celui évalué pour le profil « Cas école ». En début de vie, le taux évalué pour cette campagne est négatif ce qui signifie qu'il y a eu une amélioration de la tension cellule moyenne mesurée entre la première et la deuxième caractérisations.

III.5.c. Taux de dégradation évalués à partir des courbes V(t)

Pour l'ensemble des campagnes de vieillissement réalisées, on dispose des courbes V(t) qui donnent l'évolution de la tension cellule en fonction du temps lors du profil (se reporter au paragraphe III.3.c.i).

Il est possible de calculer un taux de dégradation à partir de ces courbes V(t). Pour une campagne donnée, le taux de dégradation de la tension cellule moyenne $T_d(t)$ à un temps t par rapport à un point de référence réalisé à un temps t_{ref} est donné par l'équation (III.3). Les tensions cellules considérées dans le calcul sont celles mesurées sur les courbes V(t).

$$T_d(t) = -\frac{V_{cell}(t) - V_{cell}(t_{ref})}{t - t_{ref}} \quad \text{(III.3)}$$

On distingue trois méthodes qui peuvent être appliquées dans le calcul du taux de dégradation à partir des courbes V(t). Un premier choix est de calculer le taux de dégradation pour une campagne donnée à partir de l'ensemble des points de la courbe V(t). Dans ce cas, on ne distinguera pas les dégradations irréversibles et les dégradations réversibles. Un second choix consiste à n'utiliser que les valeurs de tension cellule moyenne mesurée après une caractérisation complète comprenant une voltammétrie cyclique. Enfin, un dernier choix est d'utiliser les valeurs de tension obtenues après un arrêt quel que soit le type d'arrêt.

Lorsqu'on utilise les données des courbes V(t), on ne peut définir pour les campagnes P_{min}, P_{int} et P_{max} qu'un seul taux de dégradation qui est valable au point de courant testé. La figure III.45 montre les taux de dégradations évalués à partir des courbes V(t) pour ces trois campagnes. Il faut noter que l'abscisse de l'axe est ici la densité de courant de travail, c'est-à-dire la densité de courant imposée lors du profil considéré. On présente également les taux de dégradation obtenus à partir des courbes de polarisation aux densités de courant du profil considéré, c'est-à-dire que l'on donne le taux de dégradation évalué à partir des VI de la campagne P_{min} pour le palier de la VI correspond à P_{min}, le taux de dégradation évalué à partir des VI de la campagne P_{int} pour le palier correspond à P_{int} et le taux de dégradation évalué à partir des VI de la campagne P_{max} pour le palier correspond à P_{max} (cela forme la courbe rouge).

Rermarque : On entend ici par « arrêt » toute interruption du profil testé. Cela comprend les caractérisations avec VC, les courbes de polarisation sans VC et les arrêts maîtrisés ou de sécurité avec ou sans refroidissement du stack. Le point commun entre tous ces arrêts est qu'ils comprennent un changement du point de fonctionnement et un passage à l'OCV.

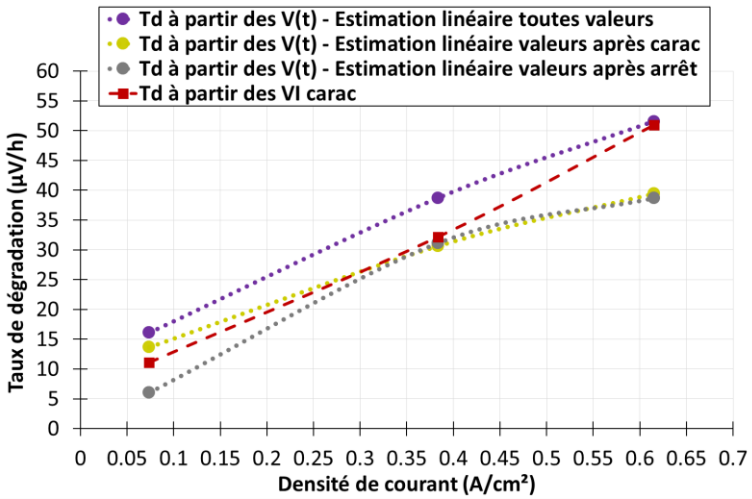


Figure III.45 - Taux de dégradation évalués à partir des courbes V(t) pour les campagnes P_{min}, P_{int} et P_{max} pour les trois méthodes proposées - Taux de dégradation évalués à partir des courbes de polarisation pour les campagnes P_{min}, P_{int} et P_{max} aux densités de courant correspondant respectivement à P_{min}, P_{int} et P_{max}

Tout d'abord, on constate que pour une même campagne, les taux de dégradation estimés à partir des courbes V(t) ne sont pas les mêmes suivant la méthode utilisée. Cela s'explique par le fait que les conditions (notamment la gestion de l'eau au sein du stack et l'état d'oxydation du catalyseur) dans lesquelles se trouve le stack au moment de la mesure de tension ne sont pas identiques. En effet, lorsqu'on considère l'ensemble des données des courbes V(t) dans le calcul du taux de dégradation, on prend en compte les dégradations irréversibles mais également les phénomènes réversibles. Il est donc cohérent que cette méthode aboutisse aux taux de dégradation les plus élevés. Pour les méthodes utilisant les données des courbes V(t) après un arrêt ou après une caractérisation, on considère que l'on a effacé intégralement ou en partie les phénomènes réversibles.

Les taux de dégradation calculés en utilisant les tensions mesurées après tout type d'arrêt ou les taux de dégradation obtenus avec les tensions mesurées après une caractérisation sont assez proches, excepté pour la campagne P_{min}. Pour cette campagne, le taux de dégradation estimé à partir des données après tout type d'arrêt est bien plus faible que celui obtenu à partir des données après

caractérisation. Cette différence pourrait s'expliquer par le fait que les phénomènes réversibles sont bien plus visibles sur le suivi de la tension lors du profil P_{min} par rapport aux profils P_{int} et P_{max}. Les arrêts paraissent donc plus « régénérateurs » de performances pour la campagne P_{min}. De plus, de nombreux arrêts ont été enregistrés dans les premières 500 h de la campagne P_{min}, ce qui n'est pas aussi marqué pour les campagnes P_{int} et P_{max}.

L'inconvénient de l'estimation du taux de dégradation à partir des données après tout type d'arrêt est qu'elle est moins rigoureuse car on compare des valeurs de tension obtenues dans des conditions très différentes : il peut s'agir de tensions mesurées à la reprise de l'essai après un arrêt sans refroidissement du stack, d'un arrêt avec refroidissement du stack et balayage en N_2/N_2 sur une durée plus ou moins longue (d'une trentaine de minutes à 45 h), d'un arrêt pour caractérisation, etc. De plus, le nombre d'arrêts et les caractéristiques de ces arrêts varient d'une campagne à une autre (voir tableau III.5), ce qui peut impacter le calcul du taux de dégradation d'une campagne à une autre.

Etant donné que l'on cherche surtout à faire de la comparaison, la méthode utilisant les tensions des courbes V(t) après caractérisation paraît donc être la plus rigoureuse dans le sens où, quelle que soit la campagne considérée, la mesure de tension est effectuée après une même phase. On s'attend donc à ce que les dégradations réversibles aient été « effacées » de la même façon et dans les mêmes proportions, même si elles n'ont pas été « effacées » en totalité. Cela nous semble en accord avec les travaux de Gazdzic et al. qui font une distinction entre les dégradations réversibles et irréversibles lors d'un essai [Ch.III-37]. Les auteurs proposent en effet d'évaluer les taux de dégradation en utilisant uniquement les points de tension mesurés après une phase de « récupération », car ce sont les points qui permettent d'estimer au mieux les dégradations irréversibles.

Les taux estimés à partir des courbes de polarisation et ceux estimés en utilisant les tensions de la courbe V(t) après caractérisation suivent globalement la même tendance (plutôt linéaire avec un regard approximatif). Les taux estimés à partir des courbes de polarisation sont cependant inférieurs sauf pour la campagne P_{max} où ils sont très proches. Cela est probablement à relier aux phénomènes réversibles (qui semblent un peu moins impactant lors de la campagne P_{max} que lors des campagnes P_{min} et P_{int} si l'on en croit les résultats présentés dans la partie III.4.c.i), mais il est difficile d'en dire plus.

Il est également possible de comparer les taux de dégradation issus des courbes de polarisation et courbe V(t) pour les campagnes Profil complet et « Cas école ». Cependant, la comparaison est moins évidente car plusieurs points de fonctionnement peuvent être suivis sur les profils V(t) lors de ces campagnes.

Intéressons nous par exemple à la campagne Profil complet. La figure III.46 présente les réponses en tension pour deux profils unitaires isolés à 0 et à 1012 h de campagne Profil complet. Pour chacun des profils isolés, on peut calculer la moyenne des tensions cellules mesurées aux différents niveaux de densité de courant testés pendant le profil. Les réponses moyenne en tension pour un niveau suivi j_{suivi} sont notées respectivement $V_{cell,pm}{}^{*}(j_{suivi}, t_0)$ en début de campagne (à t_0) et $V_{cell,pm}{}^{*}(j_{suivi}, t_{pm})$ après un temps t_{pm} de profil de mission. En appliquant l'équation (III.3), on définit un taux de dégradation pour chaque niveau de densité de courant suivi dans le profil de mission. Ces taux de dégradation sont alors issus de la courbe V(t) de la campagne Profil complet et peuvent être comparés aux taux de dégradation issus des courbes de polarisation de cette campagne, comme présenté sur la figure III.47.

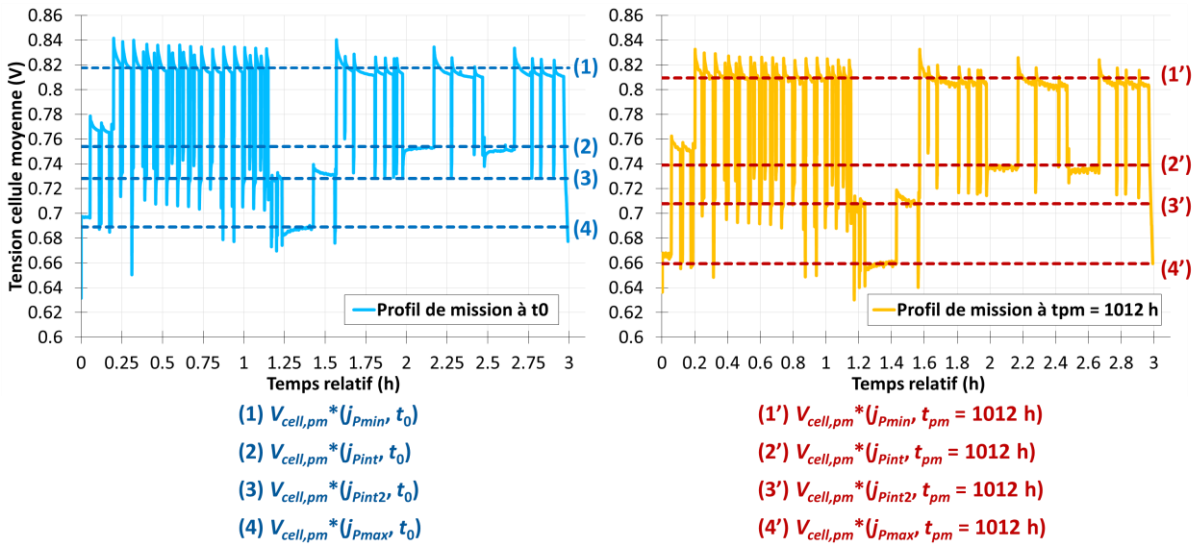


Figure III.46 - Comparaison des profils V(t) correspondant à un profil de mission unitaire et obtenus pour 0 et 1012 h de profil lors de la campagne Profil complet

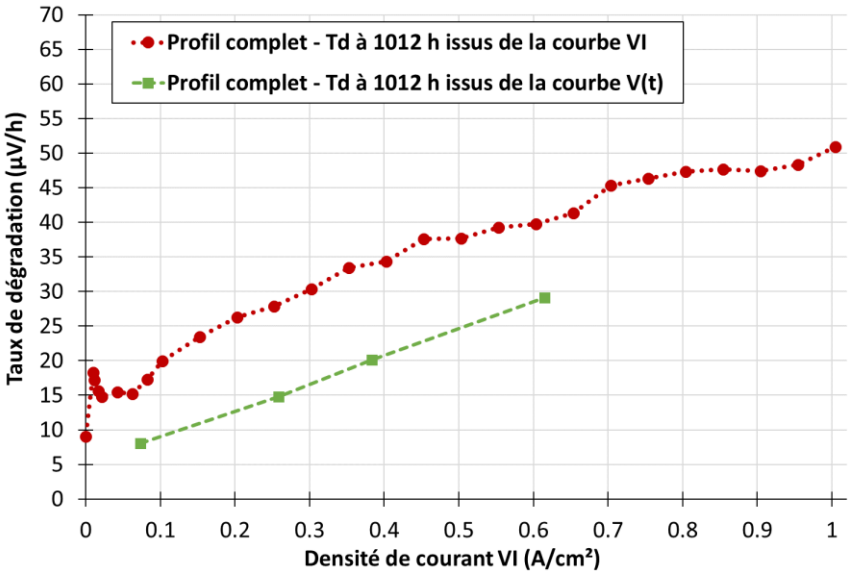


Figure III.47 - Comparaison des taux de dégradation issus des courbes de polarisation et des courbes V(t) en fonction de la densité de courant suivie

On constate que le taux de dégradation issu de la courbe V(t) présente une tendance d'évolution linéaire en fonction de la densité de courant imposée. Le taux de dégradation issu des courbes de polarisation semble arborer une tendance d'évolution quasi-linéaire en fonction de la densité de courant, bien qu'en dessous de 0.1 A/cm², cette tendance semble différente (certainement à cause des fortes sur-stœchiométries alors imposées). On peut voir que les taux de dégradation obtenus à partir des courbes de polarisation ne concordent pas avec ceux obtenus à partir de la courbe V(t). Contrairement à l'analyse des trois campagnes à puissance constante, cette fois-ci les taux estimés à partir des courbes V(t) sont inférieurs à ceux estimés à partir des courbes de polarisation. Cela rejoint encore une fois la problématique de séparation des dégradations irréversibles et réversibles. On peut noter cependant que la pente des droites formées par les valeurs des taux de dégradation estimés est assez proche entre les deux méthodes d'estimation du taux de dégradation

(en considérant pour les données issues des courbes de polarisation la droite formée par les valeurs entre 0.06 et 1 A/cm²).

La comparaison entre les taux de dégradation issus des courbes de polarisation et ceux issus de la courbe V(t) est présentée dans l'annexe III.3 pour le profil « Cas école ».

III.6. Conclusion générale du chapitre

A l'issue de ce chapitre, **une méthodologie d'estimation du vieillissement d'une pile à combustible soumise à un profil de mission a été proposée. Cette méthodologie est basée sur le principe de superposition stipulant que la dégradation du composant due à une somme de sollicitations peut être donnée par la somme des dégradations dues à chaque sollicitation considérée individuellement**. On a choisi de **décomposer un profil de mission donné en différentes sous-missions : des sous-missions quasi-statiques liées aux niveaux de courant composant le profil ou des sous-missions dynamiques liées aux phases transitoires entre deux niveaux de courant et aux phases de démarrage/arrêt**. La dégradation due à chaque sollicitation (profil de mission ou sous-mission) est déterminée dans une campagne de vieillissement dédiée. L'idée est alors de recombiner les résultats des campagnes de sous-missions pour voir si l'on peut estimer la dégradation due au profil de mission défini.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, deux profils de mission ont été étudiés. On a fait l'hypothèse que les sous-missions dynamiques ont un impact limité sur la dégradation dans notre cas d'étude. Seules les sous-missions quasi-statiques, liées à des niveaux de courant présents dans les profils de mission, ont été considérées dans l'approche. Au total, cinq campagnes de vieillissement ont été réalisées : il s'agit des campagnes Profil complet, « Cas école », P_{min}, P_{int} et P_{max}. **Les différentes caractérisations effectuées lors des campagnes ont permis d'évaluer et de suivre la dégradation de la tension cellule moyenne au cours du temps mais également l'évolution d'autres paramètres (résistance ohmique, surface active, etc.), ce qui a permis de valider la cohérence des résultats expérimentaux obtenus lors de chaque campagne**.

Un travail a également été réalisé dans le but de définir différentes méthodes de calcul du taux de dégradation, suivant notamment que l'on utilise les données issues des courbes de polarisation ou bien des courbes V(t). On ne peut pas affirmer clairement qu'il y a une méthode d'estimation plus juste que les autres. Certaines méthodes peuvent paraître plus rigoureuses dans le sens où, étant donné que l'on cherche à effectuer des comparaisons de taux de dégradation, l'idéal est de se placer dans des conditions (gestion de l'eau au sein du stack, état d'oxydation du catalyseur) les plus proches possibles de façon notamment à minimiser l'impact des dégradations réversibles.

En conclusion, les résultats des campagnes expérimentales nous permettent d'affirmer que le taux de dégradation de la tension cellule moyenne dépend de plusieurs paramètres :

- de la sollicitation appliquée : dans notre cas, Profil complet, « Cas école », P_{min}, P_{int} ou P_{max}
- du type de données que l'on utilise pour le calcul : la dégradation de la tension peut être suivie sur les courbes de polarisation ou sur les profils V(t)
- du point de densité de courant suivi noté j_{suivi} : en effet, si l'on suit l'évolution d'une courbe de polarisation au cours du temps, on remarque que la dégradation de la tension n'est pas la même suivant la densité de courant suivie.
- du temps de profil appliqué considéré noté t_{profil}.

Ainsi, le taux de dégradation de la tension cellule moyenne est déterminé en fonction de ces différents paramètres et sera noté dans le chapitre suivant : $\tau_{sollicitation}(j_{suivi}, t_{profil})$ pour un taux de dégradation calculé à partir d'une courbe de polarisation et $\tau_{sollicitation}{}^{*}(j_{suivi}, t_{profil})$ pour un taux de dégradation calculé à partir d'une courbe V(t).

CHAPITRE IV: APPLICATION DE LA METHODOLOGIE D'ESTIMATION DU VIEILLISSEMENT AUX CAMPAGNES DE VIEILLISSEMENT REALISEES SUR DES PILES A COMBUSTIBLE PEM BASSES TEMPERATURES

Dans ce chapitre, l'idée est de voir si l'on peut estimer concrètement le vieillissement dû à l'application du profil de mission étudié en appliquant le principe de superposition tel que présenté dans le chapitre III. Différentes variantes dans l'application du principe de superposition seront testées et discutées. L'objectif reste cependant toujours le même : arriver à estimer la dégradation de la tension cellule moyenne observée et quantifiée lors de la campagne Profil complet. Le chapitre présentera également une application de la méthodologie proposée à un deuxième profil de mission afin de voir si l'approche proposée est générique.

IV.1. Principe de superposition appliqué à l'estimation du vieillissement

IV.1.a. Approche générale d'application du principe de superposition

Comme introduit dans le chapitre III et rappelé dans l'équation (IV.1), appliquer le principe de superposition à l'estimation du vieillissement revient à considérer qu'une estimation de la dégradation de la tension cellule moyenne $\Delta V_{pm,PS}$ due à l'application du profil de mission est donnée par la somme des dégradations ΔV_{ssm} de la tension cellule moyenne évaluée pour chacune des sous-missions définies. La dégradation de la tension cellule s'exprime à travers une chute de tension par rapport à un état de référence. Dans notre cas, l'état de référence correspond toujours au début de vie (au t_0 du profil imposé) de la pile à combustible étudiée.

$$\Delta V_{pm,PS} = \sum_{i=1\ldots n_{ssm}} \Delta V_{ssm,i} \qquad \text{(IV.1)}$$

Remarque : l'indice PS signifie qu'il s'agit d'une estimation à l'aide du principe de superposition, l'indice pm signifie que la sollicitation considérée est le profil de mission.

Au vu des sous-missions définies dans le chapitre III par rapport au profil de mission étudié, l'équation (IV.1) devient l'équation (IV.2) dans laquelle interviennent les chutes de tensions liées aux phases en quasi-statique, c'est-à-dire aux niveaux de courant I_{Pmax}, I_{Pint}, I_{Pint2} et I_{Pmin}, mais également la chute de tension $\Delta V_{transitoires}$ liée aux transitoires de courant et à la chute de tension $\Delta V_{start/stop}$ liée aux phases de démarrage/arrêt.

$$\Delta V_{pm,PS} = \Delta V_{IPmax} + \Delta V_{IPint} + \Delta V_{IPint2} + \Delta V_{IPmin} + \Delta V_{transitoires} + \Delta V_{start/stop} \qquad \text{(IV.2)}$$

De façon générale, comme stipulé dans l'équation (IV.3), pour une sous-mission quasi-statique liée à un niveau de courant I_k donné, la chute de tension cellule moyenne ΔV_{Ik} attribuée à cette sous-mission sera donnée par le produit d'un taux de dégradation τ_{Ik} et du temps cumulé $t_{cumul,Ik}$ passé au niveau de courant correspondant pendant le temps de profil de mission considéré noté t_{pm}.

$$\Delta V_{Ik}(j_{suivi}, t_{pm}) = \tau_{Ik}(j_{suivi}, t_{pm}) \times t_{cumul,Ik}(t_{pm}) \quad \text{(IV.3)}$$

De la même façon, comme stipulé dans l'équation (IV.4), pour une sous-mission dynamique liée à un motif donné, la chute de tension ΔV_{motif} au point de densité de courant suivi j_{suivi} attribuée à cette sous-mission sera donnée par le produit d'un taux de dégradation τ_{motif} et du nombre $n_{cumul,motif}$ de motifs cumulés pendant le temps de profil de mission considéré t_{pm}.

$$\Delta V_{motif}(j_{suivi}, t_{pm}) = \tau_{motif}(j_{suivi}, t_{pm}) \times n_{cumul,motif}(t_{pm}) \quad \text{(IV.4)}$$

Dans notre cas, les motifs dynamiques sont les transitoires de courant ou les phases de démarrage/arrêt. **Dans la première étape que représentent ces travaux de thèse, l'impact des phases dynamiques n'a pu être évalué dans des campagnes dédiées**. **On choisit alors de ne pas prendre en compte cet impact dans l'estimation du vieillissement dû au profil de mission en considérant qu'il est négligeable, ce qui peut dans notre cas particulier se justifier**. Les phases de démarrage/arrêt ne sont pas prises en compte dans l'approche, ce qui a été jugé à première vue acceptable d'après les caractéristiques de nos essais. En effet, les phases de démarrage/arrêt sont évitées autant que possible lors des différentes campagnes. De plus, elles sont définies en essayant de limiter au maximum les risques de dégradation. On pourra se référer à la partie III.3.a.ii. du chapitre III pour plus de détails. Les phases transitoires liées aux changements de point de fonctionnement ne sont également pas prises en compte ici. Cela peut être justifiable en considérant les caractéristiques de ces phases. Premièrement, l'application étant liée à une fonction non-propulsive, les contraintes dynamiques sont assez restreintes, ce qui signifie que le temps de réponse du système pile à combustible face aux transitoires n'est pas un élément clef pour assurer la mission. Des essais préliminaires ont été réalisés sur un stack composé de l'AME n°3 afin de déterminer son comportement face aux rampes de courant positives (car ce sont *a priori* les rampes les plus dégradantes). A l'aide des résultats de ces essais préliminaires, la vitesse des rampes de courant imposées lors des campagnes de vieillissement est donc volontairement limitée de façon à éviter toute chute des débits ou chute des pressions lors des transitoires, et donc toute de chute de tension ponctuelle. On peut alors penser que tout phénomène d'appauvrissement en réactifs lié aux transitoires est évité, ou du moins limité. De plus, pour rappel, en dessous de 0.34 A/cm², on travaille en forte sur-stœchiométrie. Or, la rampe d'amplitude la plus élevée (hors phases de caractérisation) est celle entre P_{min} et P_{max} soit entre 0.07 A/cm² et 0.6 A/cm² : une partie de cette rampe est réalisée alors que l'on travaille en forte sur-stœchiométrie, ce qui est encore une fois une caractéristique limitant le risque d'appauvrissement en réactifs.

Ainsi, **seules les contributions des sous-missions quasi-statiques seront déterminées et prises en compte dans l'application du principe de superposition**, ce qui se traduit par l'équation (IV.5).

$$\Delta \boldsymbol{V_{pm,PS}} = \Delta \boldsymbol{V_{IPmax}} + \Delta \boldsymbol{V_{IPint}} + \Delta \boldsymbol{V_{IPint2}} + \Delta \boldsymbol{V_{IPmin}} \quad \text{(IV.5)}$$

Les premières applications du principe de superposition en ne considérant que l'influence des motifs quasi-statiques devraient nous donner des indications concernant la validité de l'hypothèse selon laquelle les motifs dynamiques sont peu dégradants. En effet, si ces applications conduisent à une estimation réellement erronée de la dégradation, il faudra remette en cause cette hypothèse.

IV.1.b. Détermination du temps cumulé pour chacun des niveaux de courant

Quelle que soit la méthode utilisée pour appliquer le principe de superposition, il est nécessaire de déterminer le temps cumulé passé à chacun des niveaux de courant lorsqu'on joue le profil de mission pendant une durée donnée. Concrètement, le calcul des temps passés en cumulé à chacun des niveaux est réalisé à partir du profil de mission en courant en fonction du temps.

Lorsqu'on cherche à prédire le vieillissement, on se dit que l'on va faire cycler le profil de mission pendant un certain nombre d'heures, c'est-à-dire que l'on va répéter le profil un certain nombre de fois. Pour calculer le temps passé en cumulé à un des niveaux du profil de mission, il faut généralement multiplier le temps passé en cumulé à ce niveau lors du profil (unitaire) par le nombre de répétitions du profil nécessaires pour réaliser le nombre voulu d'heures d'essais.

Dans le cadre de cette thèse, deux profils de mission (Profil complet et « Cas école ») ont fait l'objet de campagnes de vieillissement dédiées. Dans nos travaux, les durées passées en cumulé à chaque niveau sont donc calculées en se basant sur les heures de profil de mission réellement réalisées lors de la campagne correspondante. Cela peut donner des valeurs de temps cumulés légèrement différentes de ce l'on obtient lorsqu'on multiplie le nombre de répétitions du profil de mission par les temps cumulés calculés à partir d'un profil unitaire. En effet, quelques profils de mission ont été interrompus et n'ont pas été joués entièrement à cause d'incidents tels que des arrêts de sécurité. Néanmoins, dans les faits, les deux méthodes de calcul donnent des résultats très proches.

Une hypothèse adoptée dans ces travaux est que les phases transitoires ne sont pas prises en compte dans le vieillissement. Par exemple, dans le profil de mission complet étudié présenté dans le chapitre III, environ 25 % du temps correspond aux changements de niveaux de courant. Afin de ne pas complètement exclure cette donnée, **on intègrera le temps attribué aux changements de courant dans le calcul des temps cumulé aux différents niveaux** : **chacun des points correspondant à une rampe de courant sera attribué au niveau de courant le plus proche.**

Le calcul du temps cumulé pour chacun des niveaux est réalisé de la même manière dans tous les cas d'application qui peuvent se présenter et ne dépend que du temps de profil de mission considéré. L'annexe IV.1 présente les temps cumulés (déterminés en fin de campagne) pour les campagnes Profil complet et « Cas école ».

IV.2. Application du principe de superposition à partir des courbes de polarisation

Dans cette partie, l'application du principe de superposition, seules les données issues des courbes de polarisation issues des différentes campagnes seront exploitées.

Pour plus de lisibilité, par la suite, on notera simplement la chute de tension déterminée à l'aide des données des courbes de polarisation pour une sollicitation donnée $\Delta V_{sollicitation}(j_{suivi}, t_{profil})$ lorsqu'on suit la dégradation au point j_{suivi} après un temps de profil donné (lié à la sollicitation considérée). De la même façon, le taux de dégradation correspondant sera noté $\tau_{sollicitation}(j_{suivi}, t_{profil})$.

IV.2.a. Explications de la méthodologie à partir d'un cas simplifié

Afin de simplifier l'explication de la méthodologie, on choisit dans cette partie de raisonner sur un profil de mission simplifié, présenté de façon schématique sur la figure IV.1. Ce profil de mission est composé de deux niveaux de courants I_{P1} et I_{P2} auxquels on séjourne respectivement pendant un temps t_{IP1} et t_{IP2} durant le profil de mission. On suppose que l'on teste ce profil de mission dans une campagne de vieillissement dédiée : cette campagne consiste à répéter le profil de mission pendant un temps t_{pm} donné. On dispose d'une courbe de polarisation réalisée en début de campagne à t_0 et d'une courbe de polarisation réalisée à la fin de la campagne après un temps t_{pm}.

Le but que l'on cherche à atteindre est d'arriver à estimer la chute de tension $\Delta V_{pm}(j_{suivi},t_{pm})$ pour chaque densité de courant j_{suivi} (correspondant à un palier de la courbe de polarisation) après avoir appliqué le profil de mission pendant un temps t_{pm}. Cette chute de tension, calculée ici à partir des courbes de polarisation, est illustrée sur la figure IV.2.

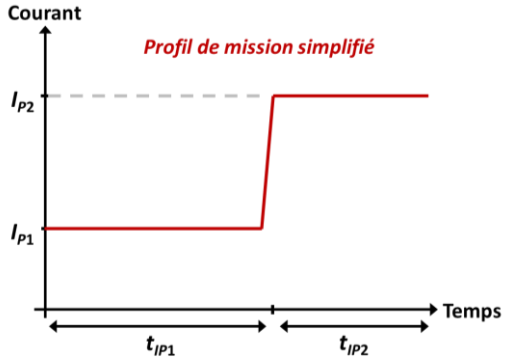


Figure IV.1 - Profil de mission simplifié

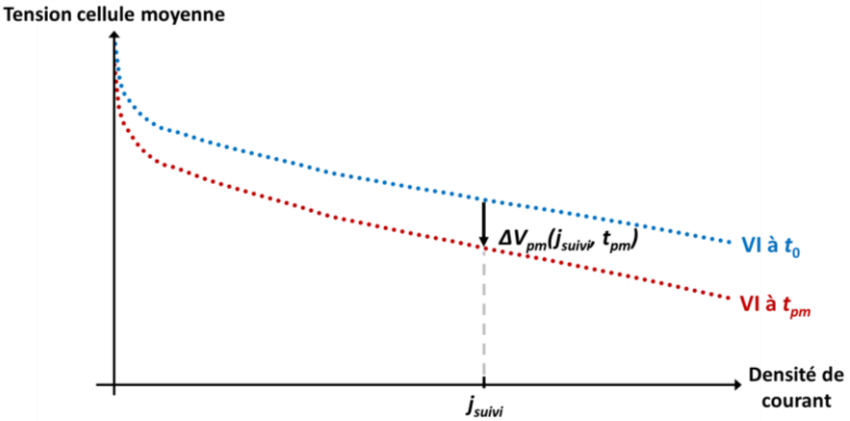


Figure IV.2 - Courbes de polarisation expérimentales de début de vie et obtenue après une durée t_{pm} de profil de mission

On suppose que l'on a réalisé trois campagnes de vieillissement : une campagne pour le profil de mission, une campagne pour le niveau de courant I_{P1} et une campagne pour le niveau de courant I_{P2}.

Dans ce cas simplifié, la chute de tension $\Delta V_{pm,PS}(j_{suivi},t_{pm})$ estimée au point j_{suivi} à l'aide du principe de superposition est donnée par la somme des contributions attribuées à chacun des niveaux de courant constituant le profil de mission, c'est-à-dire I_{P1} et I_{P2}. Par contribution, on entend ici contribution à la dégradation de la tension du point j_{suivi} pendant le temps de profil de mission t_{pm}. La contribution d'un niveau de courant est donnée par le produit d'un taux de dégradation par le temps cumulé passé à ce niveau de courant pendant le temps t_{pm} de profil de mission.

La question qui se pose ici est de savoir quel taux de dégradation utiliser pour l'estimation de la dégradation due à un niveau de courant. Dans ces travaux, on propose de considérer trois cas différents suivant les taux de dégradation utilisés dans les calculs.

- 1er cas : on considère un taux de dégradation moyen pour chacun des niveaux de courant. Pour un niveau donné, le taux de dégradation moyen est calculé en faisant une moyenne de l'ensemble des taux évalués dans la campagne liée au niveau considéré. On détermine ainsi un taux de dégradation $\tau_{IP1,moy}$ pour le niveau I_{P1} et un taux de dégradation moyen $\tau_{IP2,moy}$ pour le niveau I_{P2}.
- 2ème cas : le taux de dégradation pour le niveau considéré est celui évalué dans la campagne correspondante au temps de profil correspondant à t_{pm}. Par exemple, supposons que l'on considère un temps de profil de mission t_{pm} égal à 1000 h, on considèrera alors comme taux de dégradation attribué au niveau I_{P1} le taux évalué lors de la campagne I_{P1} à 1000 h, et il sera de même pour le niveau I_{P2}.
- 3ème cas : on considère pour chaque niveau le taux de dégradation évalué dans la campagne correspondante au temps correspondant au temps passé en cumulé à ce niveau de courant si l'on joue le profil de mission pendant un temps t_{pm}. Par exemple, supposons que pour un temps de profil de mission t_{pm}, le temps passé en cumulé au niveau I_{P1} soit égal à 700 h. On choisira alors comme taux de dégradation attribué au niveau I_{P1} le taux de dégradation évalué lors de la campagne I_{P1} à 700 h.

Si des courbes de polarisation sont réalisées régulièrement dans l'ensemble des campagnes de vieillissement, il n'est pas certain que l'on dispose à chaque fois d'une courbe de polarisation obtenue au temps de profil considéré. **Pour une campagne donnée, si jamais on souhaite déterminer un taux de dégradation pour un temps de profil ne correspondant à aucune caractérisation réalisée, on effectue une interpolation linéaire entres les valeurs des taux de dégradation évalués expérimentalement pour les deux caractérisations encadrant (dans le temps) ce temps de profil**. Une explication plus détaillée concernant cette estimation par interpolation est donnée dans l'annexe IV.2.

Le calcul de la chute de tension estimée $\Delta V_{pm,PS}(j_{suivi},t_{pm})$ est donné pour les cas 1, 2 et 3 respectivement par les équations (IV.6), (IV.7) et (IV.8).

$$\Delta V_{pm,PS}(j_{suivi},t_{pm}) = \tau_{IP1,moy}(j_{suivi}) \times t_{cumul,IP1}(t_{pm}) + \tau_{IP2,moy}(j_{suivi}) \times t_{cumul,IP2}(t_{pm}) \quad \text{(IV.6)}$$

$$\Delta V_{pm,PS}(j_{suivi},t_{pm}) = \tau_{IP1}(j_{suivi},t_{pm}) \times t_{cumul,IP1}(t_{pm}) + \tau_{IP2}(j_{suivi},t_{pm}) \times t_{cumul,IP2}(t_{pm}) \quad \text{(IV.7)}$$

$$\Delta V_{pm,PS}(j_{suivi},t_{pm}) = \tau_{IP1}\left(j_{suivi},t_{cumul,IP1}(t_{pm})\right) \times t_{cumul,IP1}(t_{pm}) + \tau_{IP2}\left(j_{suivi},t_{cumul,IP2}(t_{pm})\right) \times t_{cumul,IP2}(t_{pm}) \quad \text{(IV.8)}$$

Comme indiqué dans l'équation (IV.9), pour chaque densité de courant j_{suivi} de la courbe de polarisation, la tension cellule moyenne estimée est obtenue en soustrayant la chute de tension estimée à l'aide du principe de superposition à la tension cellule moyenne expérimentale obtenue lors de la première caractérisation au temps t_0.

$$V_{cell,est}(j_{suivi},t_{pm}) = V_{cell,exp}(j_{suivi},t_0) - \Delta V_{pm,PS}(j_{suivi},t_{pm}) \quad \text{(IV.9)}$$

Pour chaque estimation de la dégradation obtenue à l'aide du principe de superposition, il est possible de calculer deux types d'erreur afin de connaître la précision de l'estimation.

- **La première erreur ε_{Vcell} est calculée en comparant la tension cellule moyenne estimée avec la tension cellule expérimentale**, selon l'équation (IV.10).

$$\varepsilon_{Vcell}(j_{suivi}, t_{pm}) = \frac{V_{cell,est}(j_{suivi},t_{pm}) - V_{cell,exp}(j_{suivi},t_{pm})}{V_{cell,exp}(j_{suivi},t_{pm})} \quad \text{(IV.10)}$$

- **La deuxième erreur $\varepsilon_{\Delta Vcell}$ est calculée en comparant cette fois la chute de tension estimée avec la chute de tension expérimentale**, selon l'équation (IV.11).

$$\varepsilon_{\Delta Vcell}(j_{suivi}, t_{pm}) = \frac{\Delta V_{pm,PS}(j_{suivi},t_{pm}) - \Delta V_{pm,exp}(j_{suivi},t_{pm})}{\Delta V_{pm,exp}(j_{suivi},t_{pm})} \quad \text{(IV.11)}$$

L'intérêt de calculer ces deux types d'erreur est d'avoir une idée plus concrète de la précision des estimations obtenues. En effet, si l'on se contente de regarder l'erreur calculée à partir des tensions cellules moyennes, on peut se retrouver, comme la dégradation de la tension cellule moyenne est plutôt faible, avec des valeurs d'erreurs minimes alors que l'on pourra juger l'estimation obtenue non satisfaisante. **L'erreur calculée à partir des chutes de tension pourra donc être plus pertinente, mais sera nécessairement plus élevée que celle calculée à partir des tensions cellules moyennes**.

IV.2.b. Estimation du vieillissement après 1101 h de profil de mission

Dans un premier temps, l'objectif que l'on se fixe est de voir s'il est possible d'obtenir une estimation satisfaisante du vieillissement à la fin de la campagne de profil de mission Profil complet. Cela signifie que le temps de profil de mission t_{pm} considéré vaut 1101 h.

Les courbes de polarisation réalisées lors des campagnes de vieillissement sont composées de 27 paliers, c'est-à-dire de 27 mesures de la tension cellule moyenne. Un taux de dégradation peut donc être défini pour chacun de ces 27 paliers. Le terme j_{suivi} fait référence à la densité de courant de la courbe de polarisation pour laquelle on souhaite estimer la dégradation de la tension.

Dans cette partie, on applique le principe de superposition de la même façon que ce qui est présenté pour le cas simplifié dans la partie précédente, en considérant trois cas différents pour le calcul des taux de dégradation impliqués dans l'estimation de la contribution de chaque sous-mission.

IV.2.b.i. Cas 1 : Taux de dégradation moyens

Un premier cas d'application du principe de superposition est de considérer pour chacune des sous-missions quasi-statiques un taux de dégradation moyen $\tau_{Ik,moy}$ indépendant du temps de profil considéré. Ce taux de dégradation moyen est donnée par l'équation (IV.12).

$$\tau_{Ik,moy}(j_{suivi}) = \frac{1}{n_{carac,Ik}} \sum_{i=1\ldots n_{carac,Ik}} \tau_{Ik}(j_{suivi}, t_{carac\ n°i}) \quad \text{(IV.12)}$$

Avec $n_{carac,Ik}$ le nombre de caractérisations réalisées pour la campagne correspondant au niveau I_k et $t_{carac\ n°i}$ le temps correspondant à la caractérisation numéro *i*.

La figure IV.3 présente une comparaison entre l'ensemble des taux de dégradation évalués et le taux de dégradation moyen correspondant pour chacune des sous-missions pour le palier de la courbe de polarisation à j_{suivi} = 1 A/cm².

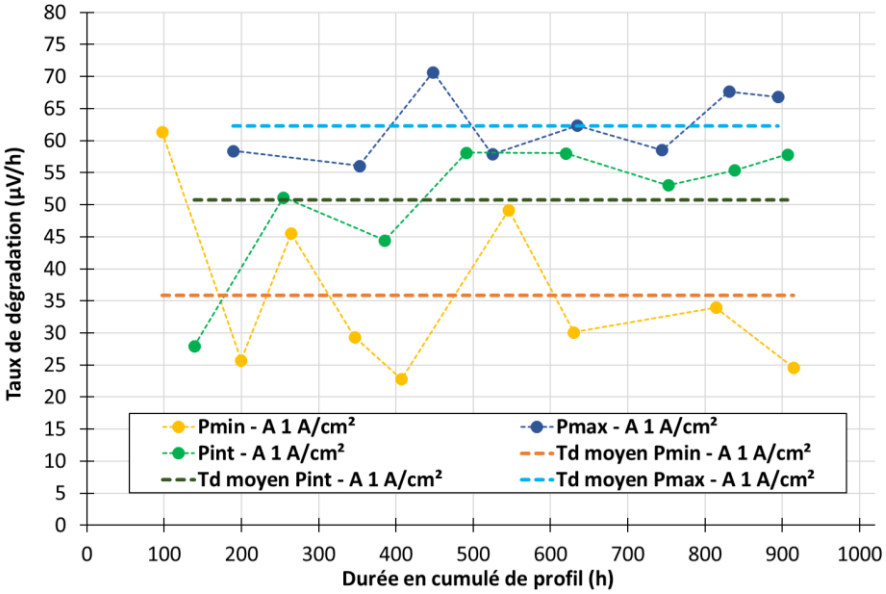


Figure IV.3 - Taux de dégradation évalués à partir des courbes de polarisation des trois campagnes liées aux sous-missions et taux de dégradation moyens correspondants (cas 1) pour le point à 1 A/cm²

L'équation (IV.13) présente le calcul de la dégradation estimée à l'aide du principe de superposition dans le cas où l'on utilise les taux de dégradation moyens notés $\tau_{moy,Ik}$.

$$\Delta V_{pm,PS}(j_{suivi}, t_{pm}) = 10^{-6} \times [\tau_{moy,IPmin}(j_{suivi}) \times t_{cumul,IPmin}(t_{pm}) + \tau_{moy,IPint2}(j_{suivi}) \times t_{cumul,IPint2}(t_{pm}) + \tau_{moy,IPint}(j_{suivi}) \times t_{cumul,IPint}(t_{pm}) + \tau_{moy,Pmax}(j_{suivi}) \times t_{cumul,IPmax}(t_{pm})] \quad \text{(IV.13)}$$

Le but est d'arriver à estimer la courbe de polarisation obtenue expérimentalement lors de la campagne Profil complet à t_{pm} = 1101 h. Pour cela, **les chutes de tension estimées à l'aide du principe de superposition sont retranchées à la courbe de polarisation obtenue expérimentalement en début de vie (à t_0) lors de la campagne Profil complet**, en utilisant l'équation (IV.9).

Dans le cadre de cette thèse, la sous-mission liée au courant I_{Pint2} n'a pas été réalisée, et on ne peut donc pas déterminer expérimentalement des taux de dégradation pour cette sollicitation. Afin d'obtenir une estimation de ces taux, on utilise le fait que le courant I_{Pint2} est compris entre les courants I_{Pmin} et I_{Pint}. **On choisit donc de considérer que l'on peut estimer le taux de dégradation dû au courant I_{Pint2} en faisant une interpolation linéaire entre les taux évalués pour les courants I_{Pmin} et I_{Pint}.** Ce choix est illustré sur la figure IV.4 pour trois points de la courbe de polarisation. L'estimation par interpolation est réalisée pour l'ensemble des paliers de courant de la courbe de polarisation.

Remarque : **il est important de bien distinguer le courant lié à la sollicitation (appelé I_k de façon générale) et la densité de courant liée au point suivi pour l'évaluation du vieillissement (appelée j_{suivi}). Le courant lié à la sollicitation correspond à un des courants que l'on retrouve dans le profil de mission, c'est-à-dire au courant lié à une sous-mission quasi-statique soit I_{Pmin}, I_{Pint2}, I_{Pint} ou I_{Pmax}. Dans le cas des courbes de polarisation, la densité de courant liée au point suivi correspond au palier de la courbe de polarisation pour lequel on calcule le taux de dégradation.**

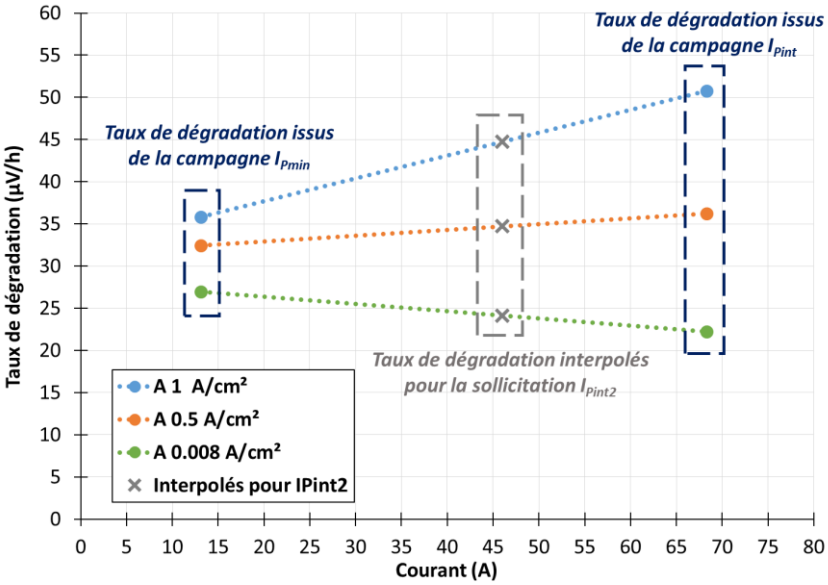


Figure IV.4 - Evaluation des taux de dégradation moyens pour la sous-mission I_{Pint2} à partir des taux de dégradation moyens issus des campagnes I_{Pmin} et I_{Pint}

La figure IV.5 présente la comparaison des courbes de polarisation expérimentale et estimée à l'aide du principe de superposition pour 1101 h de profil de mission ainsi que les erreurs associées dans le cas 1 dans lequel on utilise des taux de dégradation moyens.

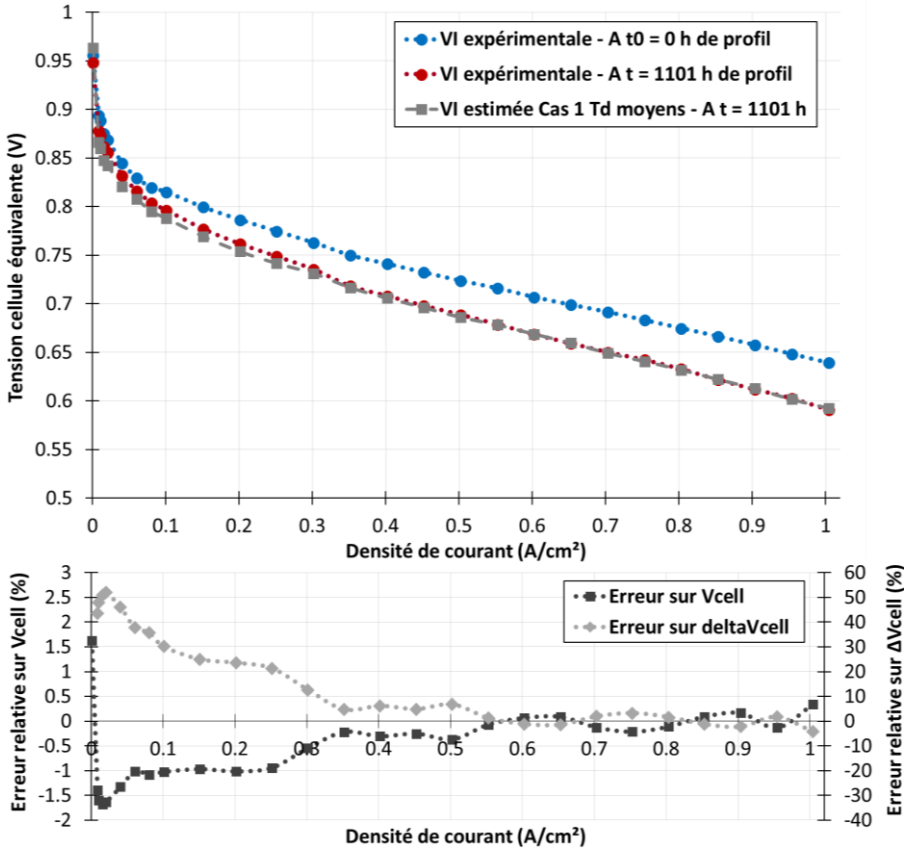


Figure IV.5 - Comparaison des courbes de polarisation expérimentale et estimée à l'aide du PS pour 1101 h de profil de mission et erreurs associées - Cas 1 : Taux de dégradation moyens

On constate que l'application du principe de superposition en utilisant les taux de dégradation moyens donne une estimation plutôt précise de la courbe de polarisation à 1101 h. L'erreur est particulièrement faible aux densités de courant supérieures à 0.3 A/cm² quelle que soit la méthode de calcul de l'erreur. L'erreur est plus importante pour les densités de courant inférieures à 0.3 A/cm², pour lesquelles on a plus de difficultés à estimer la dégradation. Les écarts entre les chutes de tension expérimentales et estimées sont élevés aux basses densités de courant, même si cela n'amène pas « visuellement » d'écarts importants entre les courbes expérimentale et estimée du fait que la dégradation a été moins importante pour ces densités de courant. Il est intéressant de rappeler que la densité de courant de 0.34 A/cm² constitue la frontière entre un fonctionnement à débits constants (pour j < 0.34 A/cm²) et un fonctionnement à stœchiométrie constante (pour j > 0.34 A/cm²)[s]. Il semblerait que l'approche ait du mal à reproduire l'inflexion de la courbe à cette frontière.

IV.2.b.ii. Cas 2 : Taux de dégradation au temps de profil de mission

On souhaite ici appliquer le principe de superposition en utilisant des taux de dégradation évalués cette fois pour chaque sous-mission au temps correspondant t_{pm} = 1101 h de profil de mission. Une difficulté qui se pose ici est qu'aucune campagne de sous-mission n'a duré 1101 h. Néamoins, on a pu constater dans le paragraphe III.5.b. du chapitre III que les taux de dégradation évalués pour les dernières caractérisations sont proches. Il est donc possible de considérer pour chaque sous-mission le taux de dégradation évalué lors de la campagne correspondante pour la dernière caractérisation, comme montré sur la figure IV.6.

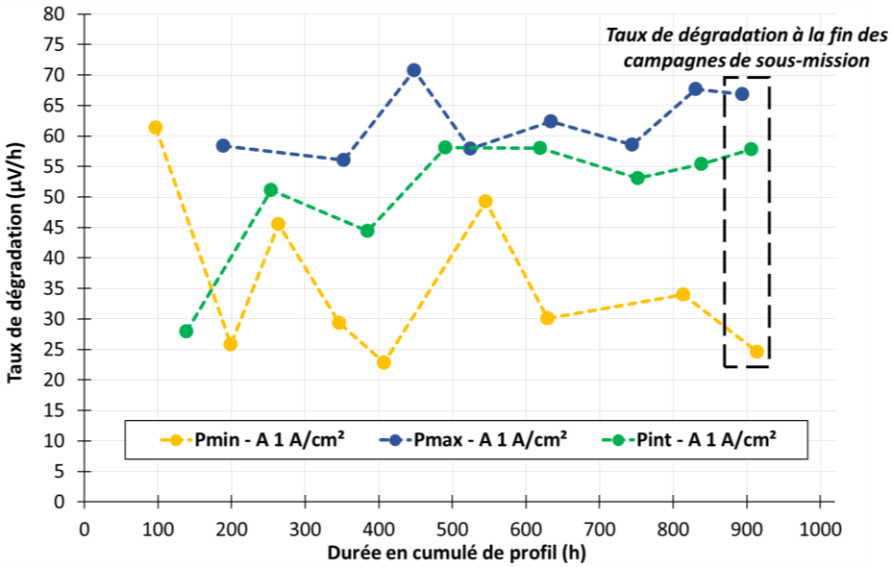


Figure IV.6 - Taux de dégradation évalués à partir des courbes de polarisation des trois campagnes liées aux sous-missions et taux de dégradation à la fin des campagnes (cas 2) pour le point à 1 A/cm²

L'équation (IV.14) présente le calcul de la dégradation estimée à l'aide du principe de superposition dans le cas où l'on utilise les taux de dégradation évalués à partir de la dernière

[s] Se reporter au chapitre III partie III.3.b pour plus d'informations.

caractérisation de chaque campagne de sous-mission. On notera $t_{f,Pmin}$, $t_{f,Pint}$ et $t_{f,Pmax}$ les temps correspondant respectivement à la fin des campagnes P_{min}, P_{int} et P_{max}.

$$\Delta V_{pm,PS}(j_{suivi}, t_{pm}) = 10^{-6} \times [\tau_{IPmin}(j_{suivi}, t_{f,Pmin}) \times t_{cumul,IPmin}(t_{pm}) + \tau_{IPint2}(j_{suivi}, t_{f,Pint2}) \times t_{cumul,IPint2}(t_{pm}) + \tau_{IPint}(j_{suivi}, t_{f,Pint1}) \times t_{cumul,IPint}(t_{pm}) + \tau_{IPmax}(j_{suivi}, t_{f,Pmax}) \times t_{cumul,IPmax}(t_{pm})] \quad \text{(IV.14)}$$

De la même façon que ce qui est fait pour le cas avec les taux de dégradation moyens, il est nécessaire de proposer une estimation de la dégradation attribuée à la sous-mission I_{Pint2}. **Pour chaque densité de courant de la courbe de polarisation, le taux de dégradation estimé pour le courant I_{Pint2} est obtenu en faisant une interpolation linéaire entre les taux de dégradation évalués pour les courants I_{Pmin} et I_{Pint} à partir des dernières caractérisations des campagnes correspondantes**.

Afin d'estimer la courbe de polarisation obtenue expérimentalement lors de la campagne Profil complet à t_{pm} = 1101 h, on soustrait les chutes de tension estimées à l'aide du principe de superposition à la courbe de polarisation obtenue expérimentalement en début de vie (à t_0) lors de la campagne Profil complet, toujours en utilisant l'équation (IV.9).

La figure IV.7 présente la comparaison des courbes de polarisation expérimentale et estimée à l'aide du principe de superposition pour 1101 h de profil de mission ainsi que les erreurs associées dans le cas 2 dans lequel on utilise des taux de dégradation évalués lors des caractérisations finales.

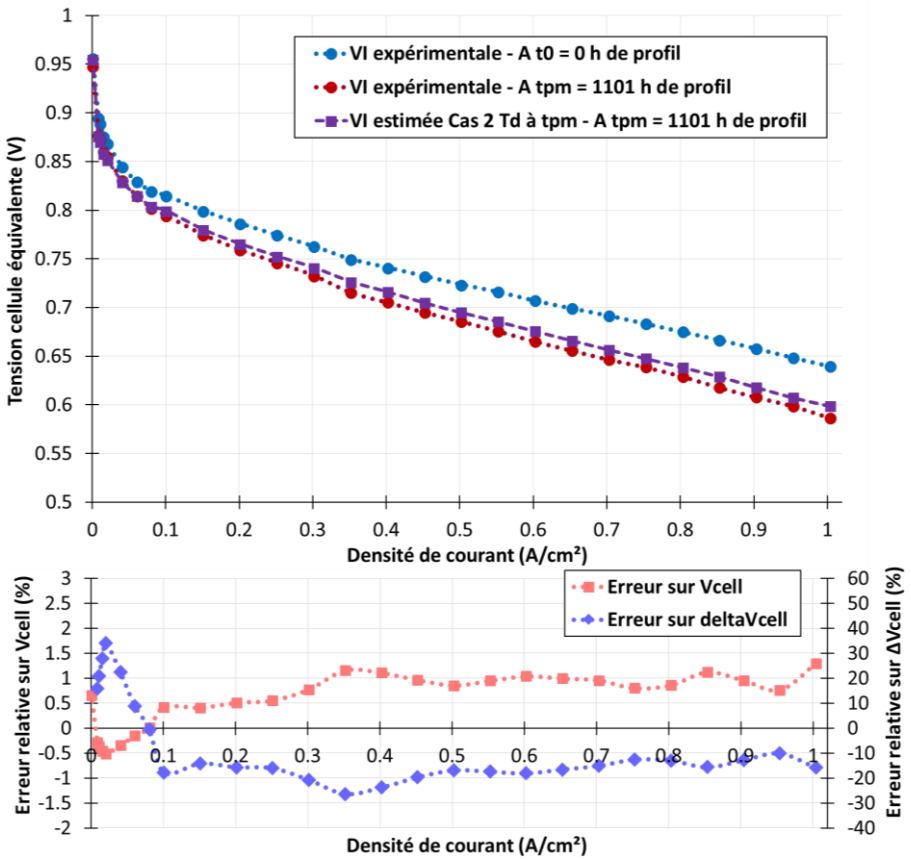


Figure IV.7 - Comparaison des courbes de polarisation expérimentale et estimée à l'aide du PS pour 1101 h de profil de mission et erreurs associées - Cas 2 : Taux de dégradation finaux

Là encore, le principe de superposition donne une estimation plutôt satisfaisante de la dégradation de la tension cellule moyenne. La dégradation de la tension cellule moyenne est cependant sous-estimée pour les densités de courant les plus élevées (cela se voit à partir des densités de courant supérieures à 0.1 A/cm²). L'erreur sur l'estimation de la tension cellule moyenne reste faible (inférieure à 2 % quelle que soit la densité de courant considérée). L'erreur d'estimation sur la chute de tension est par contre plus élevée en comparaison du cas 1, même si encore une fois cela ne conduit pas à une erreur importante « *de visu* » entre les courbes de polarisation expérimentale et estimée. On peut noter que l'estimation du vieillissement obtenue en considérant les taux de dégradation finaux est moins satisfaisante que l'estimation précédemment obtenue en considérant des taux de dégradation moyens. L'estimation du vieillissement est en fait plus précise à basse densité de courant lorsqu'on utilise les taux de dégradation finaux alors qu'au contraire l'application du principe de superposition avec des taux de dégradation moyens donne une meilleure estimation de la dégradation aux densités de courant intermédiaires et élevées (au-dessus de 0.15 A/cm²).

IV.2.b.iii.Cas 3 : Taux de dégradation aux temps cumulés

Dans ce paragraphe, le principe de superposition est appliqué en utilisant des taux de dégradation évalués pour chaque sous-mission aux temps cumulés respectifs, comme illustré sur la figure IV.8 et exprimé dans l'équation (IV.15). Les temps cumulés intervenant dans cette équation sont ceux donnés dans le tableau IV.1 présenté précédemment.

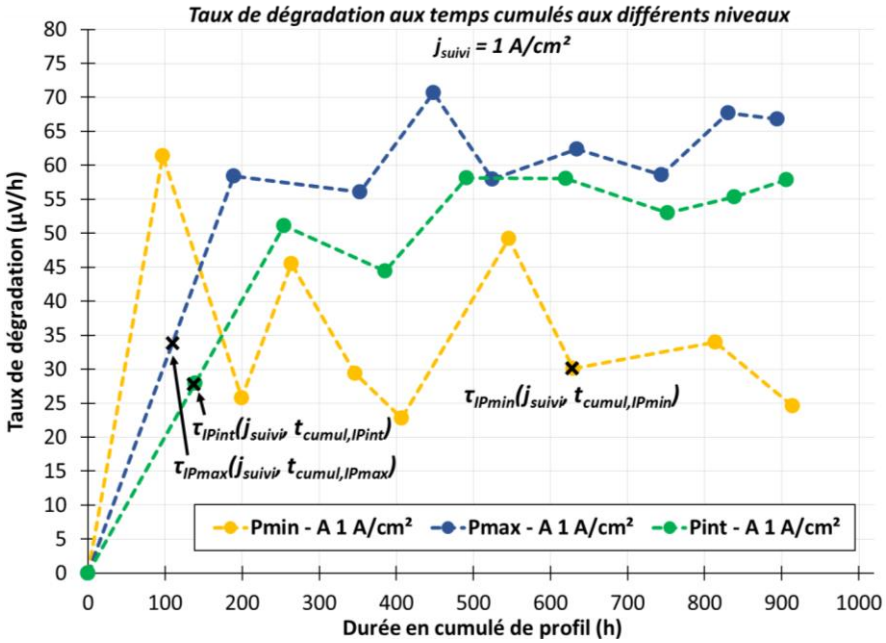


Figure IV.8 - Taux de dégradation évalués à partir des courbes de polarisation des trois campagnes liées aux sous-missions et taux de dégradation aux temps cumulés (cas 3) pour le point à 1 A/cm²

$$\Delta V_{pm,PS}(j_{suivi}, t_{pm}) = 10^{-6} \times \left[\tau_{IPmin}\left(j_{suivi}, t_{cumul,IPmin}\left(t_{pm}\right)\right) \times t_{cumul,IPmin}\left(t_{pm}\right) + \tau_{IPint2}\left(j_{suivi}, t_{cumul,IPint2}\left(t_{pm}\right)\right) \times t_{cumul,IPint2}\left(t_{pm}\right) + \tau_{IPint}\left(j_{suivi}, t_{cumul,IPint}\left(t_{pm}\right)\right) \times t_{cumul,IPint}\left(t_{pm}\right) + \tau_{IPmax}\left(j_{suivi}, t_{cumul,IPmax}\left(t_{pm}\right)\right) \times t_{cumul,IPmax}\left(t_{pm}\right)\right] \quad \text{(IV.15)}$$

Un problème qui se pose ici est que pour chaque sous-mission, on ne dispose pas forcément de caractérisation réalisée précisément au temps correspondant au temps cumulé considéré comme par exemple pour P_{max} et P_{int}. Dans ce cas, pour déterminer les taux de dégradation attribués à la sous-mission considérée, on effectuera une interpolation linéaire entre les taux de dégradation obtenus pour les deux caractérisations de la campagne de sous-mission qui encadrent le temps cumulé passé au niveau correspondant. Par exemple, le temps cumulé à I_{Pmax} est égal à 110 h pour 1101 h de profil de mission. Or il n'y a pas de caractérisation réalisée à 110 h pour la campagne P_{max}. Pour déterminer les taux de dégradation attribués à I_{Pmax}, on effectuera une interpolation linéaire entre les taux de dégradation évalués à partir de la caractérisation n°1 réalisée en début de vie (taux qui sont nuls) et ceux évalués à partir de la caractérisation n°2 réalisée à 189 h de la campagne P_{max}.

Pour estimer la dégradation liée au niveau de courant I_{Pint2}, on réalise une interpolation linéaire entre les taux de dégradation évalués pour le niveau I_{Pmin} au temps cumulé à I_{Pint2} soit 226 h et les taux de dégradation évalués pour le niveau I_{Pint} toujours à 226 h. Cependant, étant donné que l'on ne dispose pas nécessairement de caractérisations réalisées à 226 h de profil pour les sous-missions I_{Pmin} et I_{Pint}, on réalise tout d'abord une interpolation linéaire entre les caractérisations encadrant ce temps pour chacune de ces sous-missions (entre les caractérisations 2 et 3 pour la campagne I_{Pmin} et les caractérisations 2 et 3 pour la campagne I_{Pint}). Cela permet d'obtenir une estimation des taux de dégradation à 226 h pour I_{Pmin} et I_{Pint} par une première interpolation. On estime ensuite les taux de dégradation attribués à I_{Pint2} pour un temps de profil de 226 h en effectuant à nouveau une interpolation linéaire entre les taux évalués pour I_{Pmin} et I_{Pint}, selon le principe présenté sur la figure IV.4.

La figure IV.9 présente la comparaison des courbes de polarisation expérimentale et estimée à l'aide du principe de superposition pour 1101 h de profil de mission ainsi que les erreurs associées dans le cas 3 dans lequel on utilise les taux de dégradation évalués aux différents temps cumulés.

Ce cas d'application montre que le principe de superposition permet bien là encore d'obtenir une estimation cohérente de la dégradation de la tension cellule moyenne après 1101 h de profil de mission. L'erreur sur la tension cellule est encore une fois très faible (inférieure à 2 % quelle que soit la densité de courant considérée). L'estimation de la dégradation obtenue avec le cas 3 est semblable à celle obtenue pour le cas 2 (taux de dégradation au temps de profil de mission), mais reste moins bonne que celle obtenue avec le cas 1 (taux de dégradation moyens). Comme pour le cas 2 dans lequel on utilise les taux de dégradation finaux pour chaque sous-mission, on remarque que l'on sous-estime la dégradation de la tension cellule moyenne aux densités de courant les plus élevées.

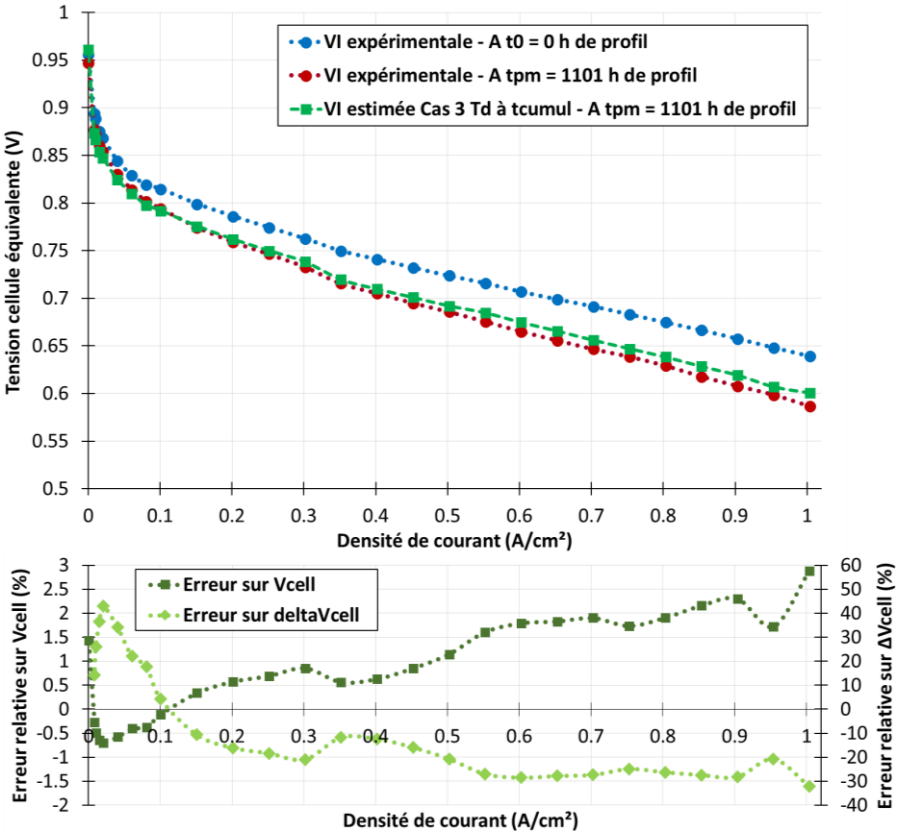


Figure IV.9 - Comparaison des courbes de polarisation expérimentale et estimée à l'aide du PS pour 1101 h de profil de mission et erreurs associées - Cas 3 : Taux de dégradation aux temps cumulés

IV.2.b.iv. Observations et conclusions liées à ces premiers exemples d'application

Les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre III ont montré que de façon générale, la dégradation de la tension cellule moyenne est plus importante lorsque le courant imposé est plus élevé. Ainsi, on se propose d'obtenir un encadrement de la dégradation de la tension cellule moyenne observée sur les courbes de polarisation en considérant un cas dit minorant et cas dit majorant en termes de dégradation. Le cas minorant correspondrait à la réalisation de 1101 h d'essais à courant constant au niveau de courant I_{Pmin}. Cela signifie que la dégradation de la tension cellule relative à ce cas minorant est obtenue en faisant appel uniquement aux taux de dégradation évalués à partir de la campagne I_{Pmin} que l'on suppose être le moins dégradant (par rapport aux autres niveaux de courant du profil de mission). Le cas majorant correspondrait quant à lui à la réalisation de 1101 h d'essais à courant constant au niveau de courant supposé être le plus dégradation c'est-à-dire I_{Pmax}. La dégradation de la tension cellule relative à ce cas majorant est obtenue en utilisant uniquement les taux de dégradation évalués à partir de la campagne I_{Pmax}. La figure IV.10 présente les courbes de polarisation estimées en considérant les cas dit minorant et majorant, courbes qui peuvent être comparées à la courbe expérimentale obtenue après 1101 h d'essais, dans le cas où les taux de dégradation utilisés dans l'application du principe de superposition sont ceux obtenus en fin de campagne (cas 2). Les équations (IV.16) et (IV.17) présentent respectivement le calcul de la chute de tension $\Delta V_{pm,PS,cas_minor}$ estimée dans le cas minorant et le calcul de la chute de tension $\Delta V_{pm,PS,cas_major}$ estimée dans le cas majorant.

$$\Delta V_{pm,PS,cas_minor}(j_{suivi}, t_{pm}) = 10^{-6} \times \tau_{IPmin}(j_{suivi}, t_{f,Pmin}) \times t_{pm} \quad \text{(IV.16)}$$

$$\Delta V_{pm,PS,cas_major}(j_{suivi}, t_{pm}) = 10^{-6} \times \tau_{IPmax}(j_{suivi}, t_{f,Pmax}) \times t_{pm} \quad \text{(IV.17)}$$

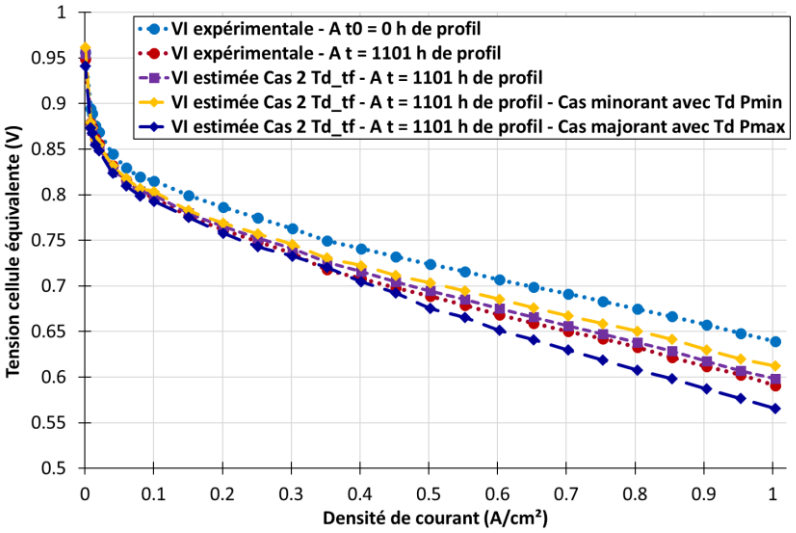


Figure IV.10 - Comparaison des courbes de polarisation expérimentale et estimée à l'aide du principe de superposition pour 1101 h de profil de mission et erreurs associées - Cas 2 : Taux de dégradation finaux avec présentation des cas dits minorant et majorant

On constate que les courbes de polarisation estimées pour les cas minorant et majorant encadrent bien la courbe de polarisation expérimentale ainsi que la courbe de polarisation estimée à l'aide du principe de superposition (cas 2 pour le calcul du taux de dégradation). Cet encadrement peut donc constituer un premier pas pour voir si le principe de superposition est cohérent avec les résultats expérimentaux.

Au regard des exemples d'application présentés à partir des courbes de polarisation, on peut constater que l'application du principe de superposition telle que proposée amène à des estimations de la dégradation de la tension cellule moyenne plutôt cohérentes avec la réalité. Cela montre notamment que les hypothèses adoptées ne paraissent pas incohérentes dans notre cas.

Concernant les différents cas proposés pour le calcul des taux de dégradation, la courbe de polarisation estimée après 1101 h de profil de mission est plus proche de la courbe expérimentale dans le cas où l'on utilise les taux de dégradation moyens (cas 1). Cela peut s'expliquer par le fait que, pour une campagne de sous-mission donnée, le taux de dégradation moyen attribué à cette sous-mission tient compte des variations dans les taux de dégradation estimés aux différents temps de profil considéré. De plus, le recours à un taux de dégradation moyen permet de « lisser » les éventuelles incertitudes dans l'évaluation du taux de dégradation, ce qui n'est pas le cas lorsqu'on considère un taux de dégradation pris à un instant donné de profil.

Au final, les estimations obtenues dans les trois cas proposés pour le calcul du taux de dégradation restent plutôt proches, ce qui est dû au fait que les taux de dégradation évalués sont malgré tout assez stables au cours de chaque campagne liée à une sous-mission donnée.

Les différences observées, quel que soit le cas considéré, entre les courbes expérimentale et estimée par l'approche pourraient venir des hypothèses faites. En effet, on a considéré que les phases dynamiques (transitoires et démarrages/arrêts) étaient peu impactantes mais cela ne signifie évidemment pas qu'elles n'ont aucune influence sur la dégradation de la tension cellule. Néanmoins, l'hypothèse n'est pas remise en cause par les résultats d'estimation qui restent satisfaisants.

On constate également que le point correspondant à 0.34 A/cm² est un point singulier. En effet, on peut voir que les estimations obtenues ne sont en général pas aussi précises au-dessus et en dessous de 0.34 A/cm². Il est ainsi difficile d'obtenir une estimation qui soit pleinement satisfaisante sur l'ensemble de la courbe de polarisation. La modification du régime de fonctionnement et donc des conditions opératoires autour du point à 0.34 A/cm² entraîne un changement dans l'évolution et l'évaluation de la dégradation qu'il est compliqué de prendre en compte dans le modèle.

IV.2.c. Estimations du vieillissement pour d'autres temps de profil de mission

On souhaite maintenant savoir comment se comporte le modèle proposé pour d'autres temps (autres que le temps final) de profil de mission Profil complet. En réalité, la figure III.45 du chapitre III nous montre déjà qu'il sera compliqué d'obtenir une estimation cohérente de la dégradation en dessous de 800 h du fait des taux de dégradation très élevés évalués pour la campagne Profil complet sur les premières 800 h de profil en comparaison des taux de dégradation obtenus pour les campagnes de sous-mission sur la même période. La figure IV.11 montre les courbes de polarisation expérimentales et estimées à deux temps de profil différents. Le tableau IV.2 fait état des erreurs relatives évaluées à 1 A/cm² entre la courbe de polarisation expérimentale et les courbes estimées suivant les cas pour les différents temps de profil de mision considérés. Ici, ces temps sont nécessairement liés aux caractérisations puisqu'on cherche à estimer les courbes de polarisation et qu'il nous faut une courbe de polarisation expérimentale pour évaluer la cohérence des estimations. Ces résultats montrent que les estimations de la dégradation obtenues à l'aide du principe de superposition ne sont pas pertinentes pour les durées de profil de mission inférieures à 874 h. L'erreur entre les courbes expérimentale et estimée quel que soit le cas considéré se réduit passé la caractérisation 9 réalisée à 874 h, et évolue peu sur les trois dernières caractérisations réalisées entre 874 et 1101 h. **Si l'on compare les estimations obtenues avec les différents cas, on peut conclure que c'est le cas 1 dans lequel on utilise les taux de dégradation moyens qui présente les estimations les plus précises en règle générale**.

Remarque : on ne propose pas d'estimation du vieillissement en dessous de 386 h, c'est-à-dire pour les caractérisations 2, 3 et 4 de la campagne Profil complet. En effet, la caractérisation 2 a été réalisée après 72 h de profil de mission. Or aucune caractérisation n'a été réalisée entre 0 et 72 h lors des campagnes de sous-mission et il n'y a donc pas de taux de dégradation évalués sur cette période pour les différentes sollicitations. Il n'y a donc pas d'intérêt à chercher à estimer le vieillissement sur cet horizon de temps. Des problèmes d'humidification ont perturbé les caractérisations 2 et 3, ce qui rend les courbes correspondantes non exploitables dans le cadre de l'estimation du vieillissement.

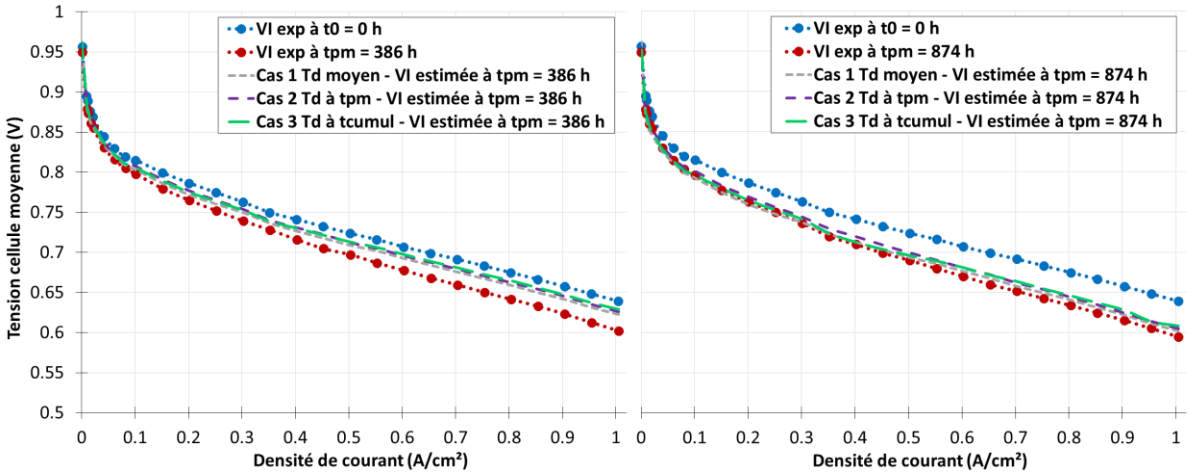


Figure IV.11 - Comparaison des courbes de polarisation expérimentales et estimées à l'aide du principe de superposition pour 386 h et pour 874 h de profil de mission et erreurs associées

		A t_{pm} = 386 h	A t_{pm} = 520 h	A t_{pm} = 652 h	A t_{pm} = 784 h	A t_{pm} = 874 h	A t_{pm} = 1012 h	A t_{pm} = 1101 h
Cas 1 Td moyens	Erreur (%) sur V_{cell} à 1 A/cm²	3.4	3.0	2.7	1.9	1.2	1.5	1.1
Cas 2 Td à t_{pm}		4.0	2.3	3.0	2.1	1.7	2.4	2.0
Cas 3 Td à t_{cumul}		4.4	3.7	4.5	3.6	2.2	2.3	2.9
Cas 1 Td moyens	Erreur (%) sur ΔV_{cell} à 1 A/cm²	-56	-46	-37	-25	-16	-17	-12
Cas 2 Td à t_{pm}		-65	-35	-41	-28	-23	-27	-23
Cas 3 Td à t_{cumul}		-72	-56	-61	-48	-30	-26	-32

Tableau IV.1 - Erreurs relatives pour les estimations de la dégradation à 1 A/cm² à différents temps de profil de mission

IV.2.d. Estimations du vieillissement en modifiant les bases de données d'entrée

La question posée dans cette partie est de savoir s'il est possible de prédire la dégradation de la tension après 1101 h de profil de mission en considérant cette fois des campagnes réduites. Cela signifie que l'on se demande si l'on peut parvenir à une estimation de la dégradation en utilisant qu'une partie des données des campagnes de sous-missions, comme si celles-ci avaient été moins longues. Ici, contrairement à la partie précédente (IV.2.c), c'est bien la courbe expérimentale obtenue à 1101 h que l'on cherche à prédire à chaque fois. Seules les données d'entrée provenant des sous-missions et considérées pour l'application du principe de superposition ne sont pas les mêmes.

La figure IV.12 présente les courbes expérimentale et estimées pour 1101 h de profil de mission à partir de différentes campagnes réduites. Par exemple, la courbe de polarisation estimée à partir des campagnes réduites à moins de 200 h est la courbe obtenue lorsqu'on applique le principe de superposition pour un temps de profil de mission égal à 1101 h en utilisant uniquement les données expérimentales des campagnes de sous-missions tronquées à 200 h.

Le tableau IV.3 présente les erreurs relatives sur l'estimation de la tension cellule moyenne et de la chute de tension pour deux paliers des courbes de polarisation, à savoir 0.2 et 1 A/cm², après 1101h de profil de mission en utilisant des campagnes réduites (réduites à une durée plus ou moins courte). Les résultats ainsi présentés montrent que quelle que soit la durée à laquelle sont réduites les campagnes, l'estimation de la tension cellule moyenne après 1101 h de profil de mission est très cohérente aux densités de courant supérieures à 0.55 A/cm². Pour les densités de courant plus faibles comprises entre 0 et 0.55 A/cm², cette estimation n'est satisfaisante qu'à partir d'environ 500 h de campagnes réduites. Cela semble plutôt cohérent avec les données de taux de dégradation présentées dans le chapitre III, notamment sur la figure III.45. En effet, on remarque que les taux de dégradation sont assez stables au cours des campagnes de sous-missions pour les densités de courant élevées. Pour les densités de courant plus faibles, on constate que les taux de dégradation évalués pour la campagne P_{min} sont plus « chahutés » sur les premières centaines d'heures de campagne.

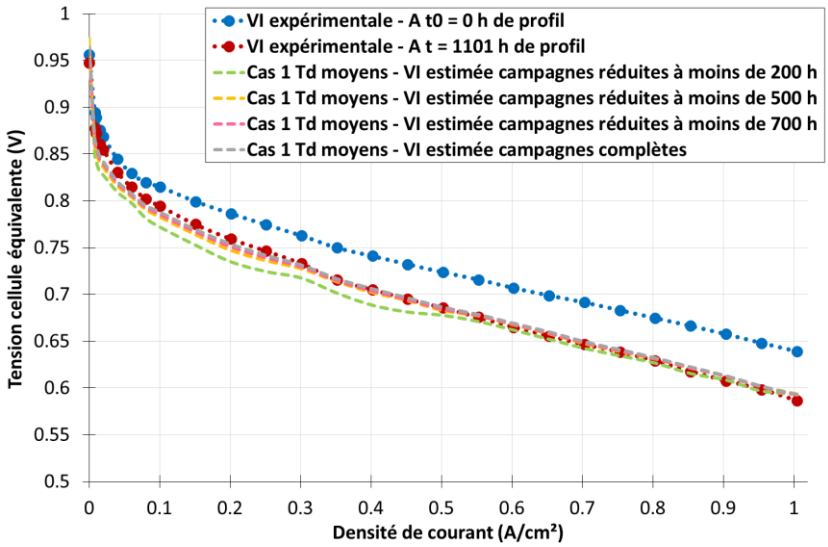


Figure IV.12 - Comparaison des courbes de polarisation expérimentales et estimées à l'aide du principe de superposition pour 1101 h de profil de mission en considérant des campagnes de sous-mission réduites (Cas 1 - Taux de dégradation moyens)

	Campagnes réduites à :	200 h	300 h	400 h	500 h	600 h	700 h
Cas 1 Td moyens	Erreur (%) sur V_{cell} à 1 A/cm²	1.2	0.6	1.0	1.2	0.9	1.0
	Erreur (%) sur V_{cell} à 0.2 A/cm²	-3.2	-2.6	-1.9	-1.6	-1.4	-1.1
	Erreur (%) sur ΔV_{cell} à 1 A/cm²	-14	-7	-11	-13	-11	-11
	Erreur (%) sur ΔV_{cell} à 0.2 A/cm²	90	72	55	45	39	31

Tableau IV.2 - Erreurs relatives pour les estimations de la dégradation à 0.2 et 1 A/cm² pour 1101 h de profil de mission en considérant des campagnes de sous-mission réduites (Cas 1 - Taux de dégradation moyens)

IV.3. Application du principe de superposition à partir des courbes V(t)

Dans cette partie, on souhaite intégrer les données issues des courbes V(t) et utiliser le principe de superposition afin d'estimer le vieillissement observé sur la courbe V(t) liée au profil de mission.

Pour rappel, pour plus de lisibilité, on notera la chute de tension déterminée à l'aide des données des courbes V(t) pour une sollicitation donnée $\Delta V^*_{sollicitation}(j_{suivi}, t_{profil})$ lorsqu'on suit la dégradation au point j_{suivi} après un temps de profil t_{profil} (lié à la sollicitation considérée) donné. De la même façon, le taux de dégradation correspondant sera noté $\tau^*_{sollicitation}(j_{suivi}, t_{profil})$.

IV.3.a. Explications de la méthodologie à partir d'un cas simplifié

On reprend le cas simplifié présenté dans le paragraphe IV.2.a., ce qui signifie que l'on s'intéresse au profil de mission présenté sur la figure IV.1. Comme précédemment, on cherche à estimer la dégradation après un temps de profil de mission t_{pm}.

On s'intéresse ici à la dégradation estimée à partir de la courbe V(t) de la campagne dans laquelle on a testé le profil de mission. Sur cette courbe V(t), on isole la réponse en tension correspondant au profil de mission complet joué à t_0 et la réponse en tension correspondant au profil de mission complet joué à t_{pm}. Comme illustré sur la figure IV.13, on peut alors comparer ces deux réponses en tension en les ramenant à la même échelle de temps. On raisonne alors en temps relatif qui correspond à l'horizon de temps d'un profil de mission unitaire. Sur un palier de courant donné, la réponse en tension n'est pas constante, car il y a des phénomènes réversibles qui impactent cette réponse tout au long du temps passé à ce palier.

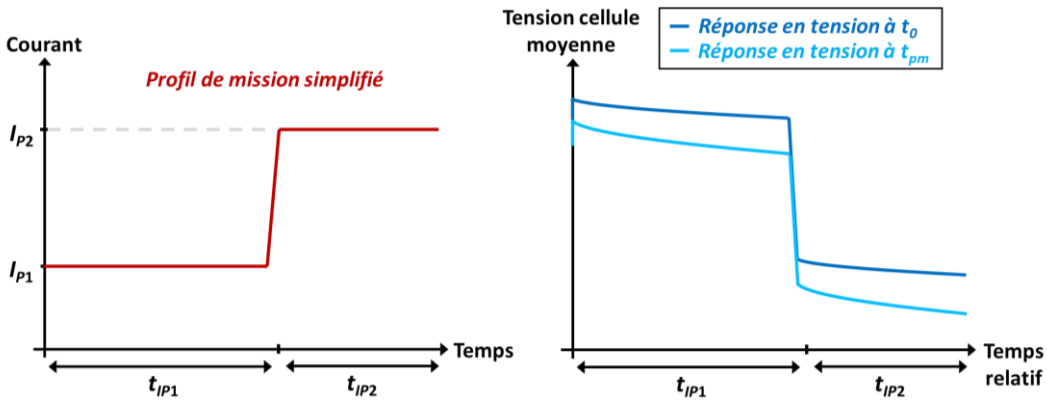


Figure IV.13 - Profil de mission simplifié et réponses en tension obtenues en début de campagne et après un temps de profil de mission t_{pm} ramenées sur une échelle de temps relative

On souhaite quantifier la chute de tension observée sur la comparaison des réponses en tension obtenues en début de campagne et après un temps de profil de mission t_{pm}. Pour cela, pour chacun des paliers de courant du profil de mission, on calcule la moyenne des tensions mesurées sur ce palier et on peut alors comparer la moyenne obtenue à t_0 et celle obtenue à t_{pm}. Ainsi, en reportant l'ensemble des réponses moyennes obtenues pour les différents paliers à t_0 et à t_{pm} dans un plan tension en fonction du courant imposé, on définit une courbe qui permet d'estimer la chute de tension $\Delta V_{pm}^*(j_{P1}, t_{pm})$ pour le palier à I_{P1} (ou j_{P1}) et la chute de tension $\Delta V_{pm}^*(j_{P2}, t_{pm})$ pour le palier

à I_{P2} (ou j_{P2}). Le principe est décrit sur la figure IV.14. On obtient ainsi une courbe appelée courbe de réponse en tension reconstituée pour chaque niveau de courant et chaque temps de profil de mission considéré.

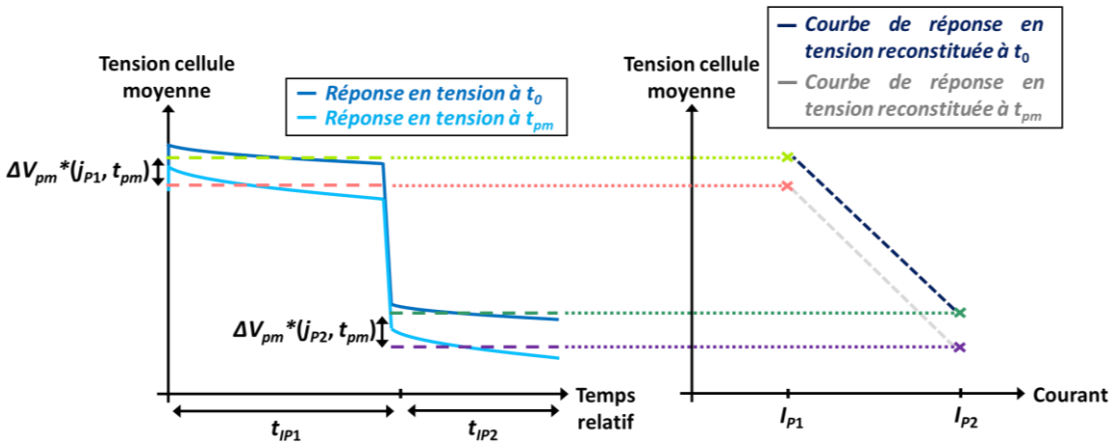


Figure IV.14 - Construction de courbes de réponse en tension reconstituées à partir des données de la courbe V(t)

Dans cette partie, le but est donc d'obtenir une estimation de la chute de tension aux niveaux de courants imposés à l'aide du principe de superposition. Le raisonnement pour les courbes V(t) est similaire à ce qui est proposé pour l'application du principe de superposition à partir des courbes de polarisation. La chute de tension $\Delta V_{pm,PS}{}^*(j_k, t_{pm})$ estimée au point j_{suivi} à l'aide du principe de superposition est donnée par la somme des contributions attribuées aux niveaux de courant I_{P1} et I_{P2} constituant le profil de mission. Dans cette partie, le point suivi j_{suivi} correspond aux seuls niveaux de densité de courant suivis sur les courbes V(t), c'est-à-dire j_{P1} et j_{P2}. La contribution d'un niveau de courant à la chute de tension au point j_{suivi} pendant le temps de profil de mission t_{pm} est donnée par le produit d'un taux de dégradation par le temps cumulé passé à ce niveau de courant pendant le temps t_{pm} de profil de mission. Les chutes de tension évaluées à partir des courbes V(t) pour les deux niveaux de courant du profil de mission simplifié sont donc données par les équations (IV.18) et (IV.19).

$$\Delta V_{pm,PS}{}^*(j_{P1}, t_{pm}) = \tau_{P1}{}^*(j_{P1}, t_{pm}) \times t_{cumul_{P_1}}(t_{pm}) + \tau_{P2}{}^*(j_{P1}, t_{pm}) \times t_{cumul_{P_2}}(t_{pm}) \quad \text{(IV.18)}$$

$$\Delta V_{pm,PS}{}^*(j_{P2}, t_{pm}) = \tau_{P1}{}^*(j_{P2}, t_{pm}) \times t_{cumul_{P_1}}(t_{pm}) + \tau_{P2}{}^*(j_{P2}, t_{pm}) \times t_{cumul_{P_2}}(t_{pm}) \quad \text{(IV.19)}$$

Les taux de dégradation impliqués dans ces équations sont les taux de dégradation évalués à partir des courbes V(t) des campagnes de sous-missions. Le problème est que, si l'on a réalisé les campagnes de sous-mission P_1 et P_2, on ne peut évaluer que les taux de dégradation $\tau_{P1}{}^*(j_{P1}, t_{pm})$ et $\tau_{P2}{}^*(j_{P2}, t_{pm})$ à partir des courbes V(t). En effet, on ne suit qu'un seul point lorsqu'on trace une courbe V(t), ce point correspondant à la densité de courant imposée sur le profil concerné.

Il faut donc déterminer les autres taux de dégradation présents dans les expressions des chutes de tension. Pour cela, on ne dispose que des courbes de polarisation qui apportent des informations supplémentaires sur la dégradation d'un ensemble de points suivis en fonction de la sollicitation imposée. Cependant, on a pu mettre en évidence dans le chapitre III que les taux de dégradation issus des courbes de polarisation ne correspondaient pas aux taux de dégradation issus des courbes V(t). Ainsi, le taux de dégradation $\tau_{P1}(j_{P1}, t_{pm})$ qui correspond à la dégradation de la tension mesurée sur la courbe de polarisation au point j_{P1} lorsque l'on impose la densité de courant j_{P1}

(campagne P_1) est différent du taux de dégradation $\tau_{P1}^*(j_{P1}, t_{pm})$ qui correspond à la dégradation de la tension mesurée sur la courbe V(t) au point j_{P1} alors que l'on travaille à la densité de courant j_{P1}.

A l'aide des courbes de polarisation, il est possible d'évaluer les taux de dégradation $\tau_{P1}(j_{P1}, t_{pm})$, $\tau_{P1}(j_{P2}, t_{pm})$, $\tau_{P2}(j_{P1}, t_{pm})$ et $\tau_{P2}(j_{P2}, t_{pm})$. On va s'intéresser pour un point suivi (j_{P1} ou j_{P2} dans ce cas simplifié) aux ratios pouvant être définis à partir des dégradations évaluées pour ce point pour les différentes campagnes de sous-missions (campagne P_1 ou P_2 dans ce cas). On va ainsi définir un ratio pour la densité de courant j_{P1} en faisant le rapport entre le taux de dégradation de ce point issu des courbes de polarisation de la campagne P_1 et le taux de dégradation de ce point issu des courbes de polarisation de la campagne P_2. De la même façon, on va également définir un ratio pour la densité de courant j_{P2} en faisant le rapport entre le taux de dégradation de ce point issu des courbes de polarisation de la campagne P_1 et le taux de dégradation de ce point issu des courbes de polarisation de la campagne P_2. Ces ratios s'appeleront donc respectivement β_1 lorsqu'on suit le point j_{P1} et β_2 lorsqu'on suit le point j_{P2}. **Pour déterminer les taux de dégradation non connus des courbes V(t), l'hypothèse que l'on propose ici est de considérer que les ratios issus des courbes de polarisation sont conservés si l'on utilise les taux de dégradation issus des courbes V(t)**. Les expressions des ratios β_1 et β_2 sont données par les équations (IV.20) et (IV.21).

$$\beta_1 = \frac{\tau_{P2}(j_{P1}, t_{pm})}{\tau_{P1}(j_{P1}, t_{pm})} = \frac{{\tau_{P2}}^*(j_{P1}, t_{pm})}{{\tau_{P1}}^*(j_{P1}, t_{pm})} \quad \text{(IV.20)}$$

$$\beta_2 = \frac{\tau_{P1}(j_{P2}, t_{pm})}{\tau_{P2}(j_{P2}, t_{pm})} = \frac{{\tau_{P1}}^*(j_{P2}, t_{pm})}{{\tau_{P2}}^*(j_{P2}, t_{pm})} \quad \text{(IV.21)}$$

En réalité, de la même manière que ce qui a été proposé pour l'exploitation des courbes de polarisation, les taux de dégradation issus des courbes de polarisation présents dans les expressions de ces ratios peuvent être déterminés selon différentes méthodes. On peut considérer pour ces taux issus des courbes de polarisation des taux de dégradation moyens, des taux de dégradation évalués au temps équivalent au temps de profil de mission t_{pm}, ou bien des taux de dégradation évalués aux temps équivalents aux temps cumulés en fonction de chaque sollicitation imposée.

Pour un point suivi donné, une fois le ratio déterminé à l'aide des données des courbes de polarisation, on l'applique à l'unique taux de dégradation que l'on a pu déduire des courbes V(t). Cela permet alors de déduire le taux de dégradation manquant dans l'expression de la chute de tension à ce point sur la courbe V(t). Une explication schématique de la stratégie appliquée est donnée sur la figure IV.15 dans le cadre de ce cas simplifié.

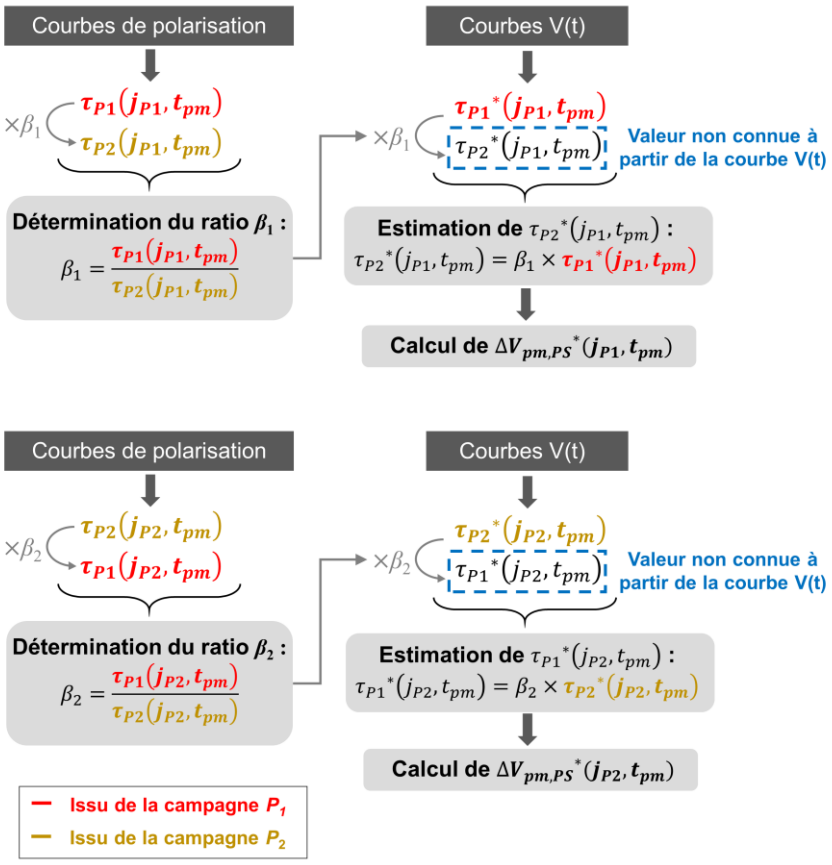


Figure IV.15 - Détermination des taux de dégradation manquants dans l'expression des chutes de tension estimées par le principe de superposition appliqué aux courbes V(t)

Une fois les chutes de tension déterminées pour chaque niveau de densité de courant suivi, on soustrait chacune de ces chutes de tension au point correspondant sur la courbe de réponse en tension reconstituée obtenue en début de vie à t_0. Cela permet d'obtenir une estimation de la courbe de réponse en tension reconstituée après un temps de profil de mission t_{pm}.

IV.3.b. Estimation du vieillissement après 1012 h de profil de mission

L'objectif ici est de voir s'il est possible d'obtenir une estimation de la dégradation de la tension cellule moyenne observée sur la courbe V(t) de la campagne Profil complet en utilisant les données issues des courbes V(t) des campagnes de sous-missions.

Dans cette partie, on cherche à prédire la dégradation de la tension cellule moyenne après 1012 h de profil de mission, et non après 1101 h (fin de campagne) comme c'était le cas pour l'exploitation des courbes VI. Cela s'explique par la présence de pertes réversibles qui se manisfestent sur les courbes V(t) quelle que soit la campagne considérée. Lors d'un séjour à un palier, ces phénomènes réversibles affectent les performances instantanées du stack. Après une phase d'arrêt ou une phase de caractérisation, on constate en général une amélioration de la tension à la reprise de l'essai. Ce phénomène, évoqué dans la partie III.4.c.i. du chapitre III, a également été mis en avant dans la littérature [Ch.IV-1] [Ch.IV-2]. Lorsqu'on s'intéresse au vieillissement évalué à partir des courbes V(t), on cherche à s'affranchir autant que possible des phénomènes réversibles, ou du moins

à se placer dans des états du stack similaires. C'est pourquoi l'on utilisera uniquement les données des courbes V(t) obtenues à la suite d'une phase de caractérisation.

Conformément à ce qui a été présenté pour le cas simplifié, on isole à partir des données de la campagne Profil complet les profils de mission obtenus à t_0 et après un temps t_{pm} = 1012 h comme montré sur la figure IV.16. On définit alors une courbe de réponse en tension reconstituée à t_0 et à t_{pm} qui est présentée sur la figure IV.17.

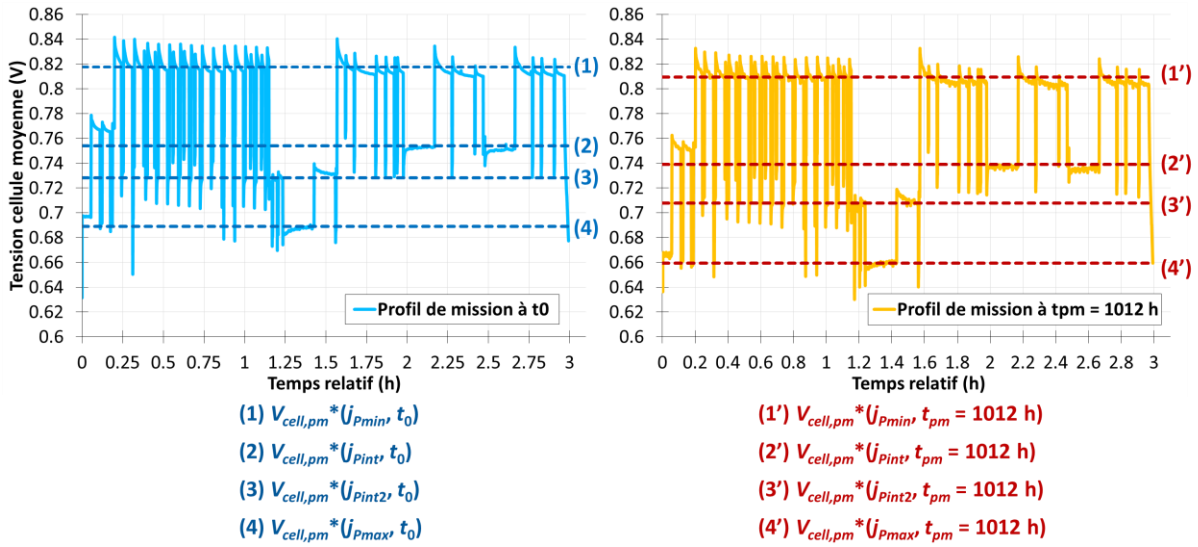


Figure IV.16 - Détermination des points des courbes de réponse en tension reconstituées pour t_0 et t_{pm} = 1012 h de profil de mission

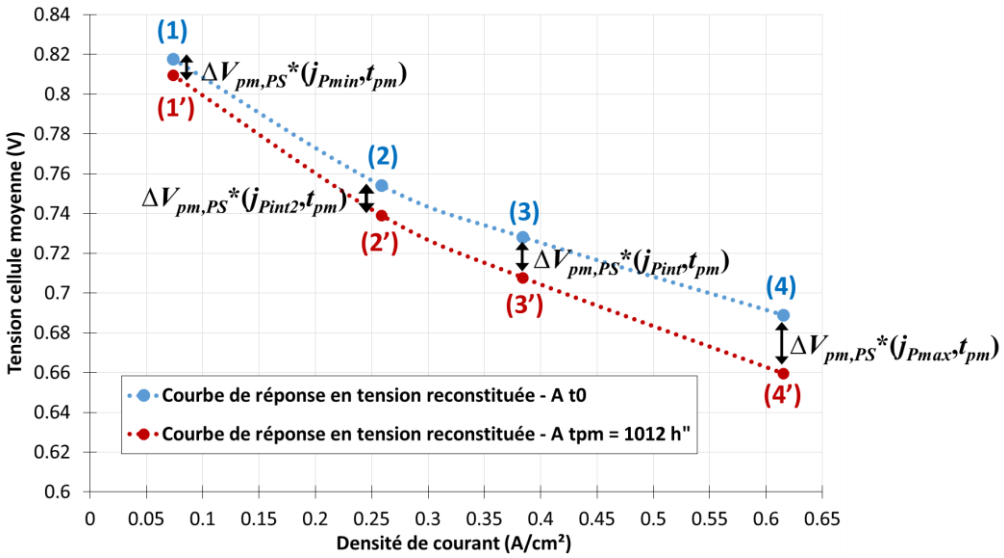


Figure IV.17 - Courbes de réponse en tension reconstituées pour t_0 et t_{pm} = 1012 h de profil de mission

Il est possible de définir les chutes de tension pour chaque niveau de courant du profil de mission. Ces chutes de tension sont exprimées par les équations (IV.20) à (IV.23).

$$\Delta V_{pm,PS}{}^{*}(j_{Pmin},\, t_{pm}) = \boxed{\tau_{Pmin}{}^{*}(j_{Pmin},\, t_{pm})} \times t_{cumul,Pmin} + \tau_{Pint2}{}^{*}(j_{Pmin},\, t_{pm}) \times t_{cumul,Pint2} + \tau_{Pint}{}^{*}(j_{Pmin},\, t_{pm}) \times t_{cumul,Pint} + \tau_{Pmax}{}^{*}(j_{Pmin},\, t_{pm}) \times t_{cumul,Pmax} \quad \text{(IV.22)}$$

$$\Delta V_{pm,PS}{}^{*}(j_{Pint2},\, t_{pm}) = \tau_{Pmin}{}^{*}(j_{Pint2},\, t_{pm}) \times t_{cumul,Pmin} + \tau_{Pint2}{}^{*}(j_{Pint2},\, t_{pm}) \times t_{cumul,Pint2} + \boxed{\tau_{Pint}{}^{*}(j_{Pint2},\, t_{pm})} \times t_{cumul,Pint} + \tau_{Pmax}{}^{*}(j_{Pint2},\, t_{pm}) \times t_{cumul,Pmax} \quad \text{(IV.23)}$$

$$\Delta V_{pm,PS}{}^{*}(j_{Pint},\, t_{pm}) = \tau_{Pmin}{}^{*}(j_{Pint},\, t_{pm}) \times t_{cumul,Pmin} + \tau_{Pint2}{}^{*}(j_{Pint},\, t_{pm}) \times t_{cumul,Pint2} + \boxed{\tau_{Pint}{}^{*}(j_{Pint},\, t_{pm})} \times t_{cumul,Pint} + \tau_{Pmax}{}^{*}(j_{Pint},\, t_{pm}) \times t_{cumul,Pmax} \quad \text{(IV.24)}$$

$$\Delta V_{pm,PS}{}^{*}(j_{Pmax},\, t_{pm}) = \tau_{Pmin}{}^{*}(j_{Pmax},\, t_{pm}) \times t_{cumul,Pmin} + \tau_{Pint2}{}^{*}(j_{Pmax},\, t_{pm}) \times t_{cumul,Pint2} + \tau_{Pint}{}^{*}(j_{Pmax},\, t_{pm}) \times t_{cumul,Pint} + \boxed{\tau_{Pmax}{}^{*}(j_{Pmax},\, t_{pm})} \times t_{cumul,Pmax} \quad \text{(IV.25)}$$

Les taux de dégradation impliqués dans les expressions des chutes de tension sont ici les taux de dégradation évalués à partir des courbes V(t) des campagnes de sous-missions. On a pu voir dans le chapitre III qu'il existe différentes manières d'évaluer les taux de dégradation à partir des courbes V(t). **On choisit ici de n'utiliser que les mesures de tension effectuées à la suite d'un redémarrage après caractérisation, le but étant encore une fois de s'affranchir autant que possible des phénomènes réversibles.** Ces taux de dégradation sont donnés dans le chapitre III partie III.5.c (figure III.46).

Comme expliqué pour la cas simplifié, le problème qui se pose ici est que les informations données par les courbes V(t) ne permettent pas d'évaluer l'ensemble des taux de dégradation présents dans les équations (IV.22) à (IV.25). Si l'on regarde par exemple l'expression de la chute de tension pour le niveau de densité de courant j_{Pmin}, soit $\Delta V_{pm,SP}{}^{*}(j_{Pmin},\, t_{pm})$, seul le taux de dégradation $\tau_{Pmin}{}^{*}(j_{Pmin},\, t_{pm})$ peut être estimé à partir de la campagne P_{min}. En effet, lors de la campagne P_{min}, on ne peut déterminer à l'aide de la courbe V(t) que la dégradation de la tension cellule moyenne lorsqu'on impose la densité de courant j_{Pmin}.

Les taux de dégradation pouvant être évalués à partir des courbes V(t) des sous-missions sont encadrés dans les équations (IV.22), (IV.24) et (IV.25) et sont ceux présentés sur la courbe grise de la figure III.45 du chapitre III. Il s'agit de :

- $\tau_{Pmin}{}^{*}(j_{Pmin},\, t_{pm})$ pour la chute de tension $\Delta V_{pm,SP}{}^{*}(j_{Pmin},\, t_{pm})$ qui peut être déterminé à l'aide de la courbe V(t) de la campagne P_{min}.
- $\tau_{Pint}{}^{*}(j_{Pint},\, t_{pm})$ pour la chute de tension $\Delta V_{pm,SP}{}^{*}(j_{Pint},\, t_{pm})$ qui peut être déterminé à l'aide de la courbe V(t) de la campagne P_{int}.
- $\tau_{Pmax}{}^{*}(j_{Pmax},\, t_{pm})$ pour la chute de tension $\Delta V_{pm,SP}{}^{*}(j_{Pmax},\, t_{pm})$ qui peut être déterminé à l'aide de la courbe V(t) de la campagne P_{max}.

La campagne P_{int2} n'ayant pas été réalisée, le taux encadré en pointillé dans l'équation (IV.23) n'est au final pas connu. Comme pour l'exploitation des courbes VI, les taux de dégradation attribués au niveau de densité de courant j_{Pint2} sont déterminés en faisant une interpolation linéaire à partir des taux de dégradation évaluées pour les niveaux j_{Pmin} et j_{Pint}.

Pour déterminer les taux de dégradation non connus à partir des courbes V(t), on va s'intéresser pour chaque point suivi (j_{Pmin}, j_{Pint2}, j_{Pint} ou j_{Pmax} ici) aux ratios pouvant être définis à partir des dégradations évaluées pour ce point pour les différentes sollicitations (P_{min}, P_{int2}, P_{int} ou P_{max} dans ce cas). On va ainsi définir trois ratios pour chaque point. Si l'on reprend l'exemple de la chute de

tension $\Delta V_{pm,SP}^*(j_{Pmin}, t_{pm})$ au niveau j_{Pmin}, on va supposer que les ratios entre le taux de dégradation $\tau_{Pmin}^*(j_{Pmin}, t_{pm})$, qui est connu, et les autres taux de dégradation $\tau_{Pint}^*(j_{Pmin}, t_{pm})$, $\tau_{Pint2}^*(j_{Pmin}, t_{pm})$ et $\tau_{Pmax}^*(j_{Pmin}, t_{pm})$ sont conservés par rapport aux ratios correspondants déterminés à partir des courbes de polarisation. On définit alors trois ratios β_1, β_2 et β_3 à partir des données des courbes de polarisation (ou des données interpolées pour la sollicitation P_{int2}) que l'on applique au taux de dégradation $\tau_{Pmin}^*(j_{Pmin}, t_{pm})$ évalué sur la courbe V(t) de la campagne P_{min}. La stratégie appliquée pour le niveau j_{Pmin} est présentée sur la figure IV.18, le principe étant le même pour les autres niveaux de courant.

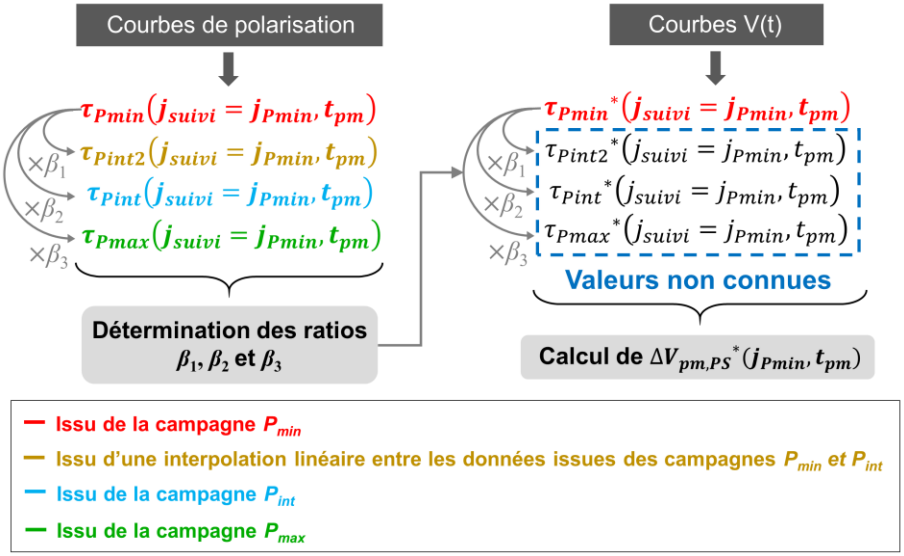


Figure IV.18 - Estimation des taux de dégradation manquants pour le calcul de la chute de tension $\Delta V_{pm,SP}^*(j_{Pmin}, t_{pm})$ au niveau de densité de courant j_{Pmin}

Pour rappel, différents types de taux de dégradation issus des courbes de polarisation peuvent être employés. Dans le cas 1, on fait appel uniquement à des taux de dégradation moyens. Dans le cas 2, les taux de dégradation utilisés sont ceux évalués après un temps égal au temps de profil de mission t_{pm} imposé. Enfin dans le cas 3, les taux de dégradation utilisés sont ceux évalués après un temps égal au temps cumulé passé au niveau considéré sur une durée t_{pm}. Quel que soit le cas considéré, les taux de dégradation issus des courbes V(t) sont toujours évalués de la même manière, à savoir que l'on ne considère que les mesures de tension effectuées sur les courbes V(t) à la suite d'un redémarrage après caractérisation.

Les temps cumulés intervenant dans les équations (IV.22) à (IV.25) sont calculés de manière analogue à ce qui est mis en œuvre pour l'application du principe de superposition à partir des courbes de polarisation.

Les chutes de tension pour chacun des niveaux de densité de courant du profil de mission peuvent donc être estimées. Elles sont alors retranchées à la courbe de réponse en tension reconstituée obtenue en début de vie. L'estimation de la courbe de réponse en tension reconstituée après t_{pm} = 1012 h de profil de mission, estimation obtenue à l'aide du principe de superposition, est présentée sur la figure IV.19 pour les différents cas proposés. Les erreurs relatives calculées sur la tension cellule moyenne ou sur la chute de tension sont illustrées pour les différents cas sur la figure IV.20.

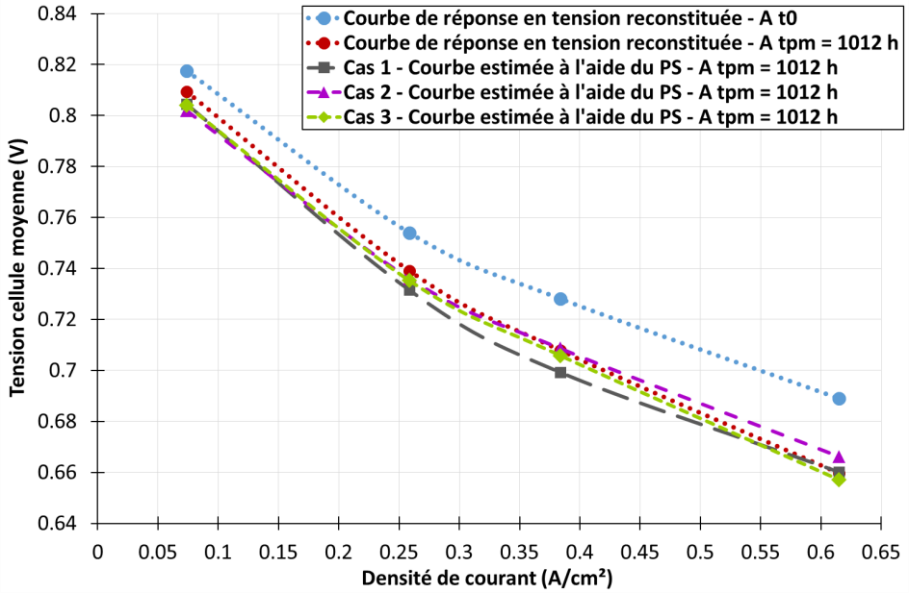


Figure IV.19 - Courbes de réponse en tension reconstituées (expérimentales) pour t_0 et t_{pm} = 1012 h et courbes de réponse en tension reconstituées estimées à l'aide du principe de superposition à t_{pm}

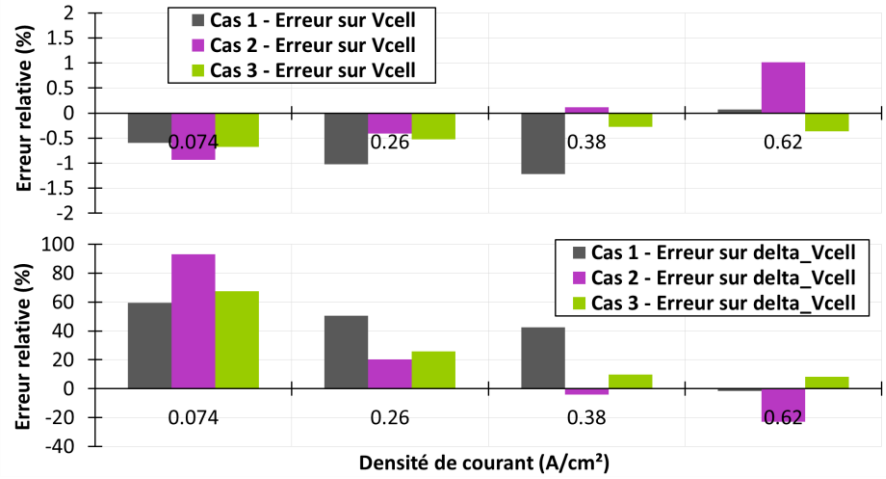


Figure IV.20 - Erreurs relatives sur la tension cellule moyenne et sur la chute de tension pour l'estimation de la courbe de réponse en tension estimée à 1012 h à l'aide du principe de superposition appliqué à partir des courbes V(t)

On peut constater que la précision de l'estimation obtenue à l'aide du principe de superposition dépend du cas considéré mais reste globalement satisfaisante compte tenu des hypothèses adoptées. **L'utilisation de taux de dégradation estimés sur les courbes de polarisation aux temps cumulés (cas 3) aux différents niveaux permet d'obtenir l'estimation la plus cohérente de la dégradation de la courbe de réponse en tension reconstituée, même si un écart est notable entre les courbes expérimentale et estimée pour le niveau j_{Pmin}.** L'utilisation de taux de dégradation moyens (cas 1) conduit à l'estimation la moins satisfaisante de la courbe de réponse en tension après 778 h de profil de mission par rapport aux autres cas notamment pour le niveau j_{Pint}, bien que l'estimation pour j_{Pmax} soit plutôt très satisfaisante. L'estimation obtenue en utilisant des taux de dégradation évalués au temps de profil de mission (cas 2) est la moins précise pour les niveaux j_{Pmin} et j_{Pmax}, mais est plutôt très cohérente pour les niveaux intermédiaires. Dans tous les cas, on peut voir que l'approche proposée ne permet pas d'obtenir d'estimation précise de la courbe de réponse en tension reconstituée pour le niveau j_{Pmin} et a tendance à surestimer la dégradation à ce niveau de courant.

Cette constatation pourrait s'expliquer par le fait que c'est au niveau j_{Pmin} que les phénomènes réversibles sont le plus visibles et que la méthodologie utilisée n'arrive pas à s'affranchir complètement de ces phénomènes. Cela peut se répercuter également sur l'estimation de la dégradation au niveau j_{Pint2} puisque celle-ci est obtenue par interpolation à partir de valeurs de dégradation obtenues pour les niveaux j_{Pmin} et j_{Pint}.

IV.3.c. Estimations du vieillissement pour d'autres temps de profil de mission

On souhaite ici voir si l'approche adoptée donne une bonne estimation de la dégradation de la courbe de réponse en tension reconstituée en considérant différents temps de profil de mission. La figure IV.21 montre les courbes estimées pour 386 h et 874 h de profil de mission appliquées en considérant les trois cas proposés. Le tableau IV.4 montre l'évolution de l'erreur calculée sur la tension cellule moyenne ou sur la chute de tension pour le cas 3 pour tous les temps de profil de mission. Les erreurs pour les cas 1 et 2 sont présentées dans l'annexe IV.3.

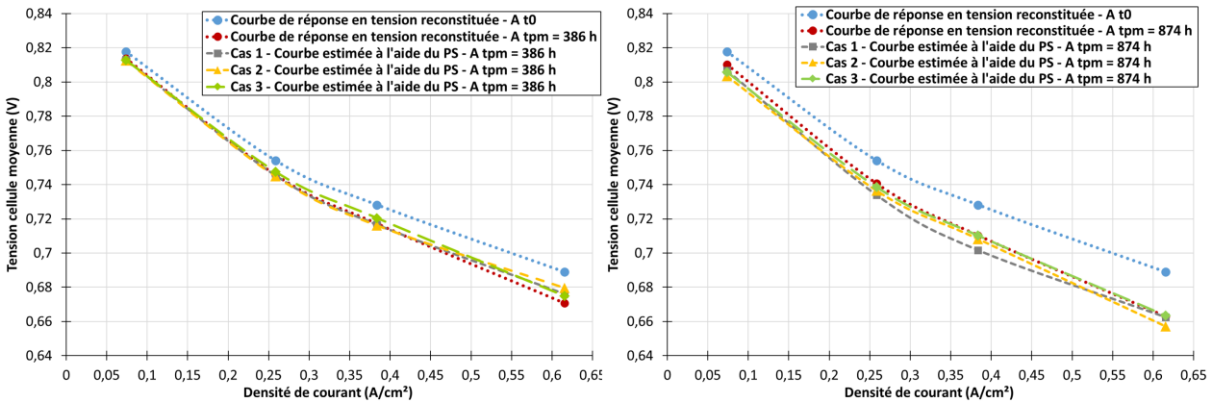


Figure IV.21 - Comparaison des courbes de réponse en tension reconstituées expérimentales et estimées à l'aide du principe de superposition pour 385 h et 874 h de profil de mission

			A t_{pm} = 386 h	A t_{pm} = 520 h	A t_{pm} = 652 h	A t_{pm} = 784 h	A t_{pm} = 874 h	A t_{pm} = 1012 h
Cas 3 Td t_{cumul}	Erreur (%) sur V_{cell}	A j_{Pmin} = 0.074 A/cm²	0.4	0.2	-0.2	-0.3	-0.5	-0.7
		A j_{Pint2} = 0.26 A/cm²	1.1	0.8	0.5	0.2	-0.1	-0.4
		A j_{Pint} = 0.38 A/cm²	1.8	1.4	1.2	0.7	0.3	0.01
		A j_{Pmax} = 0.62 A/cm²	2.3	2.3	2.1	1.3	0.6	0.03
	Erreur (%) sur ΔV_{cell}	A j_{Pmin} = 0.074 A/cm²	-41	-17	16	33	47	73
		A j_{Pint2} = 0.26 A/cm²	-56	-41	-27	-10	4	19
		A j_{Pint} = 0.38 A/cm²	-62	-50	-41	-25	-12	-0.4
		A j_{Pmax} = 0.62 A/cm²	-52	-52	-48	-30	-14	-0.8

Tableau IV.3 - Erreurs relatives pour les estimations de la dégradation aux différents niveaux de la courbe de réponse en tension reconstituée à différents temps de profil de mission

Remarque : Même si l'on s'intéresse ici à la dégradation évaluée sur la courbe V(t), les temps de profil de mission indiqués correspondent bien au temps liés aux caractérisations. En effet, pour rappel, afin de s'affranchir autant que possible de la problématique des pertes réversibles, on ne suit que les données de la courbe V(t) de la campagne Profil complet à la reprise de l'essai après caractérisation.

Globalement les résultats sont plutôt satisfaisants. Malgré tout, ils montrent que plus le temps de mission de profil considéré est élevé, plus on améliore la précision de l'estimation de la dégradation aux différents niveaux de densité de courant, excepté pour le niveau j_{Pmin} pour lequel l'estimation est moins précise pour les temps de profil de mission intermédiaires.

IV.4. Principe de superposition appliqué à l'estimation du vieillissement pour un autre profil de mission

L'approche proposée a donné des résultats plutôt encourageants sur le profil de mission fourni par SAFRAN AEROSYSTEMS. Dans cette partie, l'idée est de voir si elle peut être appliquée à un autre profil de mission. Ce profil imaginé est nommé profil « Cas école » car il doit uniquement servir à valider la généricité notre méthodologie.

Pour le construire, on s'impose plusieurs contraintes :

- On conserve les mêmes niveaux de densité de courant que dans le profil de mission SAFRAN.
- On modifie uniquement le temps passé à chaque niveau de densité de courant. Dans le profil de mission SAFRAN, on passait 54 % du temps à j_{Pmin}, 19 % du temps à j_{Pint2}, 13 % du temps à j_{Pint} et 12 % du temps à j_{Pmax}. Dans le profil « Cas école » , on choisit d'inverser ces pourcentages : on passe ainsi 12 % du temps à j_{Pmin}, 13 % du temps à j_{Pint2}, 19 % du temps à j_{Pint} et 54 % du temps à j_{Pmax}.
- On effectue le moins possible de changement de paliers, car on n'a pas pu caractériser via une sous-mission spécifique la dégradation attribuée aux changements de point de fonctionnement.

Le profil de mission « Cas école » ainsi constitué est présenté sur la figure III.17 du chapitre III. Il est testé sur un stack appelé stack 5 de vieillissement (stack 5V) dans une campagne de mission similaire à celles réalisées pour les autres campagnes de vieillissement.

Pour rappel, on a cherché à vérifier précédemment que le stack 5V présentait des performances similaires aux autres stacks de vieillissement en début de vie. La figure III.18 présentée dans le chapitre III illustre les courbes de polarisation obtenues en début de vie à 65°C. On constate que le stack 5V présente une courbe de polarisation qui reste proche de celles des autres stacks en début de vie, même si ses performances, tout comme celles du stack 4V, sont plus faibles que pour les trois premiers stacks de vieillissement.

Quelques unes des courbes de polarisation obtenues lors de la campagne Profil « Cas école » sont présentées dans le chapitre III partie III.4.c.ii (figure III.27). On peut extraire les taux de dégradation de ces courbes de polarisation qui sont présentés dans le chapitre III sur la figure III.45. Comme expliqué, la comparaison des taux de dégradation laisse d'ores et déjà penser que l'application du principe de superposition ne donnera pas d'estimation satisfaisante. En effet, les taux de dégradation évalués pour le profil « Cas école » ne sont pas encadrés par les taux évalués pour les campagnes de sous-missions.

IV.4.a. Application du principe de superposition à partir des courbes de polarisation

On applique l'approche d'estimation du vieillissement au profil « Cas école » à partir des données des courbes de polarisation telle qu'elle a été appliquée au Profil complet dans le paragraphe IV.2.b. Comme précédemment, on utilise différentes méthodes (cas 1, 2 et 3) pour déterminer les taux de dégradation attribués à chacune des sous-missions. Les chutes de tension estimées à l'aide de l'approche sont retranchées à la courbe de polarisation de la caractérisation 1 de la campagne Profil « Cas école ». Les temps cumulés aux différents niveaux sont déterminés, sachant qu'ils sont évidemment différents de ceux calculés auparavant pour le Profil complet.

On présente sur la figure IV.22 les courbes de polarisation expérimentales et estimées à l'aide du principe de superposition pour la dernière caractérisation de la campagne Profil « Cas école » c'est-à-dire pour t_{pm} = 941 h de profil de mission. La figure IV.23 illustre les erreurs relatives associées à l'estimation de la courbe à 941 h de profil de mission « Cas école » calculées sur la tension cellule ou sur la chute de tension. Les résultats obtenus avec les différents cas sont encore une fois proches. On constate que les estimations obtenues à l'aide du principe de superposition sont peu précises pour l'estimation de la dégradation de la tension cellule lors du Profil « Cas école » , notamment au-delà d'environ 0.4 A/cm². L'erreur réalisée sur l'estimation de la chute de tension est d'ailleurs très importante.

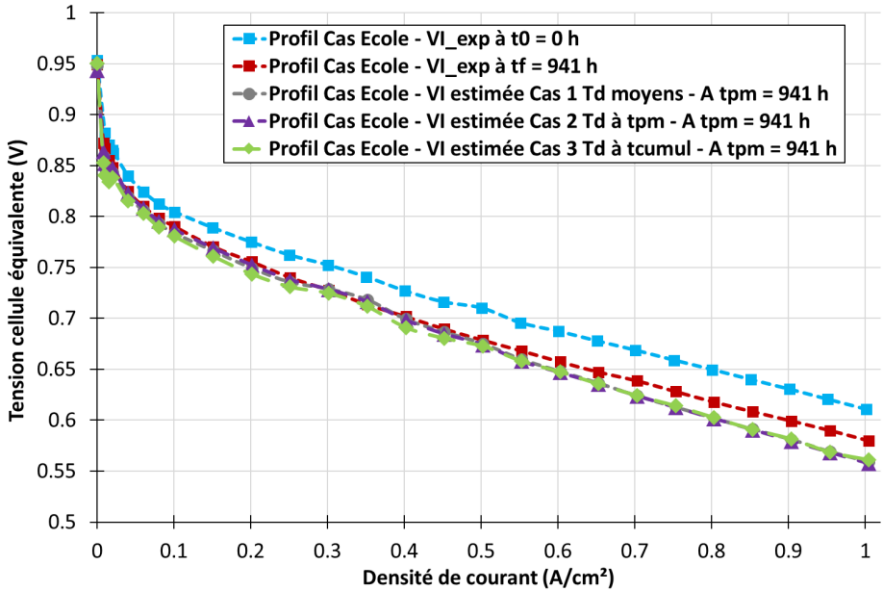


Figure IV.22 - Comparaison des courbes de polarisation expérimentale et estimée à l'aide du principe de superposition pour 941 h de profil de mission « Cas école »

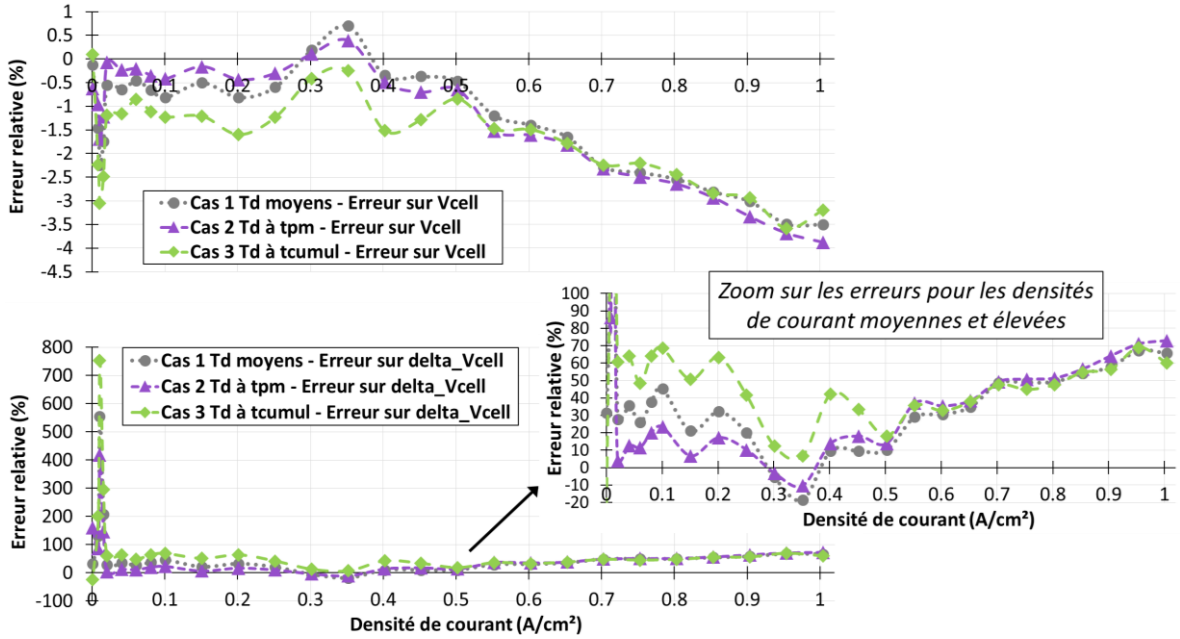


Figure IV.23 - Erreurs relatives pour l'estimation de la courbe de polarisation à l'aide du principe de superposition pour 941 h de profil de mission « Cas école »

IV.4.b. Application du principe de superposition à partir des courbes V(t)

On souhaite maintenant voir si l'application du principe de superposition en utilisant les courbes V(t), comme ce qui a été fait pour le Profil céomplet dans le paragraphe IV.3.b, donne une bonne estimation de la dégradation observée sur la courbe V(t) de la campagne Profil « Cas école ». Comme précédemment, on cherche à se dégager autant que possible de la problématique des pertes réversibles. Pour cela, on ne va utiliser pour l'application du principe de superposition que les profils de mission réalisés après des caractérisations.

On s'intéresse donc au vieillissement après t_{pm} = 778 h de profil de mission « Cas école » (cela correspond à la reprise de l'essai après la caractérisation 6). Dans le chapitre III, la figure III.22 de la partie III.4.c.i présente les réponses en tension pour le premier profil de mission réalisé à t_0 et pour le profil de mission réalisé après 778 h. Les courbes de réponse en tension reconstituées sont obtenues en calculant la moyenne des réponses en tension sur les différents paliers du profil de mission « Cas école » et en plaçant ces points sur un graphe tension en fonction de la densité de courant. Les courbes de réponse en tension reconstituées sont données pour les profils obtenus à t_0 et à t_{pm} = 778 h sur la figure IV.24.

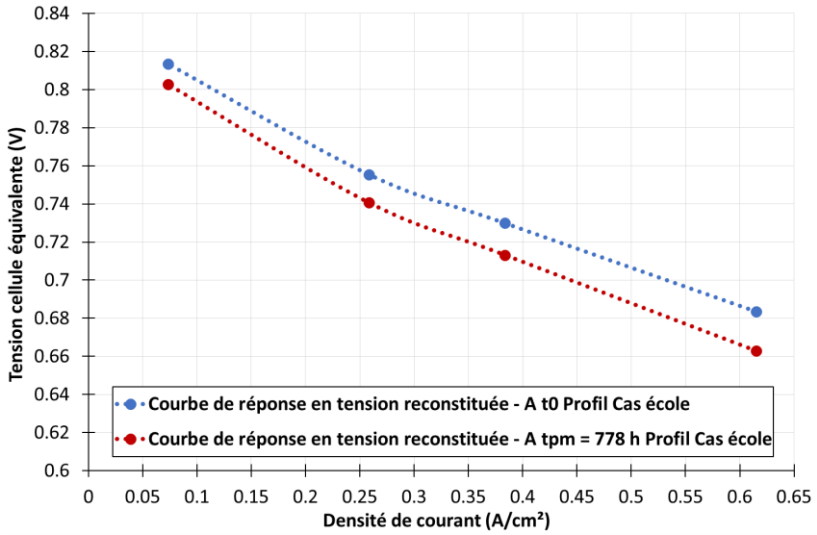


Figure IV.24 - Courbes de réponses en tension reconstituées à partir de la courbe V(t) en début de vie et après 778 h de profil de mission « Cas école »

Le principe de superposition est utilisé pour estimer la dégradation observée sur les courbes de réponse en tension reconstituées. De la même façon que précédemment, on teste les différents cas possibles pour les taux de dégradation des courbes de polarisation que l'on introduit dans les estimations de la dégradation sur les courbes V(t). Le cas 1 correspond à l'utilisation de taux de dégradation moyens, le cas 2 à l'utilisation de taux de dégradation évalués à t_{pm}, et le cas 3 à l'utilisation de taux de dégradation évalués aux temps cumulés aux différents niveaux.

La figure IV.25 illustre les courbes de réponse en tension reconstituées estimées à l'aide du principe de superposition après un temps t_{pm} égal à 778 h. La figure IV.26 présente les erreurs associées à ces estimations.

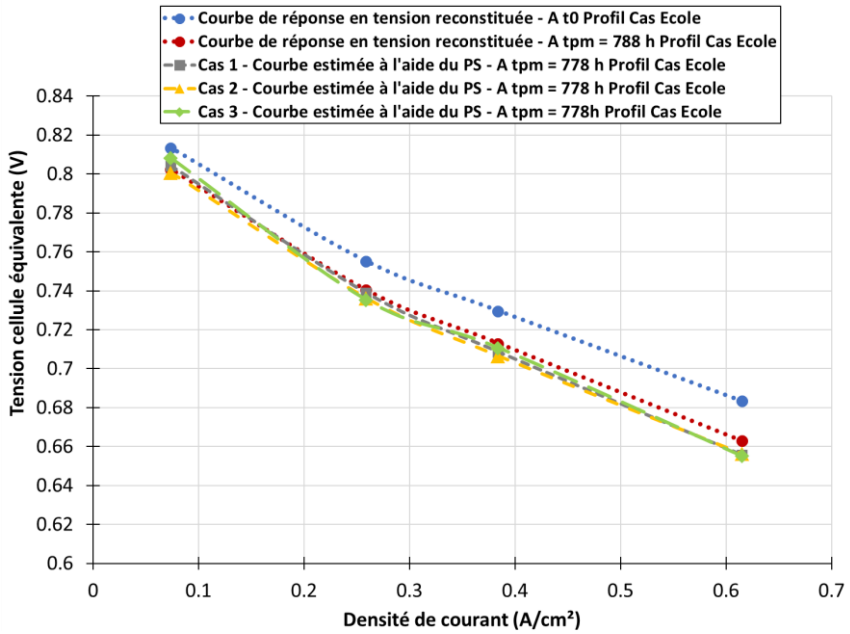


Figure IV.25 - Courbes de réponse en tension reconstituées expérimentales et estimées à l'aide du principe de supersposition à t_{pm} = 778 h

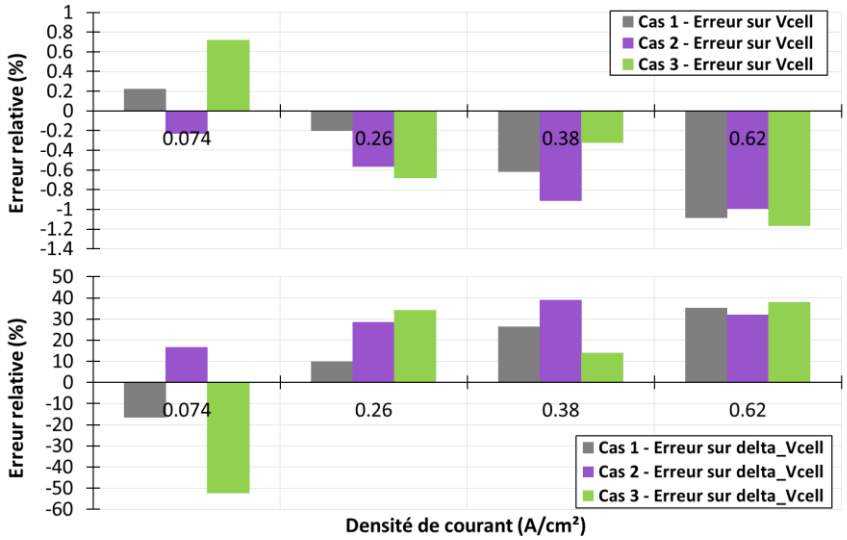


Figure IV.26 - Erreurs relatives sur la tension cellule moyenne et sur la chute de tension pour l'estimation de la courbe de réponse en tension à 778 h à l'aide du principe de superposition appliqué à partir des courbes V(t)

On constate que quel que soit le cas considéré, l'approche a tendance à sous-estimer la dégradation au niveau j_{Pmin} tandis qu'elle conduit plutôt à une surestimation de la dégradation aux autres niveaux de courant. A la différence de ce qui a été observé pour le Profil complet pour lequel le cas 3 a offert le meilleur compromis, c'est le cas 1 dans lequel on utilise les taux de dégradation moyens qui donne globalement la meilleure estimation de la courbe de réponse en tension reconstituée pour 778 h de profil de mission. L'estimation de la dégradation obtenue avec le cas 1 est plutôt satisfaisante, excepté pour le niveau j_{Pmax} où l'erreur commise sur l'estimation est plus élevée.

IV.4.c. Réflexions autour des résultats d'application du principe de superposition au « Cas école » à partir des courbes de polarisation

Les résultats d'application du principe de superposition au Profil « Cas école » sont plus mitigés que ce que l'on a pu observer pour le Profil complet. L'application du principe de superposition à la prédiction de la courbe de réponse en tension reconstituée à partir de la courbe V(t) donne des résultats plutôt satisfaisants et ne met pas en avant d'incohérence.

Au contraire, les résultats sont à première vue plus mitigés pour l'application du principe de superposition à partir des courbes de polarisation. On a pu constater, en regardant les données expérimentales des campagnes, que la dégradation de la tension cellule moyenne observée sur les courbes de polarisation est moins consistante avec la dégradation observée sur les différentes sous-missions. En effet, les taux de dégradation évalués pour le Profil « Cas école » devraient être plus proches des taux de dégradation déterminés pour la sous-mission P_{max}.

L'application de l'approche à partir des courbes de polarisation pour la campagne Profil complet (liée au profil de mission fourni par SAFRAN) avait conduit à des estimations de la dégradation satisfaisantes. Sachant que l'on a simplifié le Profil « Cas école » autant que possible pour éviter de faire trop d'hypothèses dans l'application du principe de superposition, on se demande ainsi pourquoi l'approche donne des résultats moins cohérents pour l'estimation des courbes de polarisation pour le Profil « Cas école » .

Au final, deux pistes peuvent expliquer les résultats plus mitigés de l'application de l'approche à la campagne Profil « Cas école » .

- **Première piste d'explication : différence de performances en début de vie (caractérisation 1 « aberrante » ? différences intrinsèques aux stacks ?)**

En comparant les courbes de polarisation obtenues en début de vie, on ne constate pas de différences significatives (du moins rédhibitoires) de performances par rapport aux courbes obtenues pour les autres stacks de vieillissement. Cependant, il est également possible de comparer les courbes de polarisation obtenues lors de la première caractérisation (correspondant bien au t_0 du profil joué) pour chaque stack de vieillissement. Pour rappel, une courbe de polarisation (sans SIE) est effectuée à 80°C puis à 65°C le premier jour de la campagne jouée. Le stack est ensuite maintenu au niveau P_{max} pendant la nuit jusqu'à la deuxième journée de campagne, et ce quel que soit le profil qui lui est imposé par la suite. La première caractérisation est ensuite réalisée lors de la deuxième journée de campagne. Cette procédure est la même pour toutes les campagnes. En plus de comparer les courbes de polarisation effectuées à 65°C en début de vie (c'est ce qui est fait sur la figure III.18 du chapitre III partie III.4.a), on peut donc également comparer les courbes de polarisation de la caractérisation n°1 pour toutes les campagnes afin de voir si l'on retrouve des différences de performances entre les différents stacks. Cette comparaison est présentée sur la figure IV.27.

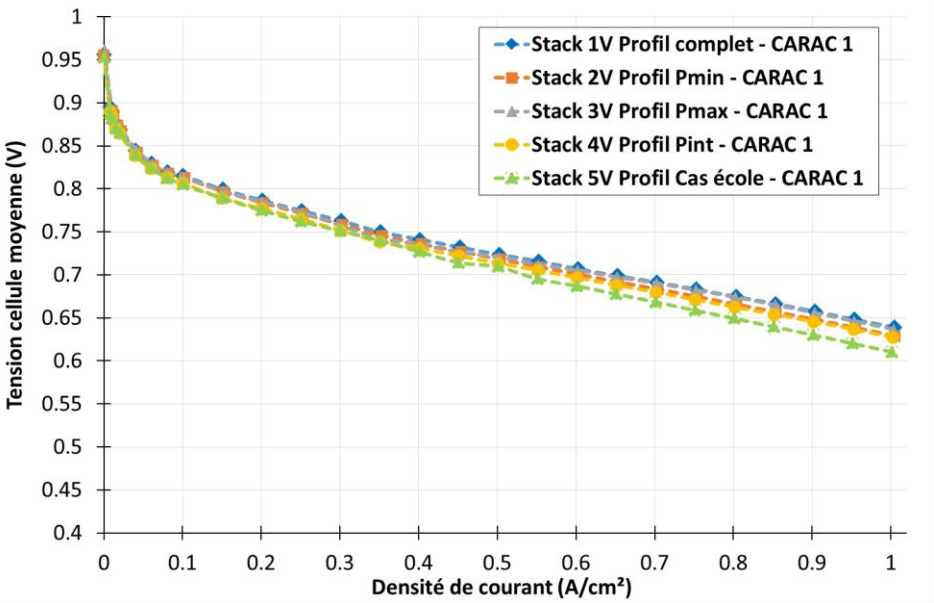


Figure IV.27 - Comparaison des courbes de polarisation issues de la première caractérisation pour chaque campagne de vieillissement

On observe que la courbe de polarisation pour la caractérisation n°1 du stack 5V utilisé pour le profil « Cas école » est en dessous des courbes obtenues pour les autres profils. La différence entre la tension cellule moyenne mesurée pour le palier à 1 A/cm² de la courbe de polarisation est d'environ 17 mV entre le stack 5V et le stack 4V. Cette différence ne semble pas significative. Cependant, comparée à l'ordre de grandeur de la chute de tension observée sur les courbes de polarisation pour le stack 5V testé lors de la campagne Profil « Cas école » (environ 31 mV entre les caractérisations 1 et 7), cette différence non expliquée peut s'avérer significative. En effet, la courbe de polarisation de la caractérisation n°1 sert de référence dans le calcul des taux de dégradation.

On choisit ici de corriger la courbe de polarisation n°1 pour voir si l'on obtient, à l'aide de l'approche, une estimation du vieillissement observé sur les courbes de polarisation plus cohérente. Pour cela, on remplace la courbe de polarisation de la caractérisation n°1 du stack 5V par la courbe de polarisation de la caractérisation n°1 du stack 4V, puisque les deux stacks avaient bien des performances très proches sur la première courbe de polarisation réalisée en début de vie à 65°C (hors caractérisation). Cette correction est illustrée sur la figure IV.28. Les taux de dégradation issus des courbes de polarisation sont donc recalculés pour le Profil « Cas école » avec cette nouvelle référence (ou correction) et sont comparés sur la figure IV.29 avec les taux de dégradation déterminés pour toutes les campagnes (taux qui ont été présentés précédemment en figure III.45).

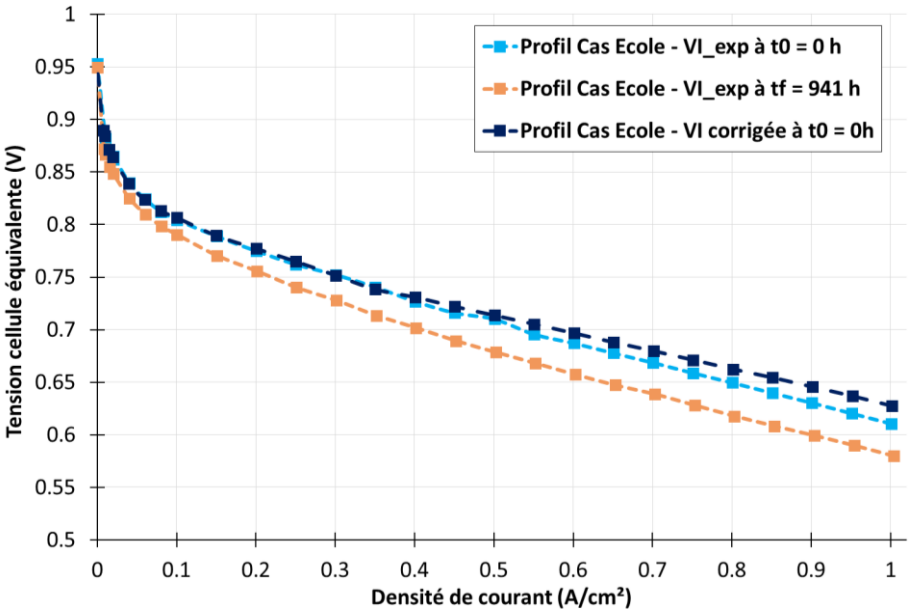


Figure IV.28 - Courbes de polarisation expérimentale et corrigée à t_0 et courbe de polarisation expérimentale à 941 h de profil de mission « Cas école »

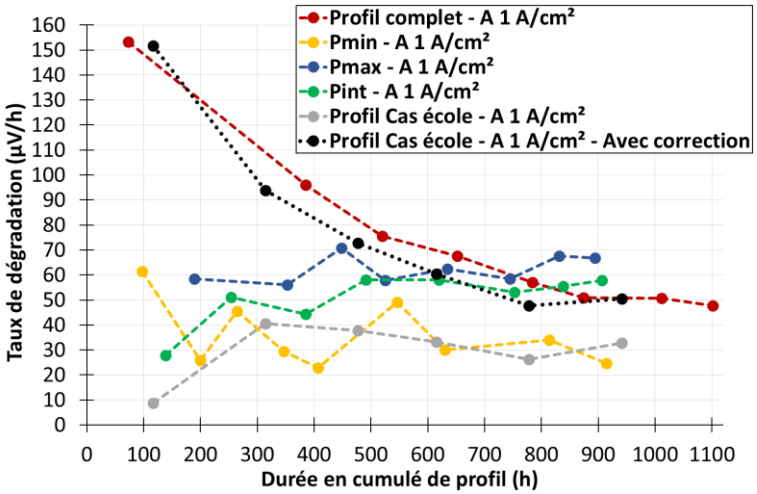


Figure IV.29 - Comparaison des taux de dégradation calculés à partir des courbes de polarisation à 1 A/cm² pour les différentes campagnes - Utilisation de la courbe corrigée pour la caractérisation 1 du Profil « Cas école »

On peut observer que la correction de la courbe de polarisation de la caractérisation n°1 pour le Profil « Cas école » modifie de façon manifeste la valeur des taux de dégradation ainsi que l'allure d'évolution du taux de dégradation au cours du temps. Les taux de dégradation déterminés à partir de la courbe corrigée sont plus élevés, ce qui est normal au vu de la chute de tension plus importante par rapport au cas non corrigé. En fin de campagne, les taux de dégradation attribués au Profil « Cas école » sont plus proches de ceux évalués pour la campagne Profil P_{max}, ce qui est alors plus cohérent avec l'approche basée sur le principe de superposition (puisqu'on passe une grande partie du profil « Cas école » à ce niveau). De plus, on remarque que l'allure d'évolution du taux de dégradation au cours du temps est similaire entre la campagne Profil complet et Profil « Cas école » , c'est-à-dire entre les deux campagnes où l'on a testé un profil de mission, ce qui est assez troublant. Cela peut nous conforter dans l'idée que la correction appliquée est pertinente.

Pour l'application du principe de superposition à la campagne Profil « Cas école » (à partir des courbes de polarisation), on utilise maintenant la courbe de polarisation corrigée pour la caractérisation n°1. Cela ne modifie pas les contributions de chacune des sous-missions calculées dans l'approche. Cela change uniquement la courbe de polarisation de départ à laquelle sont retranchées toutes les chutes de tension estimées à l'aide de l'approche. Les courbes de polarisation estimées à l'aide de l'approche pour t_{pm} = 941 h de profil de mission « Cas école » sont présentées sur la figure IV.30 et sont comparées à la courbe de polarisation expérimentale. On constate que la correction de la courbe de polarisation à t_0 améliore considérablement l'estimation de la dégradation due au Profil « Cas école ». L'erreur commise par l'approche est réduite, notamment aux densités de courant les plus élevées.

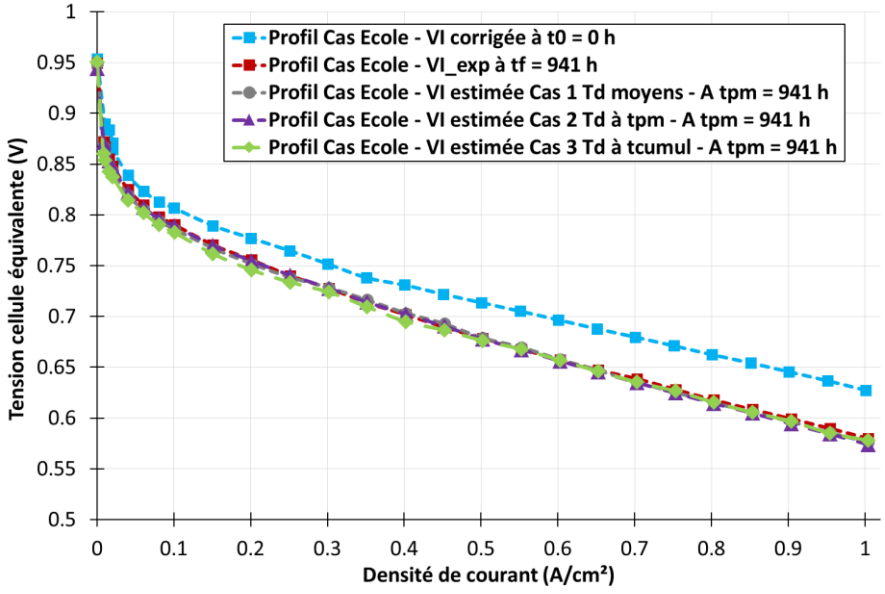


Figure IV.30 - Comparaison des courbes de polarisation expérimentale et estimée à l'aide du principe de superposition pour 941 h de profil de mission « Cas école »

Malgré ces résultats plutôt très encourageants, il n'est pas certain que la correction que l'on pratique ait un sens physique. Aucune déviance des conditions opératoires n'a été observée pendant la caractérisation n°1 de la campagne Profil « Cas école ». Le comportement du stack 5V lors du passage au niveau P_{max} entre la première et la deuxième journée de campagne ne présente pas de différence

majeure par rapport à celui observé pour les autres stacks. La caractérisation n°1 s'est donc déroulée *a priori* comme prévu.

Les observations issues des courbes de polarisation de la caractérisation n°1 pourraient laisser penser à un comportement différent du stack 5V lors des premières heures de fonctionnement : cela pourrait montrer que le stack 5V présente des propriétés intrinsèques différentes ou bien que le processus de rodage n'a pas été similaire par rapport aux autres stacks. D'ailleurs, l'étude des spectres d'impédance obtenus sur les paliers des courbes de polarisation à 1 A/cm² présentée en figure IV.31 met en avant une différence de résistance ohmique en début de vie pour les différents stacks testés. Cela est également visible si l'on compare les résistances ohmiques estimées en début de vie présentées sur la figure III.29 du chapitre III . La résistance ohmique évaluée pour le stack 5V est plus élevée que celles évaluées pour les stacks 1V, 2V et 3V (d'environ + 38 % à 1 A/cm²). De plus, celle-ci tend à diminuer au cours du temps pour la campagne « Cas école » alors que cette tendance n'est pas vérifiée pour les autres campagnes (pour laquelle la résistance ohmique augmente de façon nette au cours du temps). Le stack 4V présente également, dans une moindre mesure, une résistance ohmique plus importante que les trois premiers stacks de vieillissement mais son évolution au cours du temps est plutôt cohérente avec celles observées pour les stacks 1V, 2V et 3V. Les différences de valeurs de résistances ohmiques pourraient s'expliquer par une différence d'assemblage et de serrage pour les deux derniers stacks de vieillissement, et particulièrement pour le stack 5V. Le rodage est réalisé en interne dans les locaux de SAFRAN et nous n'avons pas la main sur cette phase. Etant donné la durée particulièrement longue qui sépare la réception des différents stacks au laboratoire, on ne peut être sûr que le processus de rodage ait été réalisé de manière identique chez l'industriel. Il se peut alors que la première dizaine d'heures d'essais réalisée en laboratoire sur le stack 5V soit influencée par le rodage du stack et que l'estimation du vieillissement pendant la campagne Profil « Cas école » en soit impacté. De même, on ne peut être certains que les propriétés des stacks soient rigoureusement identiques en début de vie pour l'ensemble des stacks testés. On se sait pas quel pourrait être l'impact réel de telles différences sur le vieillissement des stacks.

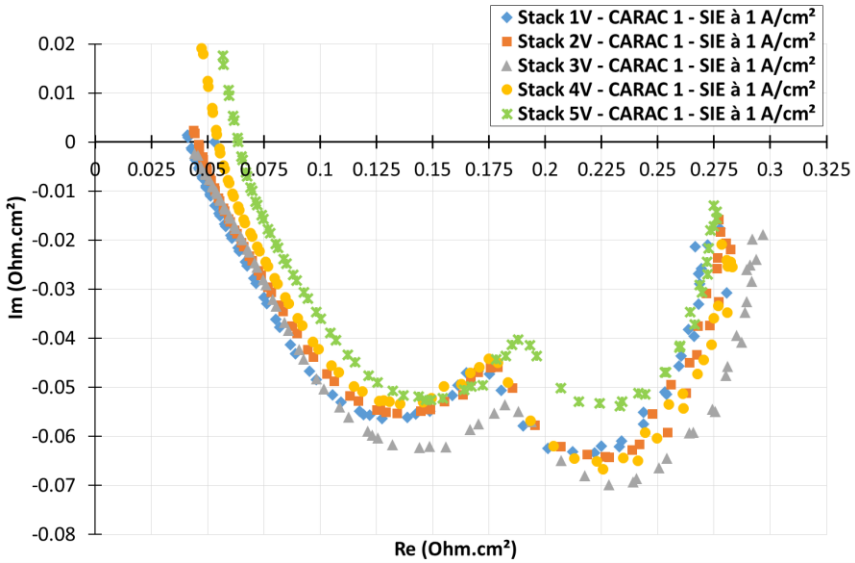


Figure IV.31 - Comparaison des spectres d'impédance obtenus pour le palier à 1 A/cm² de la courbe de polarisation de la caractérisation 1 pour chaque campagne de vieillissement

- **Deuxième piste d'explication : différences au niveau des configurations du banc de tests**

Une deuxième piste d'explication des résultats d'application au « Cas école » pourrait être des différences au niveau du banc de tests. Certes les essais ont été réalisés sur le même banc, mais celui-ci a subi des modifications plus ou moins importantes au cours du temps. Néanmoins, on a cherché pour chaque modification à ce que celle-ci ait le moins d'impact sur le comportement du banc et du stack. De plus, aucune différence majeure n'a été identifiée, *a minima* entre les deux dernières campagnes de vieillissement réalisées sur les stacks 4V et 5V (pas de modifications des boucles de régulation, ni des organes auxiliaires, etc.). Cette piste n'est donc pas privilégiée.

IV.5. Conclusion générale du chapitre

Dans ce chapitre, on a cherché à mettre en œuvre l'approche d'estimation du vieillissement introduite dans le chapitre III. L'approche proposée peut être appliquée en utilisant les données issues des courbes de polarisation. Différents cas ont été présentés pour le calcul des taux de dégradation qui interviennent dans le modèle. Le principe de superposition peut également être appliqué à partir des données issues des courbes V(t). Les différents exemples d'application montrent que l'approche proposée donne une estimation cohérente de la dégradation de la tension cellule moyenne aussi bien pour les courbes de polarisation que pour la courbe V(t) de la campagne Profil complet. Cela montre que les hypothèses proposées sont plutôt pertinentes dans le cas des campagnes réalisées.

L'approche proposée a également été appliquée à un profil de mission Cas école afin de voir si elle donnait également une estimation satisfaisante du vieillissement. Néanmoins, les résultats d'application se sont révélés plus mitigés que pour le Profil complet concernant la prédiction à partir des courbes de polarisation. Deux pistes (une liée aux propriétés du stack en début de campagne et l'autre au banc de tests) ont été proposées pour expliquer ces résultats quelque peu mitigés.

Une troisième piste d'explication pourrait être que l'approche proposée ne permet pas d'estimer le vieillissement comme on le pensait. Le principe de superposition tel qu'il est proposé dans ces travaux ne serait alors pas aussi « simplement » applicable. Il est possible aussi de s'interroger sur la complète pertinence de l'hypothèse adoptée selon laquelle la dynamique (phases de démarrage/arrêt, phases de caractérisation, fronts lents de courant) n'a pas d'impact fort sur le vieillissement.

Afin de valider l'une ou l'autre de ces pistes d'explications, il faudrait réaliser des campagnes d'essais supplémentaires. On pourrait par exemple tester à nouveau le profil complet ou le profil « Cas école » pour voir si l'allure du taux de dégradation suspectée pour des profils de mission (forts taux de dégradation sur les premières centaines d'heures puis stabilisation) est bien avérée. Cela permettrait de valider ou non que les résultats obtenus sont reproductibles. Tester à nouveau le profil « Cas école » pourrait permettre également d'expliquer les résultats mitigés d'application de l'approche : on pourrait voir si ces résultats sont dus à une particularité du stack (rodage différent des autres stacks par exemple) ou non. Il serait également intéressant de chercher à évaluer l'influence réelle des motifs dynamiques sur la dégradation du stack au travers d'une campagne dédiée.

Avec des allures pour les taux de dégradation telles qu'observées pendant les premières centaines d'heures, il est évident que le principe de superposition est non applicable pour une grande

partie de la campagne : on ne peut pas prédire des forts taux de dégradations à partir de taux plus faibles issus des sous-missions. De plus, nous avons vu toute la problématique de l'impact du moindre changement initial suspecté. La conséquence sous-jacente est alors : à partir de quel moment la méthode peut-elle fournir une bonne estimation ? Combien de temps faut-il pour estimer que le stack est en vieillissement « stabilisé » ?

Malgré tout, au regard des nombreux résultats encourageants obtenus, l'applicabilité du principe de superposition est avérée pour nous, même s'il est évident qu'il y a forcément des limites que l'on a commencé à percevoir.

CONCLUSION ET PERPECTIVES

L'objectif de cette thèse était de contribuer à la modélisation des performances et du vieillissement des piles à combustible PEM basses températures. Afin de répondre à cet objectif, les travaux de thèse ont été divisés en deux parties.

La première partie des travaux a été consacrée à l'étude de l'influence des conditions opératoires sur les performances des piles à combustible PEM basses températures. Afin de traiter cette problématique, des campagnes d'essais ont été réalisées selon la méthodologie des plans d'expériences (PEX). Les facteurs pris en compte ont été la température, la pression, les humidités relatives de gaz et les stœchiométries de gaz. Le domaine opératoire testé est assez vaste et comprend des conditions opératoires classiques pour des piles à combustible PEM mais également des conditions opératoires moins habituelles, qui pourraient présenter un intérêt pour des applications aéronautiques. Une attention particulière a ainsi été portée à l'étude du fonctionnement en basse pression (pression ≤ 1 bara). Des courbes de polarisation avec spectroscopies d'impédance ont été réalisées pour chacun des jeux de conditions opératoires testés dans les plans d'expériences. Afin d'évaluer le vieillissement du composant et l'impact des phénomènes réversibles au cours d'une campagne PEX, des courbes de polarisation de référence ont été effectuées en début et en fin de chaque journée d'essais. Ces courbes ont pu ainsi être comparées les unes par rapport aux autres.

Au total, quatre campagnes d'essais PEX ont été accomplies sur quatre stacks composés de trois AME différents. Ces campagnes ont permis de valider la pertinence de notre méthodologie qui semble offrir un compromis intéressant entre durée des essais et qualité des résultats obtenus. Le suivi des courbes de référence apporte des informations essentielles sur la dégradation du stack au cours des campagnes mais également sur l'impact que peuvent avoir les phénomènes réversibles sur les performances. Ce suivi doit alerter sur d'éventuelles dérives dans l'évaluation des performances liées au changement de conditions opératoires. Dans notre cas, le suivi des courbes de référence a montré que les résultats expérimentaux obtenus sont pertinents puisque l'influence du vieillissement et des pertes réversibles reste relativement limitée pour une part importante des campagnes. Cependant, la méthodologie employée possède ses limites : il est compliqué d'éviter toute dégradation au cours de la campagne, et il faut donc conserver un nombre de points raisonnables. De plus, certains points étant plus dégradants que les autres, il faut veiller à ne pas les multiplier. Peut-être est-il plus pertinent de réaliser des campagnes courtes sur plusieurs stacks composés des mêmes AME plutôt que de réaliser une campagne longue sur un même stack. Néanmoins, il faut alors s'assurer que le comportement et les performances d'un même jeu d'AME sont similaires d'un stack à un autre, ce qui suppose notamment un montage et un rodage identiques d'un stack à un autre.

Concernant l'influence des conditions opératoires sur les performances, une base de données très riche a été obtenue sur trois types d'AME, sachant que les travaux présentés dans ce manuscrit ont principalement portés sur le jeu d'AME n°3. Les essais ont mis en évidence la sensibilité de l'AME testé vis-à-vis des phénomènes d'assèchement des couches actives, notamment lorsqu'on opère à une température élevée ou à une stœchiométrie air plus importante. Les investigations réalisées en basse pression ont montré les problématiques liées à un fonctionnement à de telles pressions : celles-ci sont responsables d'une diminution de la concentration en gaz mais aussi d'une humidification moins

bonne de la membrane, ce qui entraîne une diminution des performances importante par rapport aux points réalisés à des pressions classiques.

Les travaux futurs devraient dans un premier temps se concentrer à déterminer quelles peuvent êtres les conditions opératoires « optimales » d'un point de vue des performances pour les jeux d'AME testés, notamment concernant la température, les humidités relatives de gaz et la stœchiométrie air. En ce sens, il serait également enrichissant de continuer à explorer des conditions opératoires moins classiques, qui pourraient également permettre de mieux comprendre le comportement des jeux d'AME. Les performances obtenues à basses températures (inférieures à 65°C) montrent que ces points pourraient être intéressants, bien que cela n'aille pas dans le sens de l'intégration système qui pousse à augmenter la température de fonctionnement. Il faudrait également voir si une stratégie particulière (dans le sens d'un choix de conditions opératoires) ne pourrait pas compenser la chute de performances observées aux basses pressions bien que les premières recherches réalisées ici n'aient pas été concluantes. L'ensemble des ces investigations devra être réalisé en discussion avec le partenaire industriel, car il ne faut pas perdre de vue que les conditions opératoires « optimales » au niveau du composant ne sont pas nécessairement « optimales » d'un point de vue du système, comme cela a été rappelé juste avant. L'étape suivante serait de s'intéresser à la stabilité des performances au cours du temps. En effet, certains points semblent montrer des signes d'instabilités (par exemple lorsqu'on combine basse pression et forte température) et ne sont probablement pas exploitables quelle que soit l'application visée autrement que de façon ponctuelle. Une dernière étape serait d'examiner les conditions opératoires sélectionnées d'un point de vue du vieillissement du composant afin de déterminer quel jeu de conditions opératoires est favorable.

Les travaux réalisés en vue de contribuer à la modélisation des performances en fonction des conditions opératoires ont confirmé l'intérêt et la pertinence du modèle proposé précédemment dans la thèse d'I. Labach. La méthodologie proposée ici, qui part d'une modélisation courbe à courbe pour aboutir à des lois de variations des paramètres du modèle en fonction des conditions opératoires, est un outil intéressant pour construire un modèle cohérent qui prend en compte les particularités liées aux AME testés. Pour la plupart des paramètres, il est nécessaire d'utiliser des lois de variation empiriques, faute de pouvoir proposer des lois de variation « physiques ». Le modèle proposé permet bien d'estimer les performances obtenues pour les points du PEX ayant servi à ajuster le modèle. Néanmoins, on a pu voir que celui-ci avait parfois du mal à reproduire l'inflexion de certaines courbes de polarisation autour de 0.2 A/cm², ce qui entraîne alors une erreur dans l'estimation de la tension cellule moyenne aux densités de courant moyennes et élevées.

Le modèle a également été testé dans le but de faire de la prédiction. La prédiction des performances au sein du domaine opératoire sur lequel a été construit le modèle (autrement dit en interpolation) semble *a priori* satisfaisante grâce à une estimation plutôt bonne des paramètres du modèle à l'aide des lois de variation. Les ordres de grandeur des valeurs prédites par les lois de variation sont tout à fait cohérents avec les valeurs données par une identification courbe à courbe, même si la prédiction de la densité de courant parasite J_n semble plutôt limitée. On soupçonne que cela soit dû à une dispersion plus importante des valeurs de J_n pour les jeux de conditions opératoires, ce paramètre étant très sensible à l'état général du stack (ce qui est visible sur les valeurs obtenues lors de l'identification courbe à courbe mais également sur les valeurs issues de voltammétries cycliques réalisées dans des essais préliminaires). La prédiction des performances à l'extérieur du domaine opératoire (autrement dit en extrapolation) a également mis en évidence les limites du

modèle construit. Si la prédiction du paramètre J_n reste là encore imprécise, l'estimation des autres paramètres (densité de courant d'échange J_0, résistance de diffusion R_{diff} et résistance ohmique R_{ohm}) à l'aide des lois de variation a également montré quelques faiblesses pour les conditions opératoires éloignées du domaine opératoire de départ. Les lois de variation proposées ont du mal à reproduire l'évolution non linéaire de ces paramètres en fonction de la pression et de la température. Cela est somme toute logique, notamment puisqu'on raisonne sur une résistance de diffusion selon l'hypothèse que les phénomènes de diffusion se comportent de manière linéaire avec le courant, hypothèse forcément limitante dans certaines conditions. Il faut également conserver en tête que le vieillissement du stack testé lors de la campagne a affecté la valeur de certains paramètres de façon plutôt significative, principalement pour R_{diff} et R_{ohm}. Cela peut expliquer une partie de l'erreur faite dans la prédiction de ces paramètres à l'aide des lois de variation bien qu'il soit difficile de quantifier l'impact concret du vieillissement sur l'estimation de ces paramètres.

Il serait intéressant de chercher à décomposer la résistance de diffusion en deux termes : un premier terme lié à la diffusion des gaz actifs et un second terme lié à la résistance de diffusion des protons au sein des couches actives. La résistance de diffusion serait alors la somme de deux résistances, associées chacune à une type de phénomène. Cette décomposition permettrait notamment de mieux appréhender le comportement du composant en fonction des conditions opératoires mais peut-être également d'affiner le modèle proposé. Néanmoins, il semble à ce jour difficile de proposer pour ces résistances une loi de variation basée sur des relations « physiques ».

Pour la suite des travaux, il est nécessaire de continuer à travailler sur les lois de variation des paramètres en fonction des conditions opératoires. Pour cela, plutôt que de chercher à modifier la forme des lois de variation, il faudrait voir quelles sont les données d'entrées nécessaires (dans le sens « indispensables ») pour construire des lois de variation aptes à prédire les performances du composant sur l'ensemble des points testés. Dans notre cas, il n'est peut-être pas possible de construire des lois de variation capables de prédire les performances en extrapolation en utilisant uniquement les données du PEX Benchmark.

Une piste d'amélioration du modèle proposé serait qu'il soit capable de reproduire l'inflexion de la courbe de polarisation autour de 0.2 A/cm². En effet, la contrainte du changement de régime de fonctionnement entre stœchiométrie fixe/débit fixe, bien qu'inhérente au banc de tests utilisé, pourrait se retrouver également au niveau système. L'idée alors serait d'identifier deux valeurs pour le paramètres J_0 pour une même courbe de polarisation, valeurs correspondant aux deux régimes de fonctionnement.

Il est intéressant de continuer à appliquer la méthodologie proposée à d'autres types de piles à combustible et à d'autres domaines opératoires. Néanmoins, il semble très difficile voire utopique de pouvoir proposer des lois de variation universelles. On peut cependant essayer de dégager des tendances générales d'évolution des paramètres du modèle en fonction des conditions opératoires.

La deuxième partie des travaux de thèse a porté sur l'étude du vieillissement d'une pile à combustible PEM soumise à un profil de mission donné et sur la mise en place d'une méthodologie d'estimation de ce vieillissement. On souhaitait ici estimer la dégradation d'un composant liée à l'application d'un profil de mission aéronautique défini par le partenaire industriel. Des réflexions ont permis de proposer une approche d'estimation basée sur le principe de superposition. Des campagnes de vieillissement ont été réalisées afin d'éprouver l'approche. Au total, cinq campagnes de

vieillissement d'au moins 900 h chacune ont été effectuées sur des stacks supposés identiques : deux profils de mission et trois sous-missions quasi-statiques (liées chacune à un niveau de courant donné) ont été testés dans ces campagnes. Les résultats expérimentaux montrent une dégradation du composant différente suivant la sollicitation appliquée et apportent de nombreuses informations sur l'évolution au cours du temps de différents paramètres tels que la résistance ohmique, la surface active électrochimique ou la densité de courant de crossover. Un travail a également été fait pour proposer différentes méthodes d'évaluation du taux de dégradation de la tension cellule moyenne, à partir des courbes de polarisation ou bien à partir de ce que l'on appelle les courbes V(t) (qui correspondent au suivi de la tension cellule moyenne mesurée au cours du profil joué).

Afin de compléter la base de données expérimentales, il pourrait être intéressant de réaliser d'autres campagnes de sous-missions en testant par exemple d'autres niveaux de courant. Cela donnerait une meilleure image de la tendance d'évolution du vieillissement en fonction du niveau de courant imposé. De même, il nous paraît primordial de consacrer des essais à l'évaluation de la dégradation due aux phases dynamiques, qu'il s'agisse des rampes de courant ou des phases de démarrage/arrêt.

Une problématique importante dans l'évaluation du vieillissement est la séparation des pertes réversibles et irréversibles. En effet, on a pu mettre en évidence que les phénomènes réversibles impactaient de façon notable la caractérisation des performances et donc nécessairement l'évaluation du vieillissement et le calcul du taux de dégradation. Des travaux futurs devront nécessairement chercher à isoler clairement les pertes réversibles du vieillissement irréversible. On a proposé dans ce manuscrit de privilégier pour l'évaluation du vieillissement l'utilisation de données mesurées à la suite d'une caractérisation, mais cela ne permet certainement pas « d'effacer » totalement les phénomènes réversibles. Il faut pour cela être capable de comprendre les causes exactes de ces phénomènes et leurs impacts réels sur les performances mais également sur le vieillissement du composant (savoir notamment jusqu'à quel point ces pertes sont réellement « réversibles »). L'idée serait ensuite de proposer des stratégies au niveau système visant à limiter l'influence des pertes réversibles, en jouant par exemple sur les caractéristiques des phases de démarrages/arrêts (temps passé à l'OCV, refroidissement du composant, balayage en azote,…), sur la fréquence de ces phases, etc.

A partir des résultats expérimentaux, des mises en œuvre concrètes de l'approche d'estimation du vieillissement ont été proposées. Dans un premier temps, on a cherché à estimer la dégradation de la tension cellule moyenne due à l'application du profil de mission fourni par l'industriel. Les résultats d'application ont montré que l'approche conduit à une estimation cohérente du vieillissement observable sur les courbes de polarisation mais également sur la courbe V(t). Cela semble confirmer que les hypothèses faites, notamment celle supposant que l'impact des phases dynamiques sur la dégradation est négligeable, sont consistantes avec la réalité. Néanmoins, on a pu remarquer que les estimations du vieillissement ne sont satisfaisantes qu'à partir d'environ 800 h de profil de mission, ce qui s'explique notamment par l'allure des taux de dégradation obtenus pour la campagne Profil complet. Les résultats montrent également que si l'on avait raccourci les campagnes dans lesquelles on a testé les sous-missions (quelques centaines d'heures au lieu de plus de 900 h), on aurait obtenu également une estimation cohérente du vieillissement après 800 h de profil de mission, étant donné que les taux de dégradation évalués sont assez stables au cours des campagnes de sous-mission.

L'approche a également été appliquée au profil « Cas école » mais les résultats d'estimation du vieillissement sont plus mitigés. Cela pourrait cependant s'expliquer par un comportement

particulier du stack testé dans la campagne profil « Cas école » en début de vie (par exemple un rodage différent des autres stacks) même si l'on manque d'éléments pour vérifier cette hypothèse. Ce problème met en évidence la nécessité d'avoir des composants réellement similaires en début de vie d'un point de vue de leurs caractéristiques, du montage et du rodage qu'ils ont subis, etc. Il faut également pouvoir bien caractériser les composants en début de vie car le principe de superposition dépend fortement de la première caractérisation réalisée.

Bien que des limites soient apparues dans ces premiers travaux, l'ensemble des résultats obtenus semble confirmer l'intérêt du principe de superposition appliqué à l'estimation du vieillissement d'une pile à combustible.

Dans de futurs travaux, il serait réellement intéressant de valider l'approche sur d'autres profils de mission étant donné les résultats mitigés de l'application de l'approche au profil « Cas école », voire même de reproduire la campagne « Cas école » sur un stack plus fiable.

Il faudrait également tester des sous-missions dynamiques dans des campagnes dédiées pour voir quelles seraient les estimations du vieillissement en intégrant les données expérimentales issues de ces campagnes. L'hypothèse adoptée selon laquelle les dynamiques n'ont pas impacté fortement la dégradation du composant pourrait ainsi être validée concrètement, bien qu'elle n'ait pas été remise en question par les résultats obtenus jusque là. L'évaluation de la dégradation des phases de démarrage/arrêt dans une campagne d'essais nous parait également primordiale, étant donné que l'on sait que ces phases peuvent être fortement dégradantes pour des applications liées au transport. Néanmoins, pour cela, il est nécessaire de pouvoir définir clairement une procédure de démarrage/arrêt qui soit représentative de la « vraie vie » du composant et d'être ensuite capable d'appliquer cette procédure sur les bancs de test en laboratoire.

De futurs travaux sont prévus au laboratoire afin d'appliquer le même type d'approche basée sur le principe de superposition à d'autres types de piles à combustible (technologie différente, nombre de cellules ou surface active différents, etc.), pour voir si l'approche proposée est générique. L'idée est notamment de voir si les tendances d'évolution du taux de dégradation en fonction de la sollicitation appliquée mises en lumière dans ces travaux sont similaires à ce qui peut être obtenu sur d'autres types de piles à combustible.

Une des limites de l'approche proposée est liée à la prise en compte des variations de conditions opératoires. Dans les travaux proposés dans ce manuscrit, on a travaillé à conditions opératoires fixes, ce qui simplifie l'application du principe de superposition. Néanmoins, dès lors que les conditions opératoires ne sont plus constantes lors du profil de mission, il faut réfléchir à quelles en sont les répercussions sur la construction des sous-missions : doit-on appliquer ce changement de conditions opératoires à l'ensemble des sous-missions ? Doit-on l'appliquer uniquement au palier (ou au point de fonctionnement) concerné par la variation de conditions opératoires dans le profil de mission ? Il est clair que cela nécessite des réflexions et des investigations plus poussées.

Enfin, dans l'approche d'estimation du vieillissement proposée, on ne s'est intéressé qu'à la dégradation au travers du suivi de la tension cellule moyenne. Cependant, d'autres paramètres peuvent être des indicateurs du vieillissement du composant : résistance ohmique, surface active, etc. Il pourrait donc être intéressant de voir si le principe de superposition est applicable également à ces paramètres et de quelle manière. On peut d'ores et déjà supposer que l'application du principe de superposition à ces autres indicateurs sera plus compliquée, notamment car ceux-ci peuvent être plus dispersés d'un composant à un autre en début de vie mais également parce qu'ils peuvent être très sensibles à l'état global du stack.

REFERENCES

Références pour l'introduction

[Int-1] ICAO, « ICAO Long-Term Traffic Forecasts », Rapport disponible sur www.icao.int, juill. 2016.

[Int-2] IATA, « L'IATA prévoit 8,2 milliards de voyageurs aériens en 2037 », Communiqué de presse disponible sur www.iata.org, oct. 2018.

[Int-3] ICCT, B. Graver et K. Zhang, CO2 emissions from commercial aviation, Working paper disponible sur www.theicct.org, sept. 2019.

[Int-4] ATAG, Données disponibles sur www.atag.org, catégorie Facts and Figures, consulté en oct. 2019.

[Int-5] V. Grewe, « Climate Impact of Aviation CO_2 and non-CO_2 effects and examples for mitigation options », DLR T&E Workshop, 23 Janv. 2018

[Int-6] G. Dutheil, « Pourquoi "la honte de prendre l'avion" inquiète les compagnies aériennes », *Le Monde*, 03 juin 2019

[Int-7] Direction générale de l'Aviation civile, « Aviation & Changement climatique », Brochure disponible sur www.ecologique-solidaire.gouv.fr, mars 2018.

[Int-8] A. Gong et D. Verstraete, « Fuel cell propulsion in small fixed-wing unmanned aerial vehicles: Current status and research needs », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, n° 33, p. 21311‑21333, août 2017.

[Int-9] US Naval Research Laboratory, « Ion Tiger Fuel Cell Powered UAV », Research Highligths, article disponible sur www.nrl.navy.mil, consulté en oct. 2019.

[Int-10] J-P. Chessel, « Stratobus », Colloque Chimie, aéronautique et espace, Fondation de la Maison de la chimie, accessible sur le site de MediaChimie www.mediachimie.org, 8 nov. 2017

[Int-11] T. Koehler, « A green machine », Boeing Frontiers, p. 44, mai 2008.

[Int-12] G. Romeo, F. Borello, G. Correa, et E. Cestino, « ENFICA-FC: Design of transport aircraft powered by fuel cell & flight test of zero emission 2-seater aircraft powered by fuel cells fueled by hydrogen », *Int. J. Hydrogen Energ.*, vol. 38, n° 1, p. 469‑479, janv. 2013.

[Int-13] J. Kallo, G. Renouard Vallet, M. Saballus, G. Schmithals, J. Schirmer, et K. Andreas Friedrich, « Fuel Cell System Development and Testing for Aircraft Applications », janv. 2010.

[Int-14] P. Rathke, J. Kallo, J. Schirmer, T. Stephan, W. Waiblinger, et J. Weiss-Ungethüm, « Antares DLR-H2 – Flying Test Bed for Development of Aircraft Fuel Cell Systems », *ECS Trans.*, vol. 51, n° 1, p. 229-241, juin 2013.

[Int-15] G. Renouard-Vallet, M. Saballus, G. Schmithals, J. Schirmer, J. Kallo, et K. Andreas Friedrich, « Improving the environmental impact of civil aircraft by fuel cell technology: concepts and technological progress », *Energ. Environ. Sci.*, vol. 3, n° 10, p. 1458‑1468, août 2010.

[Int-16] K. A. Friedrich, « Fuel Cells for Aircraft Applications: Activities of DLR», Fuel Cells for Aircraft Application, Hamburg, 26 sept. 2013

[Int-17] J. Kallo, « Emission-free airports – DLR develops a fuel cell-powered electric nose wheel for commercial aircraft », Archive consultable sur le site Internet du DLR www.dlr.de, 11 déc. 2011.

[Int-17] J. Kallo, « Emission-free airports – DLR develops a fuel cell-powered electric nose wheel for commercial aircraft », Archive consultable sur le site Internet du DLR www.dlr.de, 11 déc. 2011.

[Int-18] G. Renouard-Valleta, M. Saballus, P. Schumann, J. Kallo, K. A. Friedrich, H. Müller-Steinhagen, « Fuel cells for civil aircraft application: On-board production of power, water and inert gas », *Chemical Engineering Research and Design*, n°90, p. 3-10, 2012.

Références pour le chapitre I

[Ch.I-1] L. Wang, A. Husar, T. Zhou, et H. Liu, « A parametric study of PEM fuel cell performances », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 28, n° 11, p. 1263-1272, nov. 2003.

[Ch.I-2] M. G. Santarelli et M. F. Torchio, « Experimental analysis of the effects of the operating variables on the performance of a single PEMFC », *Energy Conversion and Management*, vol. 48, n° 1, p. 40-51, janv. 2007.

[Ch.I-3] W. Yuan, Y. Tang, M. Pan, Z. Li, et B. Tang, « Model prediction of effects of operating parameters on proton exchange membrane fuel cell performance », *Renewable Energy*, vol. 35, n° 3, p. 656-666, mars 2010.

[Ch.I-4] Q. Yan, H. Toghiani, et H. Causey, « Steady state and dynamic performance of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) under various operating conditions and load changes », *Journal of Power Sources*, vol. 161, n° 1, p. 492-502, oct. 2006.

[Ch.I-5] Q. Zhang, R. Lin, L. Técher, et X. Cui, « Experimental study of variable operating parameters effects on overall PEMFC performance and spatial performance distribution », *Energy*, vol. 115, p. 550-560, nov. 2016.

[Ch.I-6] X. Cheng *et al.*, « A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation », *Journal of Power Sources*, vol. 165, n° 2, p. 739-756, mars 2007.

[Ch.I-7] Site Internet de Windows to the Universe [En ligne]. Disponible sur : https://www.windows2universe.org/earth/Atmosphere/pressure_vs_altitude.html.

[Ch.I-8] C. Werner, G. Preiß, F. Gores, M. Griebenow, et S. Heitmann, « A comparison of low-pressure and supercharged operation of polymer electrolyte membrane fuel cell systems for aircraft applications », *Progress in Aerospace Sciences*, vol. 85, p. 51-64, août 2016.

[Ch.I-9] J. Kallo, G. Renouard Vallet, M. Saballus, G. Schmithals, J. Schirmer, et K. Andreas Friedrich, « Fuel Cell System Development and Testing for Aircraft Applications », janv. 2010.

[Ch.I-10] J. W. Pratt, J. Brouwer, et G. S. Samuelsen, « Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cell at High-Altitude Conditions », *Journal of Propulsion and Power*, vol. 23, n° 2, p. 437-444, 2007.

[Ch.I-11] Y. Luo et K. Jiao, « Cold start of proton exchange membrane fuel cell », *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 64, p. 29-61, janv. 2018.

[Ch.I-12] V. Reguillet, « Caractérisation d'un système pile à combustible en vue de garantir son démarrage et fonctionnement à température ambiante négative », juin 2013.

[Ch.I-13] T. Hordé, « Étude de systèmes pile à combustible hybridés embarqués pour l'aéronautique », phdthesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012.

[Ch.I-14] Y. Hou, D. Hao, J. Shen, P. Li, T. Zhang, et H. Wang, « Effect of strengthened road vibration on performance degradation of PEM fuel cell stack », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, n° 9, p. 5123-5134, mars 2016.

[Ch.I-15] J. Goupy et L. Creighton, *Introduction aux plans d'expériences - 5e éd.: Toutes les techniques nécessaires à la conduite d'une étude*. Dunod, 2013.

[Ch.I-16] B. Wahdame, D. Candusso, X. François, F. Harel, J.-M. Kauffmann, et G. Coquery, « Design of experiment techniques for fuel cell characterisation and development », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, n° 2, p. 967-980, janv. 2009.

[Ch.I-17] R. C. Dante *et al.*, « Fractional factorial design of experiments for PEM fuel cell performances improvement », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 28, n° 3, p. 343-348, mars 2003.

[Ch.I-18] M. F. Torchio, M. G. Santarelli, et A. Nicali, « Experimental analysis of the CHP performance of a PEMFC stack by a 24 factorial design », *Journal of Power Sources*, vol. 149, p. 33-43, sept. 2005.

[Ch.I-19] W.-L. Yu, S.-J. Wu, et S.-W. Shiah, « Parametric analysis of the proton exchange membrane fuel cell performance using design of experiments », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, n° 9, p. 2311-2322, mai 2008.

[Ch.I-20] S. Wasterlain *et al.*, « Study of temperature, air dew point temperature and reactant flow effects on proton exchange membrane fuel cell performances using electrochemical spectroscopy and voltammetry techniques », *Journal of Power Sources*, vol. 195, n° 4, p. 984-993, févr. 2010.

[Ch.I-21] S. Flick, M. Schwager, E. McCarthy, et W. Mérida, « Designed experiments to characterize PEMFC material properties and performance », *Applied Energy*, vol. 129, p. 135-146, sept. 2014.

[Ch.I-22] S.-J. Cheng, J.-M. Miao, et S.-J. Wu, « Investigating the effects of operational factors on PEMFC performance based on CFD simulations using a three-level full-factorial design », *Renewable Energy*, vol. 39, n° 1, p. 250-260, mars 2012.

[Ch.I-23] 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, n° 2, p. 166-177, 2017.

[Ch.I-24] S. Kaytakoğlu et L. Akyalçın, « Optimization of parametric performance of a PEMFC », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, n° 17, p. 4418-4423, déc. 2007.

[Ch.I-25] S.-J. Wu, S.-W. Shiah, et W.-L. Yu, « Parametric analysis of proton exchange membrane fuel cell performance by using the Taguchi method and a neural network », *Renewable Energy*, vol. 34, n° 1, p. 135-144, janv. 2009.

[Ch.I-26] S. J. C. Cleghorn *et al.*, « A polymer electrolyte fuel cell life test: 3 years of continuous operation », *Journal of Power Sources*, vol. 158, n° 1, p. 446-454, juill. 2006.

[Ch.I-27] M. Schulze, N. Wagner, T. Kaz, et K. A. Friedrich, « Combined electrochemical and surface analysis investigation of degradation processes in polymer electrolyte membrane fuel cells », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 6, p. 2328-2336, janv. 2007.

[Ch.I-28] S. Kundu, M. Fowler, L. C. Simon, et R. Abouatallah, « Reversible and irreversible degradation in fuel cells during Open Circuit Voltage durability testing », *Journal of Power Sources*, vol. 182, n° 1, p. 254-258, juill. 2008.

[Ch.I-29] C. Werner, L. Busemeyer, et J. Kallo, « The impact of operating parameters and system architecture on the water management of a multifunctional PEMFC system », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, n° 35, p. 11595-11603, sept. 2015.

[Ch.I-30] B. Wahdame, « Analyse et optimisation du fonctionnement de piles à combustible par la méthode des plans d'expériences », phdthesis, Université de Franche-Comté ; Université de Technologie de Belfort-Montbeliard, 2006.

[Ch.I-31] J. Zhang, Y. Tang, C. Song, J. Zhang, et H. Wang, « PEM fuel cell open circuit voltage (OCV) in the temperature range of 23°C to 120°C », *Journal of Power Sources*, vol. 163, n° 1, p. 532-537, déc. 2006.

Références pour le chapitre II

[Ch.II-1] I. Labach, « Caractérisation et modélisation de piles à combustible et d'électrolyseurs PEM à conditions opératoires variables, en vue de leur association », Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2016.

[Ch.II-2] G. Fontes, « Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques », Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2005.

[Ch.II-3] S. S. Kocha, J. D. Yang, et J. S. Yi, « Characterization of gas crossover and its implications in PEM fuel cells », *AIChE Journal*, vol. 52, n° 5, p. 1916-1925, 2006.

[Ch.II-4] 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, n° 1, p. 3-22, févr. 2008.

[Ch.II-5] Y. Shao, G. Yin, et Y. Gao, « Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell », *Journal of Power Sources*, vol. 171, n° 2, p. 558-566, sept. 2007.

[Ch.II-6] S. Maass, F. Finsterwalder, G. Frank, R. Hartmann, et C. Merten, « Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes », *Journal of Power Sources*, vol. 176, n° 2, p. 444-451, févr. 2008.

[Ch.II-7] S. Zhang, X.-Z. Yuan, J. N. C. Hin, H. Wang, K. A. Friedrich, et M. Schulze, « A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells », *Journal of Power Sources*, vol. 194, n° 2, p. 588-600, déc. 2009.

[Ch.II-8] R. M. Darling et J. P. Meyers, « Kinetic Model of Platinum Dissolution in PEMFCs », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, n° 11, p. A1523-A1527, nov. 2003.

[Ch.II-9] 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 », 2018.

[Ch.II-10] 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, n° 10, p. A1955-A1963, oct. 2006, doi: 10.1149/1.2266294.

[Ch.II-11] 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, n° 5, p. F384-F392, janv. 2016, doi: 10.1149/2.0701605jes.

[Ch.II-12] R. L. Edwards et A. Demuren, « Interface model of PEM fuel cell membrane steady-state behavior », *Int J Energy Environ Eng*, vol. 10, n° 1, p. 85-106, mars 2019, doi: 10.1007/s40095-018-0288-2.

[Ch.II-13] O. Rallières, « Modélisation et caractérisation de Piles A Combustible et Electrolyseurs PEM », Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2011.

[Ch.II-14] M. Zeïdan, « Etude expérimentale et modélisation d'une micropile à combustible à respiration », Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2011.

[Ch.II-15] T. Gaumont, « Résistance protonique d'électrodes de piles à combustible à membrane (PEMFC) : effets de l'humidité et des dégradations », Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2017.

Références pour le chapitre III

[Ch.III-1] R. Borup *et al.*, « Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation », *Chem. Rev.*, vol. 107, n° 10, p. 3904-3951, oct. 2007.

[Ch.III-2] Y. Shao, G. Yin, et Y. Gao, « Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell », *Journal of Power Sources*, vol. 171, n° 2, p. 558-566, sept. 2007.

[Ch.III-3] 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, n° 1, p. 3-22, févr. 2008.

[Ch.III-4] S. Zhang, X.-Z. Yuan, J. N. C. Hin, H. Wang, K. A. Friedrich, et M. Schulze, « A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells », *Journal of Power Sources*, vol. 194, n° 2, p. 588-600, déc. 2009.

[Ch.III-5] R. M. Darling et J. P. Meyers, « Mathematical Model of Platinum Movement in PEM Fuel Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, n° 1, p. A242-A247, janv. 2005.

[Ch.III-6] W. Bi et T. F. Fuller, « Modeling of PEM fuel cell Pt/C catalyst degradation », *Journal of Power Sources*, vol. 178, n° 1, p. 188-196, mars 2008.

[Ch.III-7] R. K. Ahluwalia *et al.*, « Dynamics of Particle Growth and Electrochemical Surface Area Loss due to Platinum Dissolution », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, n° 3, p. F291-F304, janv. 2014.

[Ch.III-8] J. P. Meyers et R. M. Darling, « Model of Carbon Corrosion in PEM Fuel Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, n° 8, p. A1432-A1442, août 2006.

[Ch.III-9] N. Takeuchi et T. Fuller, « Modeling of Transient State Carbon Corrosion for PEMFC Electrodes », *ECS Trans.*, vol. 11, n° 1, p. 1021-1029, sept. 2007.

[Ch.III-10] J. Hu, P. C. Sui, S. Kumar, et N. Djilali, « Modelling and simulations of carbon corrosion during operation of a Polymer Electrolyte Membrane fuel cell », *Electrochimica Acta*, vol. 54, n° 23, p. 5583-5592, sept. 2009.

[Ch.III-11] S. R. Dhanushkodi, S. Kundu, M. W. Fowler, et M. D. Pritzker, « Use of mechanistic carbon corrosion model to predict performance loss in Polymer Electrolyte Membrane fuel cells », *Journal of Power Sources*, vol. 267, p. 171-181, déc. 2014.

[Ch.III-12] A. Kusoglu et A. Z. Weber, « A Mechanistic Model for Pinhole Growth in Fuel-Cell Membranes during Cyclic Loads », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, n° 8, p. E3311-E3322, janv. 2014.

[Ch.III-13] A. A. Franco et M. Gerard, « Multiscale Model of Carbon Corrosion in a PEFC: Coupling with Electrocatalysis and Impact on Performance Degradation », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, n° 4, p. B367-B384, avr. 2008.

[Ch.III-14] R. Coulon, « Modélisation de la dégradation chimique de membranes dans les piles à combustibles à membrane électrolyte polymère », phdthesis, Université de Grenoble, 2012.

[Ch.III-15] C. Robin, M. Gerard, A. A. Franco, et P. Schott, « Multi-scale coupling between two dynamical models for PEMFC aging prediction », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, n° 11, p. 4675-4688, avr. 2013.

[Ch.III-16] C. Robin, M. Gérard, M. Quinaud, J. d'Arbigny, et Y. Bultel, « Proton exchange membrane fuel cell model for aging predictions: Simulated equivalent active surface area loss and comparisons with durability tests », *Journal of Power Sources*, vol. 326, p. 417-427, sept. 2016.

[Ch.III-17] J. Pauchet, M. Prat, P. Schott, et S. P. Kuttanikkad, « Performance loss of proton exchange membrane fuel cell due to hydrophobicity loss in gas diffusion layer: Analysis by multiscale approach combining pore network and performance modelling », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, n° 2, p. 1628-1641, janv. 2012.

[Ch.III-18] M. W. Fowler, R. F. Mann, J. C. Amphlett, B. A. Peppley, et P. R. Roberge, « Incorporation of voltage degradation into a generalised steady state electrochemical model for a PEM fuel cell », *Journal of Power Sources*, vol. 106, n° 1, p. 274-283, avr. 2002.

[Ch.III-19] M. Jouin, R. Gouriveau, D. Hissel, M.-C. Péra, et N. Zerhouni, « Degradations analysis and aging modeling for health assessment and prognostics of PEMFC », *Reliability Engineering & System Safety*, vol. 148, p. 78-95, avr. 2016.

[Ch.III-20] M. Tognan, C. Turpin, O. Rallières, O. Verdu, K. Lombard, et A. Rakotondrainibe, « Analyse et modélisation du vieillissement d'un stack de Pile à Combustible PEM H2/O2 », in *Symposium de Genie Electrique*, Grenoble, France, 2016.

[Ch.III-21] S. Morando, S. Jemei, R. Gouriveau, N. Zerhouni, et D. Hissel, « Fuel Cells Remaining Useful Lifetime Forecasting Using Echo State Network », in *2014 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, 2014, p. 1-6.

[Ch.III-22] H. Liu, J. Chen, M. Hou, Z. Shao, et H. Su, « Data-based short-term prognostics for proton exchange membrane fuel cells », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, n° 32, p. 20791-20808, août 2017.

[Ch.III-23] M. Jouin, R. Gouriveau, D. Hissel, M.-C. Péra, et N. Zerhouni, « Prognostics of PEM fuel cell in a particle filtering framework », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, n° 1, p. 481-494, janv. 2014.

[Ch.III-24] X.-Z. Yuan, H. Li, S. Zhang, J. Martin, et H. Wang, « A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability test protocols », *Journal of Power Sources*, vol. 196, n° 22, p. 9107-9116, nov. 2011.

[Ch.III-25] Y. Jeon, H. Na, H. Hwang, J. Park, H. Hwang, et Y. Shul, « Accelerated life-time test protocols for polymer electrolyte membrane fuel cells operated at high temperature », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, n° 7, p. 3057-3067, févr. 2015.

[Ch.III-26] N. Macauley *et al.*, « Accelerated Membrane Durability Testing of Heavy Duty Fuel Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, n° 1, p. F98-F107, janv. 2015.

[Ch.III-27] M. Marrony, R. Barrera, S. Quenet, S. Ginocchio, L. Montelatici, et A. Aslanides, « Durability study and lifetime prediction of baseline proton exchange membrane fuel cell under severe operating conditions », *Journal of Power Sources*, vol. 182, n° 2, p. 469-475, août 2008.

[Ch.III-28] S. J. Bae *et al.*, « Lifetime prediction of a polymer electrolyte membrane fuel cell via an accelerated startup–shutdown cycle test », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, n° 12, p. 9775-9781, juin 2012.

[Ch.III-29] S. J. Bae *et al.*, « Degradation pattern prediction of a polymer electrolyte membrane fuel cell stack with series reliability structure via durability data of single cells », *Applied Energy*, vol. 131, p. 48-55, oct. 2014.

[Ch.III-30] R. Petrone *et al.*, « Accelerated Stress Tests Oriented Load Profile for PEM Fuel Cells Durability in Automotive Applications », in *2017 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, 2017, p. 1-5.

[Ch.III-31] E. Pahon *et al.*, « Long-term tests duration reduction for PEMFC µ-CHP application », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, n° 2, p. 1527-1533, janv. 2017.

[Ch.III-32] P. Pei, Q. Chang, et T. Tang, « A quick evaluating method for automotive fuel cell lifetime », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, n° 14, p. 3829-3836, juill. 2008.

[Ch.III-33] H. Chen, P. Pei, et M. Song, « Lifetime prediction and the economic lifetime of Proton Exchange Membrane fuel cells », *Applied Energy*, vol. 142, p. 154-163, mars 2015.

[Ch.III-34] Z. Hu, L. Xu, J. Li, M. Ouyang, Z. Song, et H. Huang, « A reconstructed fuel cell life-prediction model for a fuel cell hybrid city bus », *Energy Conversion and Management*, vol. 156, p. 723-732, janv. 2018.

[Ch.III-35] M. Garcia Arregui, « Theoretical study of a power generation unit based on the hybridization of a fuel cell stack and ultracapacitors : application to the design of an aircraft emergency electrical network », thesis, Toulouse, INPT, 2007.

[Ch.III-36] S. Kundu, M. Fowler, L. C. Simon, et R. Abouatallah, « Reversible and irreversible degradation in fuel cells during Open Circuit Voltage durability testing », *Journal of Power Sources*, vol. 182, n° 1, p. 254-258, juill. 2008.

[Ch.III-37] P. Gazdzick, J. Mitzel, D. Garcia Sanchez, M. Schulze, et K. A. Friedrich, « Evaluation of reversible and irreversible degradation rates of polymer electrolyte membrane fuel cells tested in automotive conditions », *Journal of Power Sources*, vol. 327, p. 86-95, sept. 2016.
[Ch.III-38] T. Génevé, « Méthodes de diagnostic des piles à combustible », thesis, Toulouse, INPT, 2016.
[Ch.III-39] J. Hou, « A study on polarization hysteresis in PEM fuel cells by galvanostatic step sweep », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, n° 12, p. 7199-7206, juin 2011.
[Ch.III-40] J. Wu *et al.*, « A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies », *Journal of Power Sources*, vol. 184, n° 1, p. 104-119, sept. 2008.
[Ch.III-41] S. J. C. Cleghorn *et al.*, « A polymer electrolyte fuel cell life test: 3 years of continuous operation », *Journal of Power Sources*, vol. 158, n° 1, p. 446-454, juill. 2006.
[Ch.III-42] J. Scholta, N. Berg, P. Wilde, L. Jörissen, et J. Garche, « Development and performance of a 10kW PEMFC stack », *Journal of Power Sources*, vol. 127, n° 1, p. 206-212, mars 2004.
[Ch.III-43] R. Lin, B. Li, Y. P. Hou, et J. M. Ma, « Investigation of dynamic driving cycle effect on performance degradation and micro-structure change of PEM fuel cell », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, n° 5, p. 2369-2376, mars 2009.
[Ch.III-44] L. Lu, M. Ouyang, H. Huang, P. Pei, et F. Yang, « A semi-empirical voltage degradation model for a low-pressure proton exchange membrane fuel cell stack under bus city driving cycles », *Journal of Power Sources*, vol. 164, n° 1, p. 306-314, janv. 2007.
[Ch.III-45] B. Wahdame *et al.*, « Comparison between two PEM fuel cell durability tests performed at constant current and under solicitations linked to transport mission profile », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, n° 17, p. 4523-4536, déc. 2007.
[Ch.III-46] F. Nandjou, J.-P. Poirot-Crouvezier, M. Chandesris, J.-F. Blachot, C. Bonnaud, et Y. Bultel, « Impact of heat and water management on proton exchange membrane fuel cells degradation in automotive application », *Journal of Power Sources*, vol. 326, p. 182-192, sept. 2016.

Références pour le chapitre IV

[Ch.IV-1] S. Kundu, M. Fowler, L. C. Simon, et R. Abouatallah, « Reversible and irreversible degradation in fuel cells during Open Circuit Voltage durability testing », *Journal of Power Sources*, vol. 182, n° 1, p. 254-258, juill. 2008.
[Ch.IV-2] P. Gazdzick, J. Mitzel, D. Garcia Sanchez, M. Schulze, et K. A. Friedrich, « Evaluation of reversible and irreversible degradation rates of polymer electrolyte membrane fuel cells tested in automotive conditions », *Journal of Power Sources*, vol. 327, p. 86-95, sept. 2016.

ANNEXES

ANNEXES DU CHAPITRE I

Annexe I.1 - Exploitation des spectroscopies d'impédance électrochimique (SIE)

➢ **Détermination des paramètres R_{ohm}, R_{1Hz} et R_{BF}**

Comme montré sur la figure A.1, deux paramètres peuvent être déterminés à partir d'un spectre d'impédance :

- la résistance ohmique R_{ohm} donnée par l'intersection entre le spectre et l'axe des abscisses.
- la résistance à 1 Hz donnée par la valeur de la partie réelle mesurée pour une fréquence de 1 Hz.

On peut également définir la résistance basse fréquence qui est donnée par l'équation (A.1).

$$R_{BF} = R_{1Hz} - R_{ohm} \quad \text{(A.1)}$$

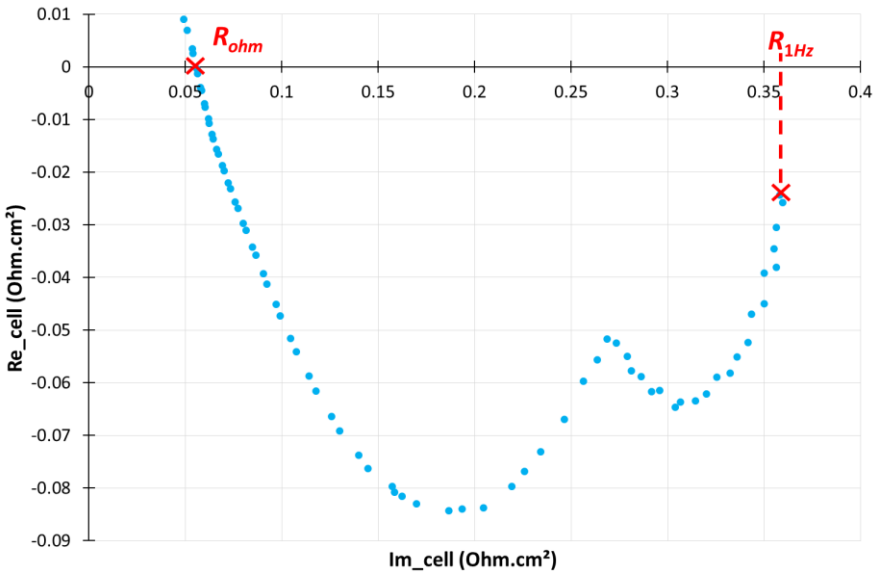


Figure A.1 - Détermination des résistances R_{ohm} et R_{1Hz} à partir d'un spectre d'impédance

➢ **Pente de la courbe de polarisation et spectres d'impédance**

La courbe de polarisation est réalisée en régime quasi-statique : elle donne l'évolution de la tension cellule moyenne U_{cell} en fonction de la densité de courant dans notre cas. L'équation (A.2) donne la tension cellule moyenne U_{cell} en fonction des différentes pertes. L'équation (A.3) intègre les expressions plus détaillées des différentes pertes. La dérivée de la tension cellule par rapport à la densité de courant correspond à la pente de la courbe de polarisation que l'on appelera R_{QS}. Cette dérivée est donnée par l'équation (A.4). Son allure générale d'évolution en fonction de la densité de courant est donnée sur la figure A.2.

Si l'on considère que les pertes par diffusion se comportent de façon linéaire, l'équation (A.5) présente l'expression de la tension cellule qui fait intervenir cette fois une résistance de diffusion pour les pertes par diffusion. La dérivée de la tension cellule est donnée par l'équation (A.6). Son allure d'évolution en fonction de la densité de courant est donnée sur la figure A.3.

$$U_{cell}(j) = E_{rev} - \eta_{act}(j) - \eta_{diff}(j) - \eta_{ohm}(j) \quad \text{(A.2)}$$

$$U_{cell}(j) = E_{rev} - \frac{RT}{\alpha nF} ln\left(\frac{j+J_n}{J_0}\right) - \left|\frac{RT}{\beta nF} \ln\left(1 - \frac{j}{J_{lim}}\right)\right| - R_{ohm} \times j \quad \text{(A.3)}$$

$$\frac{\partial U_{cell}(j)}{\partial j} = -\frac{RT}{\alpha nF} \times \frac{1}{j} - \frac{RT}{\beta nF} \frac{1}{J_{lim} - j} - R_{ohm} \quad \text{(A.4)}$$

$$U_{cell}(j) = E_{rev} - \frac{RT}{\alpha nF} ln\left(\frac{j+J_n}{J_0}\right) - R_{diff} \times j - R_{ohm} \times j \quad \text{(A.5)}$$

$$\frac{\partial U_{cell}(j)}{\partial j} = -\frac{RT}{\alpha nF} \times \frac{1}{j} - \left(R_{diff} + R_{ohm}\right) \quad \text{(A.6)}$$

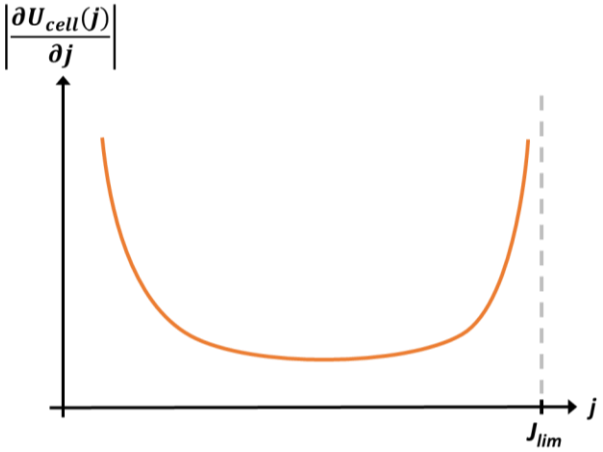


Figure A.2 - Allure de la dérivée de la tension cellule en fonction de la densité de courant (cas des pertes par diffusion non linéaires)

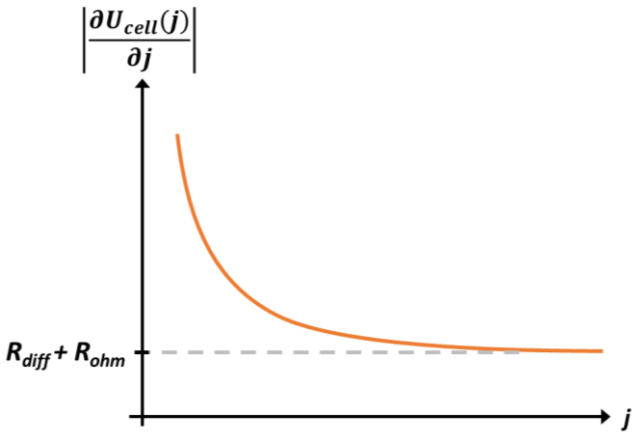


Figure A.3 - Allure de la dérivée de la tension cellule en fonction de la densité de courant (cas des pertes par diffusion linéaires)

On appelle $R_{coupure,BF}$ la valeur de la résistance donnée par l'intersection entre le spectre d'impédance et l'axe des abscisses aux basses fréquences. Il devrait y avoir, à conditions opératoires données, une concordance entre la valeur de la pente de la courbe de polarisation R_{QS} et la valeur de $R_{coupure,BF}$. Cependant, on constate expérimentalement que ces deux valeurs ne sont pas égales,

comme illustré sur la figure A.4. On pourra se référer à la thèse de S. El Aabid [Ann-1] pour plus d'informations sur l'interprétation de cette différence.

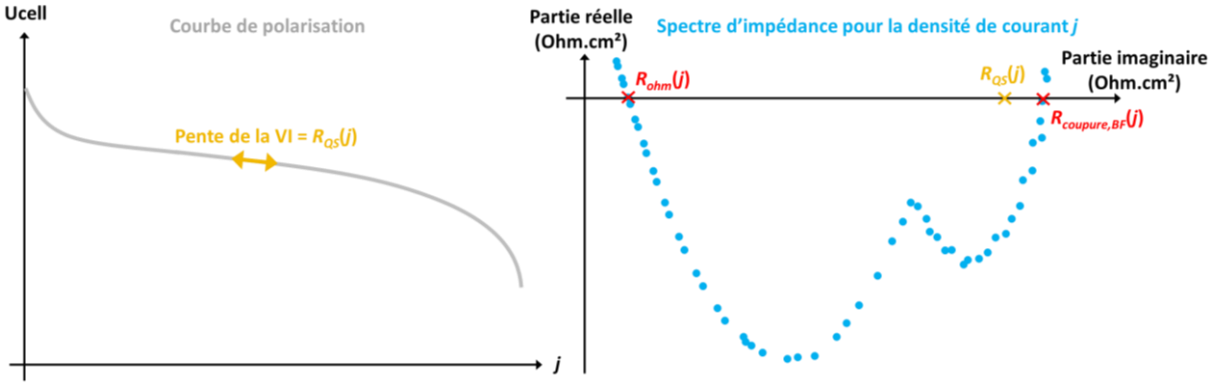


Figure A.4 - Schéma illustrant la différence entre les résistances R_{QS} et $R_{coupure,BF}$

Annexe I.2 : Interactions calculées pour l'analyse de sensibilité sur R_{ohm} et R_{BF}

Les figures A.5 et A.6 présentent les graphes des interactions entre les différents facteurs sur la résistance ohmique et la résistance basse fréquence respectivement.

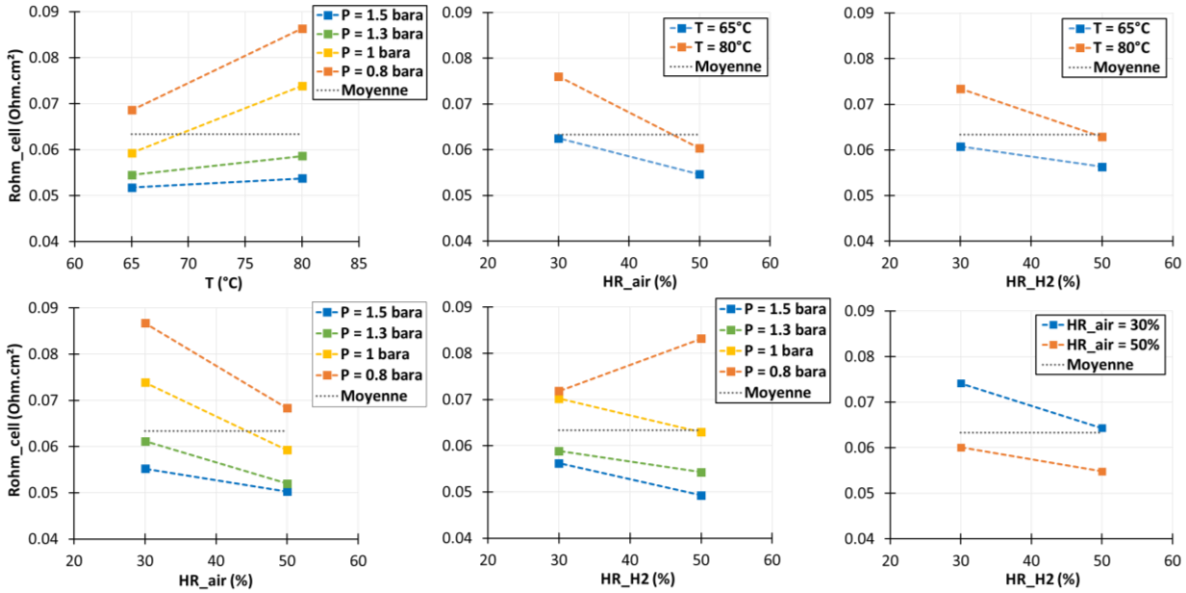


Figure A.5 - Graphes des interactions sur la résistance ohmique estimée à 0.6 A/cm²

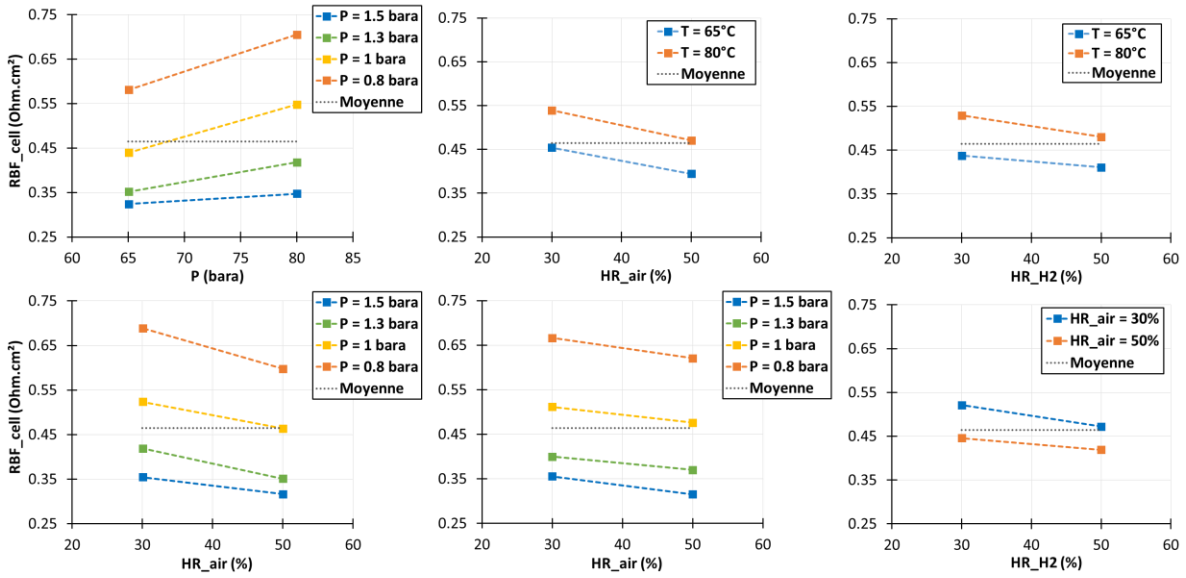


Figure A.6 - Graphes des interactions sur la résistance basse fréquence mesurée à 0.6 A/cm²

Les résultats montrent que les interactions entre les différents facteurs restent faibles que ce soit pour la résistance ohmique ou pour la résistance basse fréquence. En effet, pour l'étude d'une interaction donnée sur un graphe, il n'y a pas de croisement des courbes.

Les valeurs des interactions (en valeur absolue) sont comprises entre $1.5x10^{-3}$ et $2.1x10^{-2}$ Ohm.cm² pour la résistance ohmique et entre $3.8x10^{-4}$ et $3.1x10^{-2}$ Ohm.cm² pour la résistance basse fréquence.

Annexe I.3 : Points additionnels réalisés lors de la campagne PEX sur le stack 4P

Afin d'obtenir plus d'informations sur la technologie de stack étudiée, des points additionnels ont été réalisés à la suite de la campagne PEX.

- **Informations supplémentaires quant à la pertinence des résultats obtenus**

Les points milieux de chacun des PEX Benchmark et Exotiques ont été déterminés et réalisés lors des essais additionnels. Ils serviront à valider la cohérence de la modélisation mise en place dans le chapitre II.

Afin de valider la réproductibilité des résultats obtenus lors d'une journée de PEX, on a souhaité réaliser à la suite deux journées de PEX comportant les mêmes points mais réalisés dans un ordre différent. Lors de la première journée, on réalise une journée de PEX comprenant les courbes de référence (en début et fin de journée) ainsi que trois points réalisés dans l'ordre suivant : le point « T = 80°C, P = 1.5 bara, HR_{air} = 30 %, HR_{H2} = 50 % » (C88), le point « T = 80°C, P = 1.5 bara, HR_{air} = 30 %, HR_{H2} = 30 % » (C89) et le point « T = 65°C, P = 1.5 bara, HR_{air} = 50 %, HR_{H2} = 50 % » (C90). Le lendemain, on réalise une journée de PEX comprenant les courbes de référence ainsi que les trois mêmes points réalisés cette fois dans l'ordre suivant : le point « T = 80°C, P = 1.5 bara, HR_{air} = 30 %, HR_{H2} = 30 % » (C91), le point « T = 65°C, P = 1.5 bara, HR_{air} = 50 %, HR_{H2} = 50 % » (C92) et le point « T = 80°C, P = 1.5 bara, HR_{air} = 30 %, HR_{H2} = 50 % » (C93). Les courbes de polarisation obtenues ainsi que les résistances ohmiques et basse fréquence estimées pour ces courbes sont présentées sur les figures A.7 et A.8.

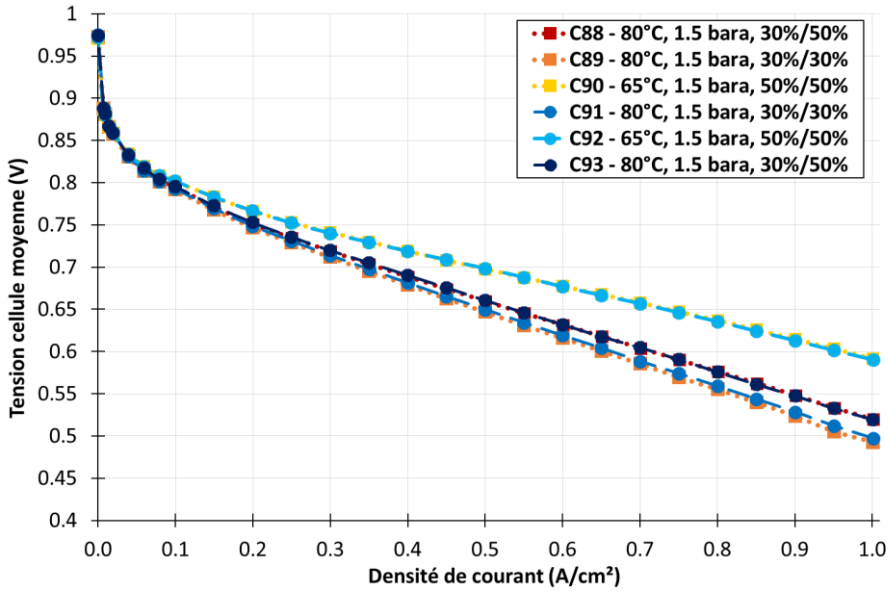


Figure A.7 - Courbes de polarisation obtenues lors de deux journées de PEX effectuées à la suite comprenant les mêmes points mais réalisés dans un ordre différent

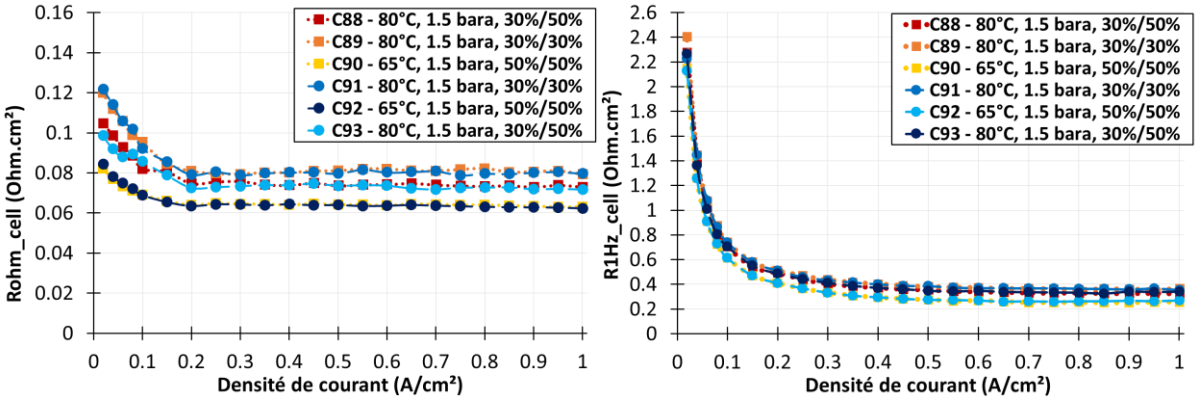


Figure A.8 - Résistance ohmique et résistance basse fréquence estimées lors de deux journées de PEX effectuées à la suite comprenant les mêmes points mais réalisés dans un ordre différent

On constate que les courbes de polarisation réalisées dans les mêmes conditions opératoires sont superposées. De même, les résistances ohmiques et les résistances basse fréquence estimées pour ces courbes sont similaires. Les résultats montrent donc que le fait de réaliser les essais dans un ordre différent n'a pas impacté les performances obtenues dans les deux cas. Cela rejoint notamment les conclusions présentées suite à l'exploitation des courbes de polarisation de référence. En effet, la comparaison des courbes de référence lors de la campagne PEX n'avait pas montré de différences significatives entre les courbes de référence réalisées en début et en fin de journée.

➢ **Informations supplémentaires quant à la dépendance aux conditions opératoires**

Des investigations supplémentaires ont été réalisées en basse pression. Des points ont été réalisés à trois nouveaux niveaux de pression à 1.1 bara, 0.9 bara et 0.7 bara. On présente ici les points réalisés à ces niveaux de pression pour T = 65°C, HR_{air} = 30 %, HR_{H2} = 50%. La figure A.9 montre la tension cellule mesurée à différentes densités de courant pour les courbes de polarisation réalisées aux différents niveaux de pression pour la campagne PEX et pour les points additionnels.

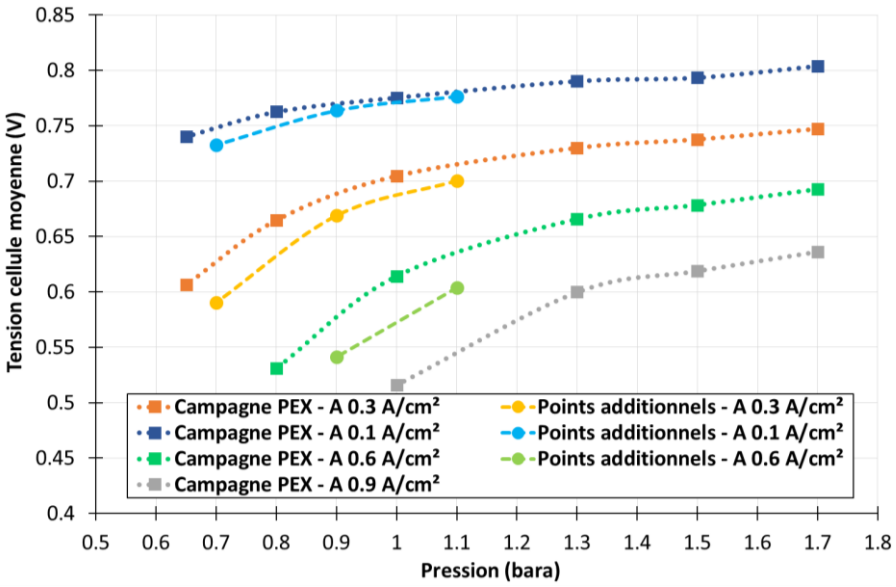


Figure A.9 - Suivi de la tension cellule mesurée pour 0.6, 0.3 et 0.1 A/cm² en fonction de la pression pour la campagne PEX et les points additionnels

Pour les densités de courant présentées, on peut constater une diminution de la tension cellule mesurée pour les points additionnels en comparaison des points obtenus lors de la campagne PEX. Le suivi des courbes de polarisation de référence, également réalisées lors des journées de points additionnels, a permis de mettre en évidence une dégradation du stack après la campagne PEX complète, qui s'est accentuée lors de la réalisation des points additionnels. Il est donc compliqué de comparer les points réalisés pendant la campagne PEX et ceux réalisés après cette campagne. Néanmoins, le tracé des différents points nous montre quelle est la tendance d'évolution de la tension cellule en fonction de la pression de fonctionnement (dans les conditions opératoires fixées à savoir T = 65°C, HR_{air} = 30 %, HR_{H2} = 50% et λ_{air} = 2). Les points additionnels réalisés à basse pression nous permettent ainsi de confirmer la tendance d'évolution de la tension cellule en fonction de la pression entre 0.6 et 1.1 bara.

ANNEXES DU CHAPITRE II

Annexe II.1 – Valeurs des enthalpies de formation, des entropies de formation et des coefficients c_p pour l'eau, l'hydrogène et l'oxygène utilisées pour le calcul de la tension réversible

Espèce *i*	$H_{f_i}^{\circ}(T^{\circ} = 298.15K)$ en J.mol^{-1}	$S_{f_i}^{\circ}(T^{\circ} = 298.15K)$ en J.mol^{-1}.K^{-1}
H_2	0	130.66
O_2	0	205.17
H_2O	- 286.02 x 10^3	69.96

Tableau A.1 - Valeurs des enthalpies de formation et des entropies de formation pour l'eau, l'hydrogène et l'oxygène utilisées pour le calcul de la tension réversible

Espèce *i*	$a_{c_{p,i}}$ en J.mol^{-1}.K^{-1}	$b_{c_{p,i}}$ en J.mol^{-1}.K^{-2}	$c_{c_{p,i}}$ en J.mol^{-1}.K^{-3}
H_2	28.914	- 8.14 x 10^{-4}	2.01 x 10^{-6}
O_2	25.845	1.2987 x 10^{-2}	-3.9 x 10^{-6}
H_2O	72.43	1.5 x 10^{-4}	-2.17 x 10^{-8}

Tableau A.2 - Valeurs des des coefficients c_p pour l'eau, l'hydrogène et l'oxygène utilisés pour le calcul de la tension réversible

Annexe II.2 – Voltammétries cycliques sur stack réalisées au début et la fin de la campagne PEX sur le stack 4P

VC « côté Diagnostack » (se référer au chapitre III pour plus de précisions)

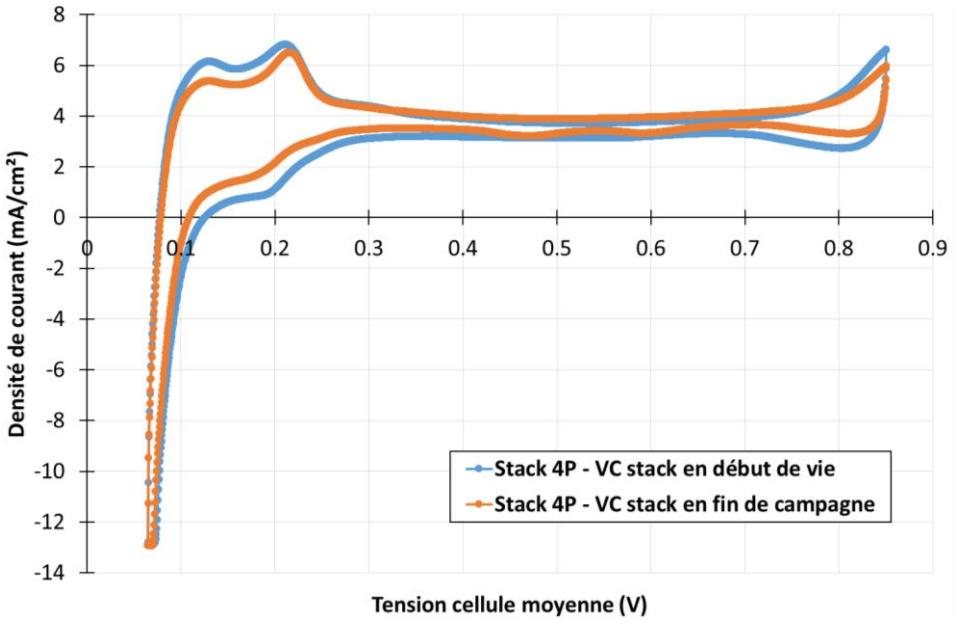


Figure A.10 - Voltammogrammes issus des VC sur stack réalisées au début et la fin de la campagne PEX sur le stack 4P

Annexe II.3 – Valeurs des paramètres J_0, J_n et R_{diff} identifiés sur les courbes du PEX Benchmark lors de l'identification courbe à courbe (sans regroupement)

N° courbe	T (°C)	P (bara)	HRair (%)	HR_H2 (%)	J0 (A/cm²)	Jn (A/cm²)	Rdiff (Ohm.cm²)
1	80	1.5	50	50	6.25×10^{-7}	1.07×10^{-3}	0.108
2	80	1.5	50	30	5.61×10^{-7}	8.04×10^{-4}	0.129
3	80	1.5	30	50	5.98×10^{-7}	9.00×10^{-4}	0.118
4	80	1.5	30	30	5.25×10^{-7}	6.40×10^{-4}	0.143
5	65	1.5	50	50	2.60×10^{-7}	8.08×10^{-4}	0.081
6	65	1.5	50	30	2.48×10^{-7}	7.21×10^{-4}	0.086
7	65	1.5	30	50	2.19×10^{-7}	4.92×10^{-4}	0.090
8	65	1.5	30	30	2.08×10^{-7}	4.29×10^{-4}	0.102
9	80	1.3	50	50	6.32×10^{-7}	8.41×10^{-4}	0.140
10	80	1.3	50	30	6.27×10^{-7}	7.61×10^{-4}	0.155
11	80	1.3	30	50	5.79×10^{-7}	6.31×10^{-4}	0.167
12	80	1.3	30	30	5.70×10^{-7}	5.92×10^{-4}	0.189
13	65	1.3	50	50	2.41×10^{-7}	7.18×10^{-4}	0.098
14	65	1.3	50	30	2.37×10^{-7}	5.23×10^{-4}	0.086
15	65	1.3	30	50	2.11×10^{-7}	3.88×10^{-4}	0.105
16	65	1.3	30	30	2.01×10^{-7}	3.58×10^{-4}	0.122
17	80	1	50	50	5.71×10^{-7}	7.65×10^{-4}	0.222
18	80	1	50	30	5.87×10^{-7}	7.59×10^{-4}	0.243
19	80	1	30	50	5.61×10^{-7}	6.42×10^{-4}	0.252
20	80	1	30	30	5.51×10^{-7}	5.44×10^{-4}	0.267
21	65	1	50	50	2.34×10^{-7}	5.09×10^{-4}	0.173
22	65	1	50	30	2.28×10^{-7}	4.78×10^{-4}	0.179
23	65	1	30	50	2.12×10^{-7}	3.54×10^{-4}	0.177
24	65	1	30	30	2.18×10^{-7}	3.89×10^{-4}	0.210
25	80	0.8	50	50	4.33×10^{-7}	6.89×10^{-4}	0.312
26	80	0.8	50	30	4.45×10^{-7}	6.95×10^{-4}	0.336
27	80	0.8	30	50	4.79×10^{-7}	6.43×10^{-4}	0.355
28	80	0.8	30	30	4.96×10^{-7}	5.95×10^{-4}	0.382
29	65	0.8	50	50	1.74×10^{-7}	4.22×10^{-4}	0.269
30	65	0.8	50	30	1.76×10^{-7}	4.09×10^{-4}	0.275
31	65	0.8	30	50	1.83×10^{-7}	3.15×10^{-4}	0.274
32	65	0.8	30	30	1.69×10^{-7}	2.94×10^{-4}	0.308

Tableau A.3 - Valeurs des paramètres identifiés pour les courbes de polarisation du PEX Benchmark

Annexe II.4 – Comparaison des courbes de polarisation expérimentales et estimées à l'aide du modèle avec regroupement (cas 3) pour les courbes C1 et C24 du PEX Benchmark

➢ Valeurs des paramètres J_0, J_n et R_{diff} obtenus lors de l'identification avec regroupement (cas 3) en fonction de la courbe considérée

N° courbe	T (°C)	P (bara)	HRair (%)	HR_H2 (%)	J0 (A/cm²)	Jn (A/cm²)	Rdiff (Ohm.cm²)
1	80	1.5	50	50	5.77×10^{-7}	8.92×10^{-4}	0.118
2	80	1.5	50	30			
3	80	1.5	30	50		7.90×10^{-4}	0.133
4	80	1.5	30	30			
5	65	1.5	50	50	2.32×10^{-7}	6.78×10^{-4}	0.080
6	65	1.5	50	30			
7	65	1.5	30	50		5.11×10^{-4}	0.100
8	65	1.5	30	30			
9	80	1.3	50	50	6.03×10^{-7}	7.52×10^{-4}	0.146
10	80	1.3	50	30			
11	80	1.3	30	50		6.52×10^{-4}	0.181
12	80	1.3	30	30			
13	65	1.3	50	50	2.22×10^{-7}	5.58×10^{-4}	0.089
14	65	1.3	50	30			
15	65	1.3	30	50		4.07×10^{-4}	0.117
16	65	1.3	30	30			
17	80	1	50	50	5.69×10^{-7}	7.42×10^{-4}	0.232
18	80	1	50	30			
19	80	1	30	50		6.10×10^{-4}	0.261
20	80	1	30	30			
21	65	1	50	50	2.23×10^{-7}	4.72×10^{-4}	0.174
22	65	1	50	30			
23	65	1	30	50		3.89×10^{-4}	0.196
24	65	1	30	30			
25	80	0.8	50	50	4.64×10^{-7}	7.49×10^{-4}	0.328
26	80	0.8	50	30			
27	80	0.8	30	50		5.78×10^{-4}	0.365
28	80	0.8	30	30			
29	65	0.8	50	50	1.76×10^{-7}	4.17×10^{-4}	0.272
30	65	0.8	50	30			
31	65	0.8	30	50		3.04×10^{-4}	0.292
32	65	0.8	30	30			

Tableau A.4 - Valeurs des paramètres identifiés lors de l'identification avec regroupement (cas 3)

➢ Comparaison des courbes de polarisation expérimentale et estimée à l'aide du modèle avec regroupement (cas 3) pour la courbe C1 du PEX Benchmark

+ Comparaison des pertes identifiées lors de la modélisation courbe à courbe et des pertes identifiées lors de la modélisation avec regroupement (cas 3) pour la courbe C1

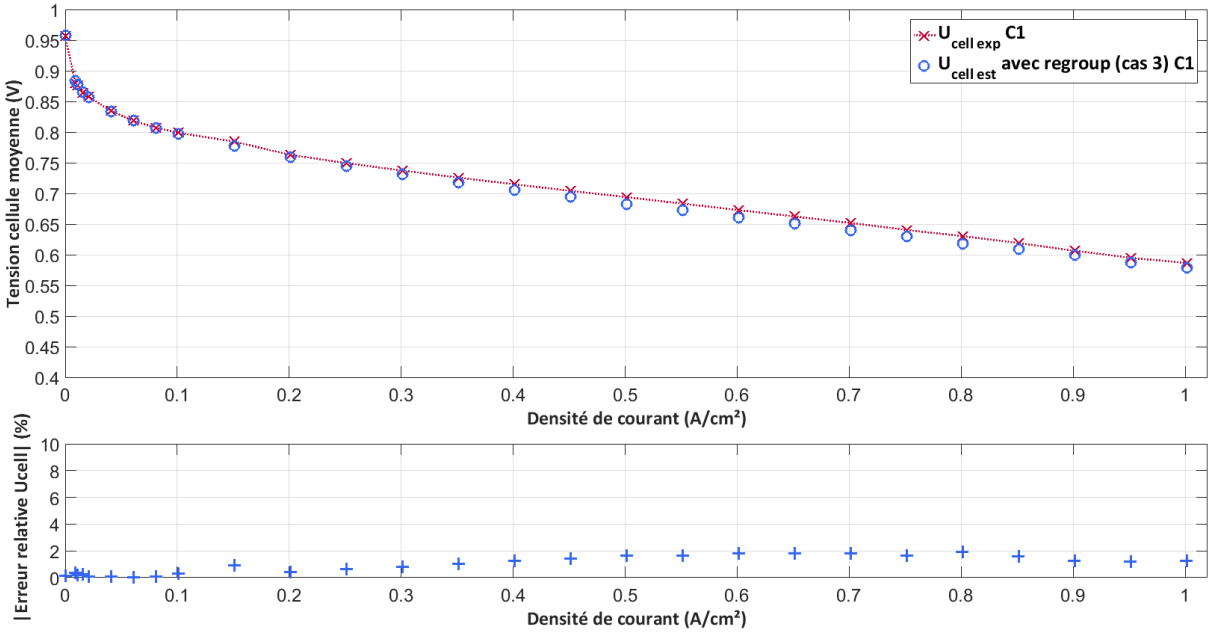


Figure A.11 - Courbes de polarisation expérimentale et estimée lors de l'identification avec regroupement dans le cas 3 et erreur relative associée - Cas de la courbe C1 (T = 80°C, P = 1.5 bara, HR_{air} = HR_{H2} = 50%)

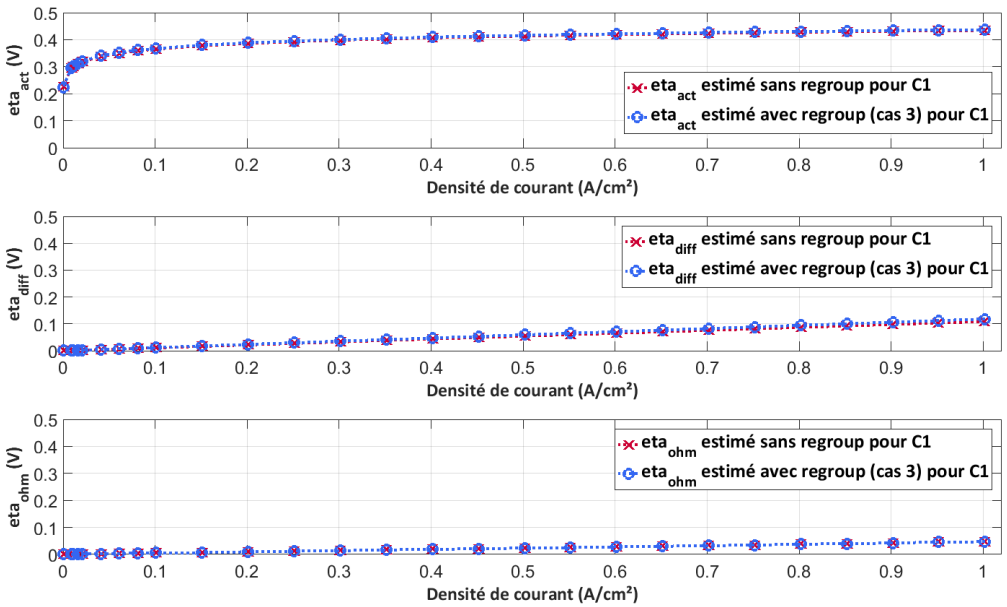


Figure A.12 - Comparaison des pertes estimées par une identification directe sur la courbe expérimentale et des pertes estimées par le modèle lors de l'identification avec regroupement dans le cas 3 et erreur relative associée - Cas de la courbe C1 (T = 80°C, P = 1.5 bara, HR_{air} = HR_{H2} = 50%)

➢ Comparaison des courbes de polarisation expérimentale et estimée à l'aide du modèle avec regroupement (cas 3) pour la courbe C24 du PEX Benchmark
+ Comparaison des pertes identifiées lors de la modélisation courbe à courbe et des pertes identifiées lors de la modélisation avec regroupement (cas 3) pour la courbe C24

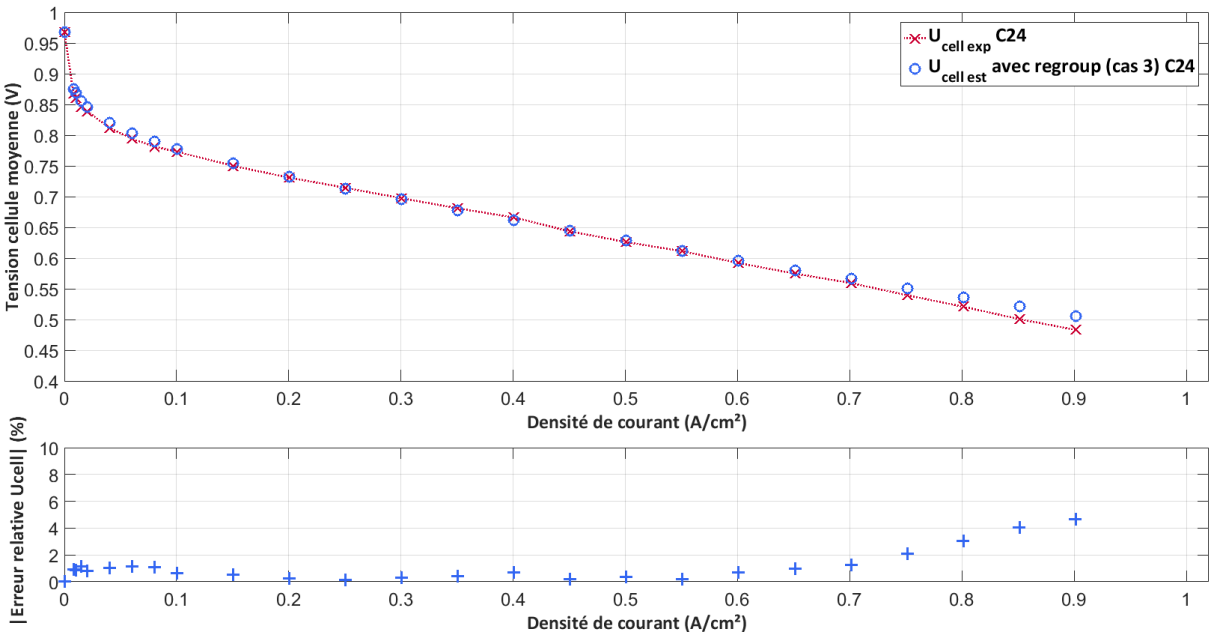


Figure A.13 - Courbes de polarisation expérimentale et estimée lors de l'identification avec regroupement dans le cas 3 et erreur relative associée - Cas de la courbe C24 (T = 65°C, P = 1 bara, HR_{air} = HR_{H2} = 30%)

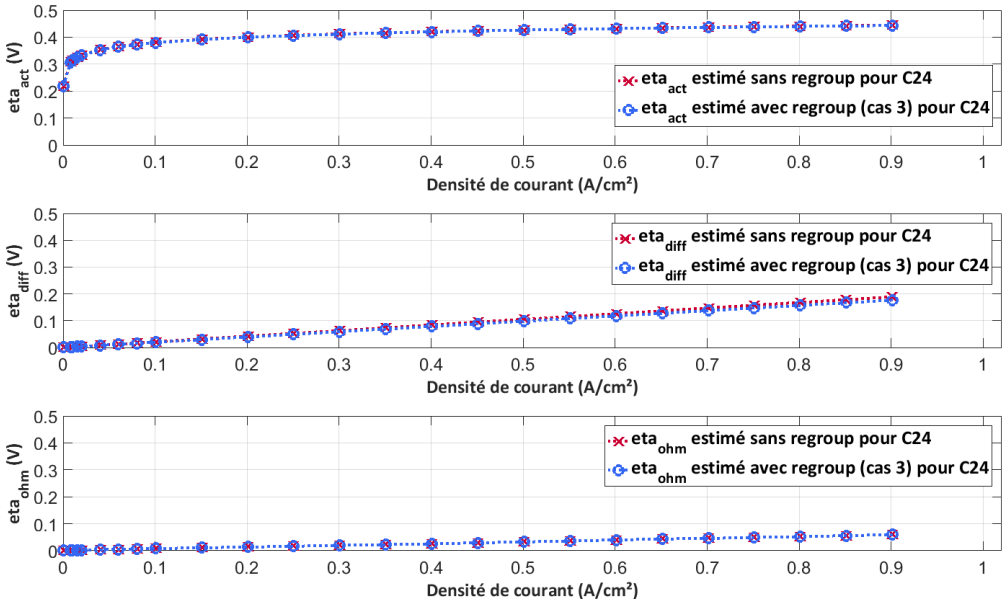


Figure A.14 - Comparaison des pertes estimées par une identification directe sur la courbe expérimentale et des pertes estimées par le modèle lors de l'identification avec regroupement dans le cas 3 et erreur relative associée - Cas de la courbe C24 (T = 65°C, P = 1 bara, HR_{air} = HR_{H2} = 30%)

Annexe II.5 – Définition des grandeurs réduites

$$t = \frac{T - \frac{T_{max} + T_{min}}{2}}{\frac{T_{max} - T_{min}}{2}} \quad \text{(A.1)}$$

$$p = \frac{P - \frac{P_{max} + P_{min}}{2}}{\frac{P_{max} - P_{min}}{2}} \quad \text{(A.2)}$$

$$hr_{air} = \frac{HR_{air} - \frac{HR_{air,max} + HR_{air,min}}{2}}{\frac{HR_{air,max} - HR_{air,min}}{2}} \quad \text{(A.3)}$$

$$hr_{H2} = \frac{HR_{H2} - \frac{HR_{H2,max} + HR_{H2,min}}{2}}{\frac{HR_{H2,max} - HR_{H2,min}}{2}} \quad \text{(A.4)}$$

Les valeurs des bornes dépendent du cas étudié.

- Pour les lois de variation utilisée pour modéliser les courbes de polarisation du PEXB :

  T_{min} = 338.15 K (soit 65°C) P_{min} = 0.8 bara $HR_{air,min}$ = 30 % $HR_{H2,min}$ = 30 %

  T_{max} = 353.15 K (soit 80°C) P_{max} = 1.5 bara $HR_{air,max}$ = 50 % $HR_{H2,max}$ = 50 %

- Pour les lois de variation utilisée pour prédire des courbes en extrapolation (autrement dit hors du domaine opératoire du PEXB) :

  T_{min} = 273.15 K (soit 0°C) P_{min} = 0 bara $HR_{air,min}$ = 0 % $HR_{H2,min}$ = 0 %

  T_{max} = 353.15 K (soit 80°C) P_{max} = 1.7 bara $HR_{air,max}$ = 50 % $HR_{H2,max}$ = 50 %

Annexe II.6 – Comparaison des courbes de polarisation recalculées à l'aide des lois de variation affinées ou non

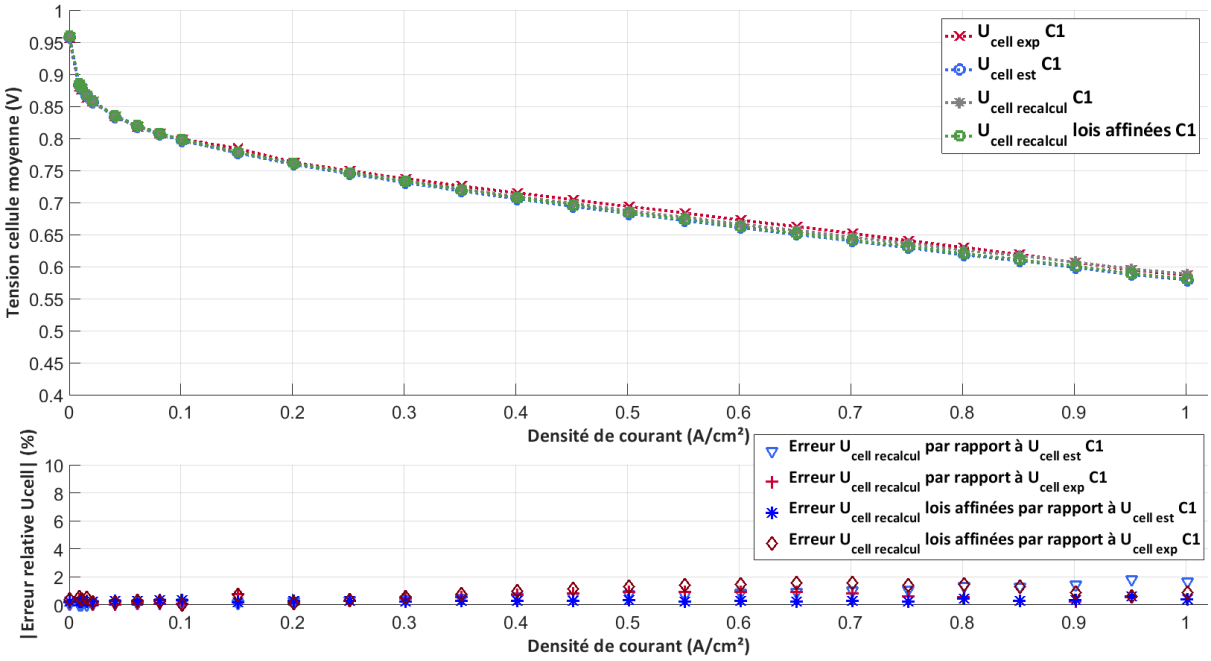


Figure A.15 - Comparaison des courbes de polarisation expérimentales et estimées à l'aide de l'identification avec regroupement avec les courbes recalculées à l'aide des lois de variation affinées ou non et erreurs relatives absolues associées - Cas de la courbe C1 (T = 80°C, P = 1.5 bara, HR_{air} = HR_{H2} = 50 %)

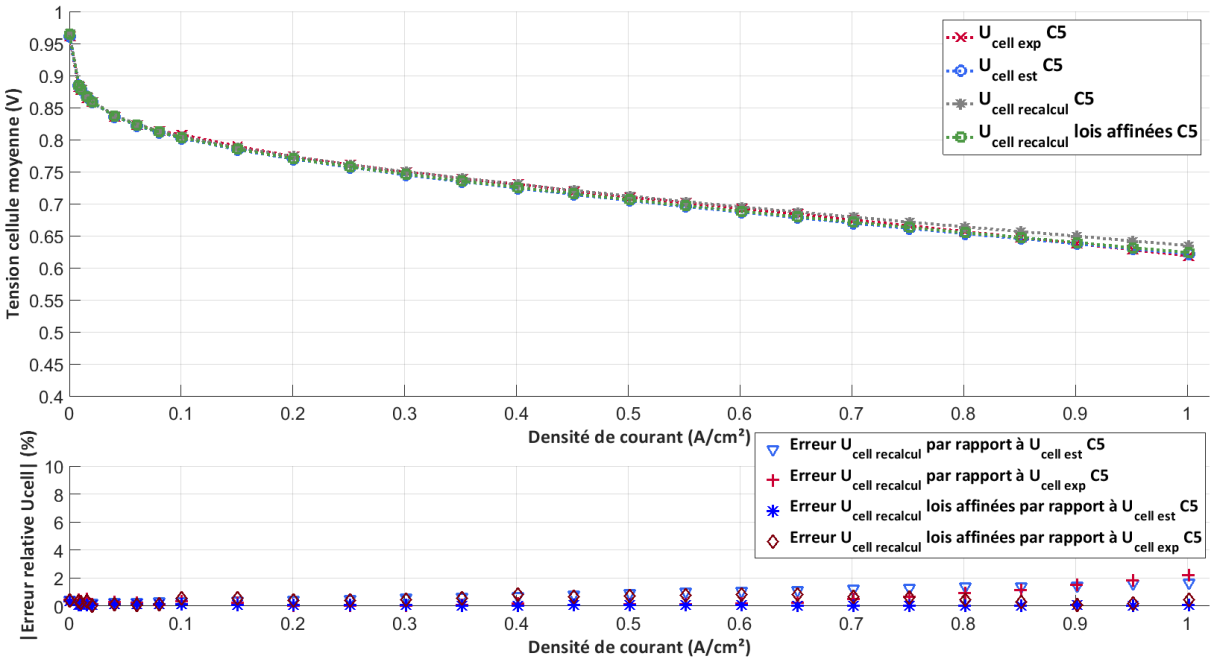


Figure A.16 - Comparaison des courbes de polarisation expérimentales et estimées à l'aide de l'identification avec regroupement avec les courbes recalculées à l'aide des lois de variation affinées ou non et erreurs relatives absolues associées - Cas de la courbe C5 (T = 65°C, P = 1.5 bara, HR_{air} = HR_{H2} = 50 %)

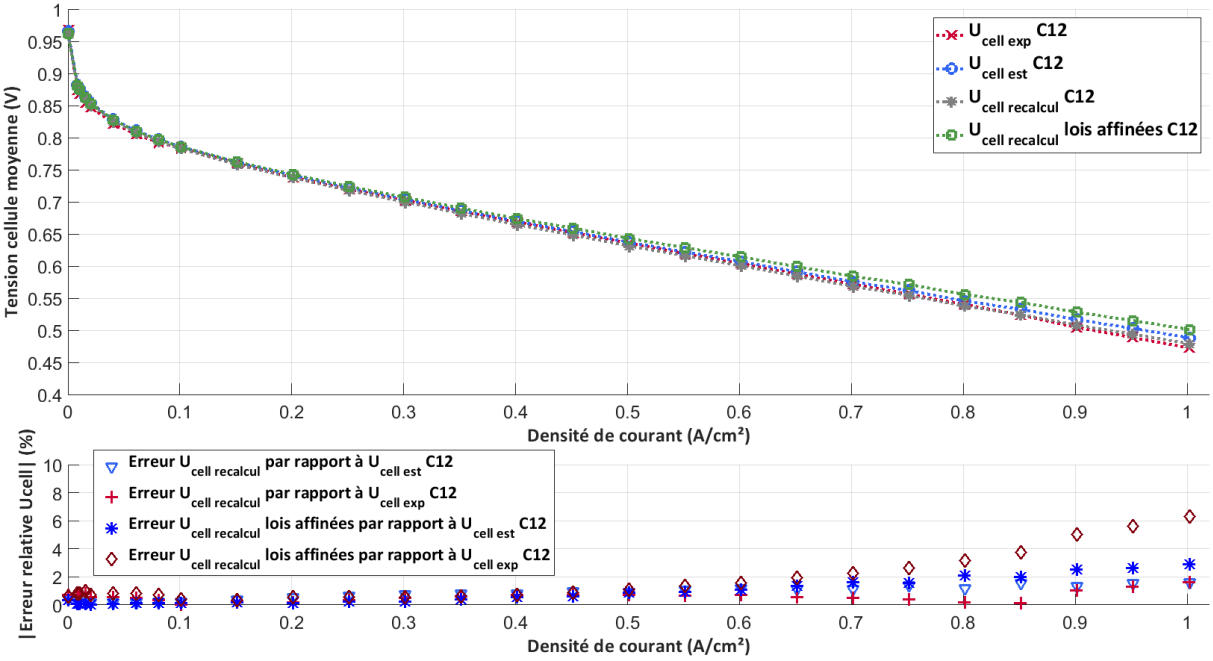


Figure A.17 - Comparaison des courbes de polarisation expérimentales et estimées à l'aide de l'identification avec regroupement avec les courbes recalculées à l'aide des lois de variation affinées ou non et erreurs relatives absolues associées - Cas de la courbe C12 (T = 80°C, P = 1.3 bara, HR_{air} = HR_{H2} = 30 %)

Annexe II.7 – Utilisation de résistances ohmiques expérimentales fonction de la densité de courant ou de résistances ohmiques uniques expérimentales

Pour rappel, pour une courbe donnée (i.e. un jeu de conditions opératoires données), la résistance ohmique unique est calculée en faisant la moyenne des résistances ohmiques estimées expérimentalement pour les densités de courant supérieures ou égales à 0.4 A/cm². Si jamais les densités de courant supérieures ou égales à 0.4 A/cm² n'ont pas été explorées sur la courbe de polarisation considérée, la résistance ohmique unique est donnée par la résistance ohmique estimée pour la densité de courant la plus élevée testée sur la courbe.

- Comparaison des résistances ohmiques expérimentales en fonction de la densité de courant et de la résistance ohmique unique basée sur ces valeurs

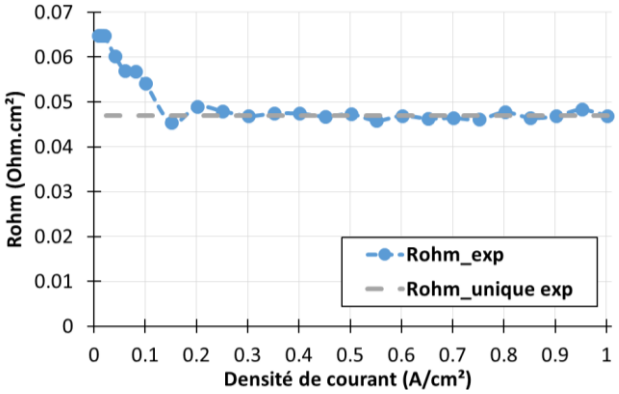


Figure A.18 - Comparaison des résistances ohmiques expérimentales en fonction de la densité de courant et de la résistance ohmique unique basée sur ces valeurs pour la courbe C1 (T = 80°C, P = 1.5 bara, HR_{air} = HR_{H2} = 50 %)

- Comparaison des courbes de polarisation estimées par le modèle en utilisant des résistances ohmiques expérimentales fonction de la densité de courant ou des résistances ohmiques uniques expérimentales

On souhaite vérifier que le choix de considérer une résistance ohmique unique pour chaque courbe a peu d'impact sur l'estimation de la courbe de polarisation. Pour cela, on propose de recalculer les courbes de polarisation du PEX Benchmark en se basant sur l'ensemble des résistances ohmiques (en fonction de la densité de courant) estimées expérimentalement, ou bien en se basant sur les résistances ohmiques uniques expérimentales. Dans les deux cas, on se base sur les lois de variation dites affinées pour estimer les paramètres du modèle J_0, J_n et R_{diff}.

La comparaison des courbes recalculées avec les résistances ohmiques expérimentales fonction de la densité de courant ou bien avec les résistances ohmiques uniques expérimentales montre que le choix de considérer uniquement des résistances ohmiques uniques n'entraîne pas d'erreur importante dans l'estimation de la courbe de polarisation. L'erreur relative moyenne (en valeur absolue) entre les courbes de polarisation du PEX Benchmark recalculées à l'aide de résistances ohmiques expérimentales en fonction de la densité de courant et les courbes de polarisation recalculées à l'aide de résistances ohmiques uniques est d'environ 0.10 % sur l'ensemble du PEX Benchmark. L'erreur relative (en valeur absolue) la plus élevée (1.50 % pour le point à 0.85 A/cm²) est obtenue pour la courbe 18. La figure A.15 présente la courbe de polarisation recalculée à l'aide de

résistances ohmiques fonction de la densité de courant et celle recalculée à l'aide de résistances ohmiques uniques pour la courbe C18.

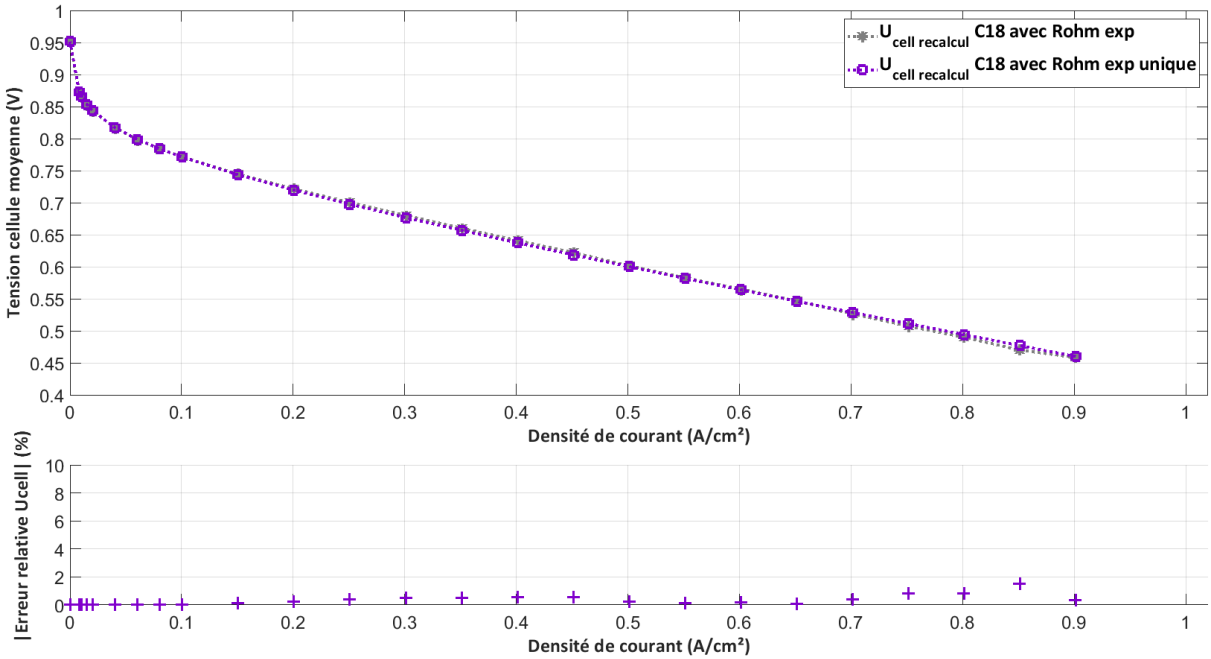


Figure A.15 - Comparaison des courbes de polarisation recalculées en se basant sur les résistances ohmiques en fonction de la densité de courant ou sur les résistances ohmiques uniques pour la courbe C18 ($T = 80°C$, $P = 1$ bara, $HR_{air} = 50$ %, $HR_{H2} = 30$ %) et erreurs relatives entre les deux courbes

Ces résultats montrent que le fait d'utiliser les résistances ohmiques uniques à la place des résistances ohmiques dépendantes de la densité de courant (et issues des SIE) n'entraîne pas d'erreur supplémentaire significative dans la simulation des courbes de polarisation.

Annexe II.8 – Correction des estimations à l'aide des lois de variation en corrigeant artificiellement la valeur du J_0

➢ **Courbe C1**

Correction du J_0 sur l'intervalle]0.2A/cm² ;1A/cm²] : + 20% par rapport à la valeur donnée par la loi de variation

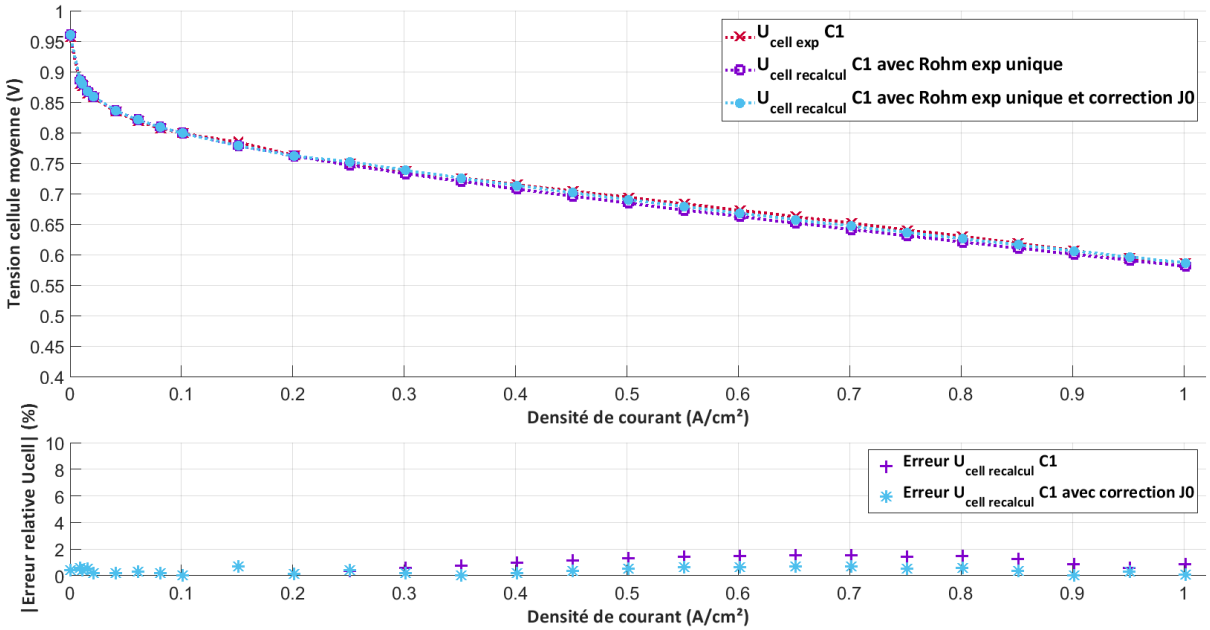


Figure A.16 - Comparaison des courbes de polarisation expérimentales et recalculées à l'aide des LV (y compris pour R_{ohm}) et erreurs relatives absolues associées - Cas de la courbe C1
(T = 65°C, P = 1.5 bara, HR_{air} = HR_{H2} = 50 %)

➢ **Courbe C3**

Correction du J_0 sur l'intervalle]0.2A/cm² ;1A/cm²] : + 40% par rapport à la valeur donnée par la loi de variation

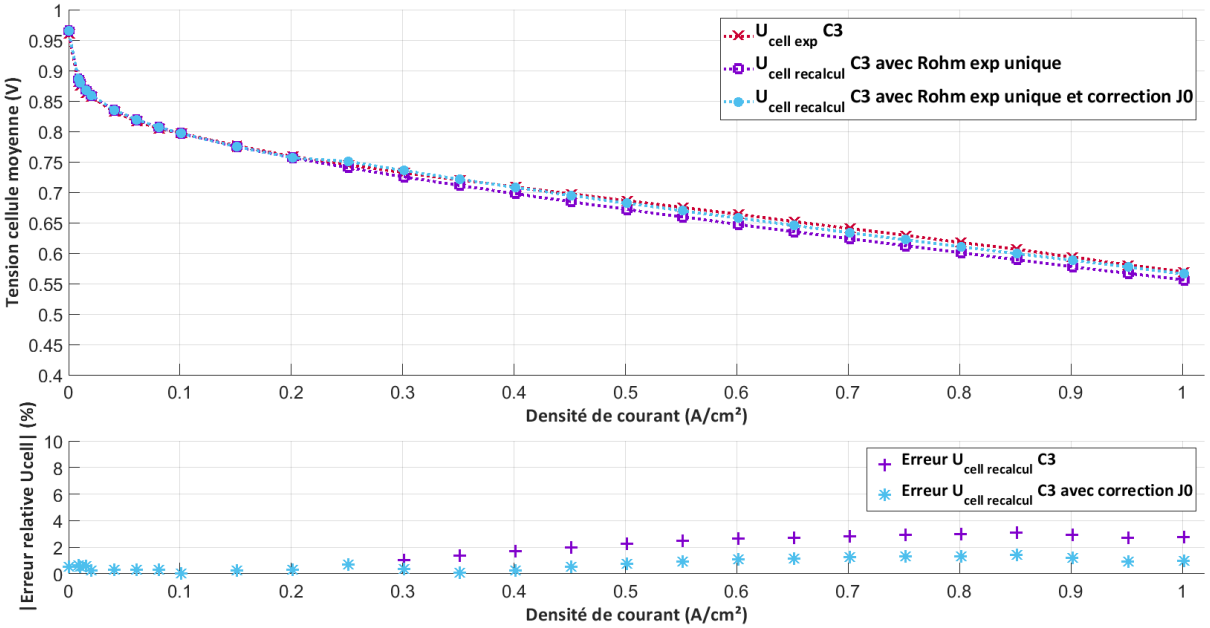


Figure A.17 - Comparaison des courbes de polarisation expérimentales et recalculées à l'aide des LV (y compris pour R_{ohm}) et erreurs relatives absolues associées - Cas de la courbe C3
(T = 65°C, P = 1.5 bara, HR_{air} = 30 %, HR_{H2} = 50 %)

➢ **Courbe C21**

Correction du J_0 sur l'intervalle]0.2A/cm² ;1A/cm²] : + 40% par rapport à la valeur donnée par la loi de variation

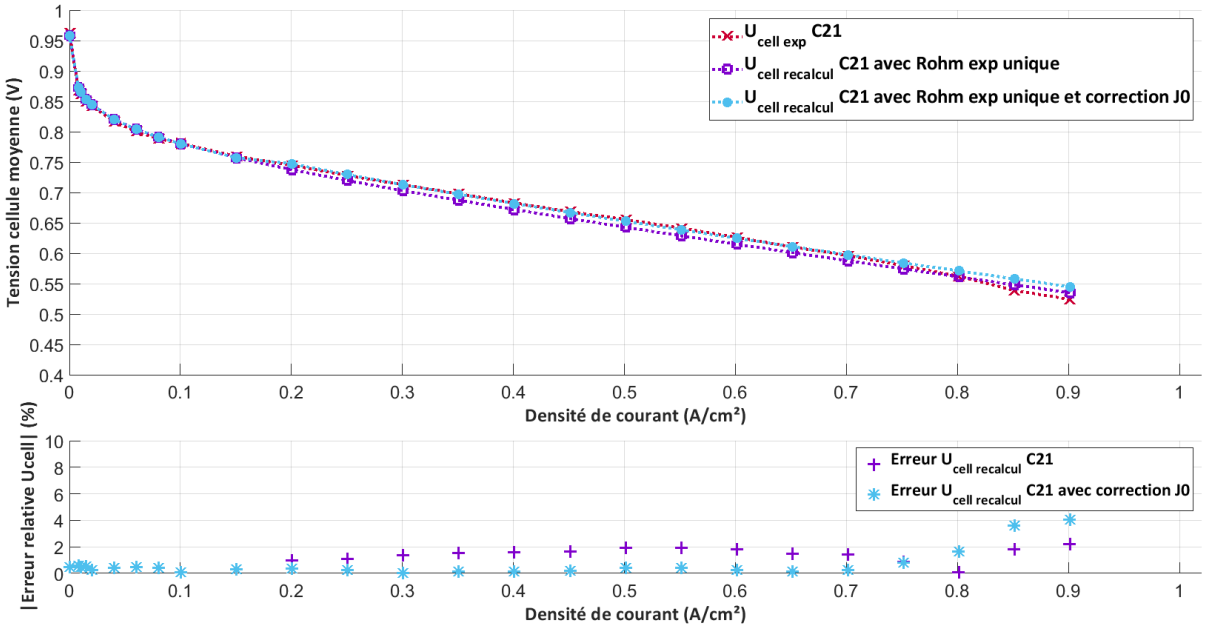


Figure A.18 - Comparaison des courbes de polarisation expérimentales et recalculées à l'aide des LV (y compris pour R_{ohm}) et erreurs relatives absolues associées - Cas de la courbe C21 (T = 65°C, P = 1 bara, $HR_{air} = HR_{H2}$ = 50 %)

Annexe II.9 – Résultat de prédiction à l'aide du modèle en interpolation

➢ **Point milieu du PEX Benchmark** (faisant partie des points additionnels)

La courbe Point milieu PEXB correspond au jeu de conditions opératoires : T = 72.5°C, P = 1.15 bara, HR_{air} = HR_{H2} = 40 %.

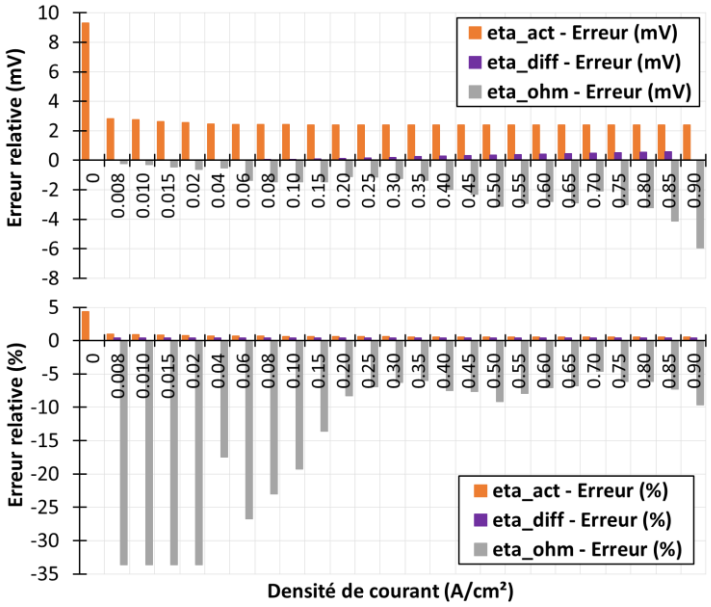


Figure A.19 - Erreurs entre les pertes estimées lors d'une identification directe sur la courbe et les pertes prédites par les lois de variation pour le Point milieu du PEXB

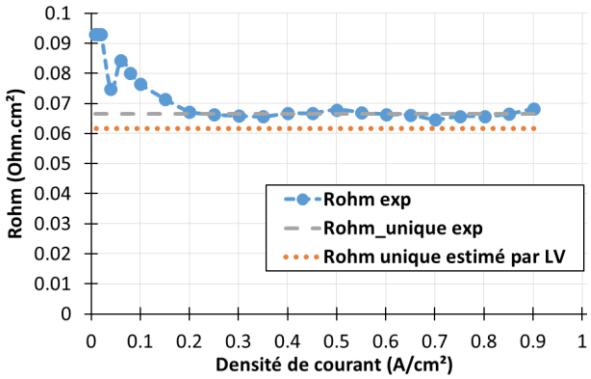


Figure A.20 - Comparaison des résistances ohmiques expérimentales et de la résistance ohmique unique estimée à l'aide de la loi de variation pour la courbe Point milieu du PEXB

➢ **Point milieu du PEX Exotique Pression** (faisant partie des points additionnels)

La courbe Point milieu PEXE correspond au jeu de conditions opératoires : T = 72.5°C, P = 1.16 bara, HR_{air} = 30 %, HR_{H2} = 50 %.

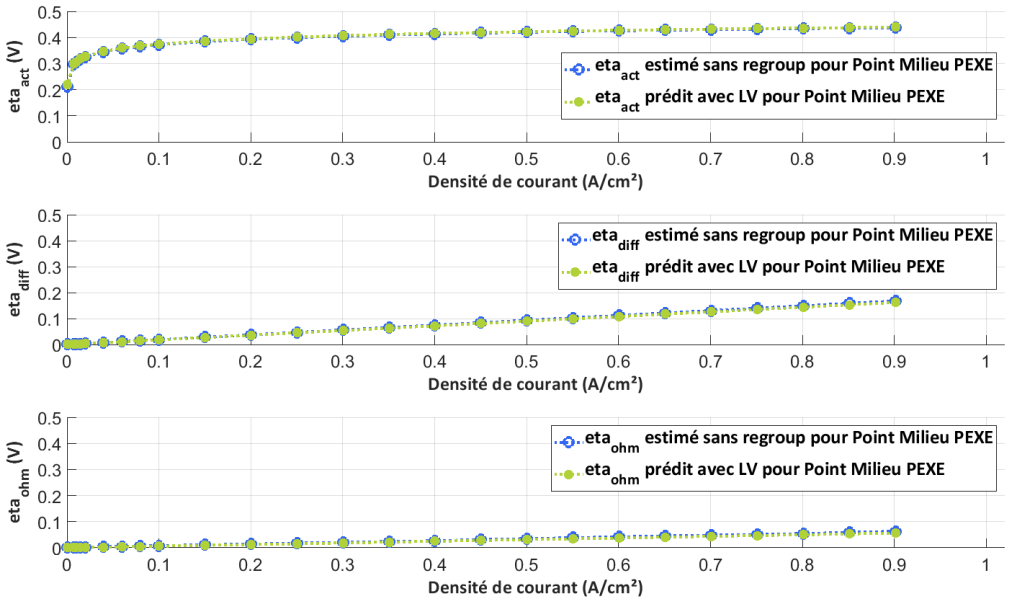


Figure A.21 - Comparaison des pertes estimées par une identification directe et des pertes prédites à l'aide des LV - Cas de la courbe Point milieu du PEXE Pression (T = 72.5°C, P = 1.16 bara, HR_{air} = 30 %, HR_{H2} = 50 %)

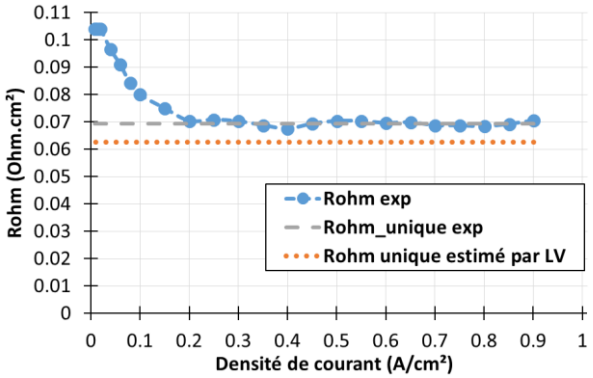


Figure A.22 - Comparaison des résistances ohmiques expérimentales et de la résistance ohmique unique estimée à l'aide de la loi de variation pour la courbe Point milieu du PEXE

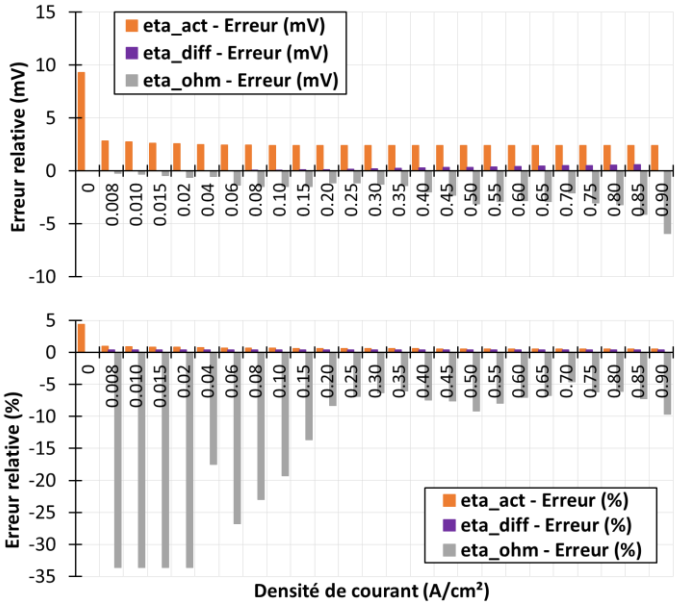


Figure A.23 - Erreurs entre les pertes estimées lors d'une identification directe sur la courbe et les pertes prédites par les lois de variation pour le Point milieu du PEXE Pression

Annexe II.10 – Résultat de prédiction à l'aide du modèle en extrapolation

➢ **Courbe C34 appartenant au PEX Exotique Pression**

La courbe C34 correspond au jeu de conditions opératoires : T = 65°C, P = 1.7 bara, HR_{air} = 30 %, HR_{H2} = 50 %.

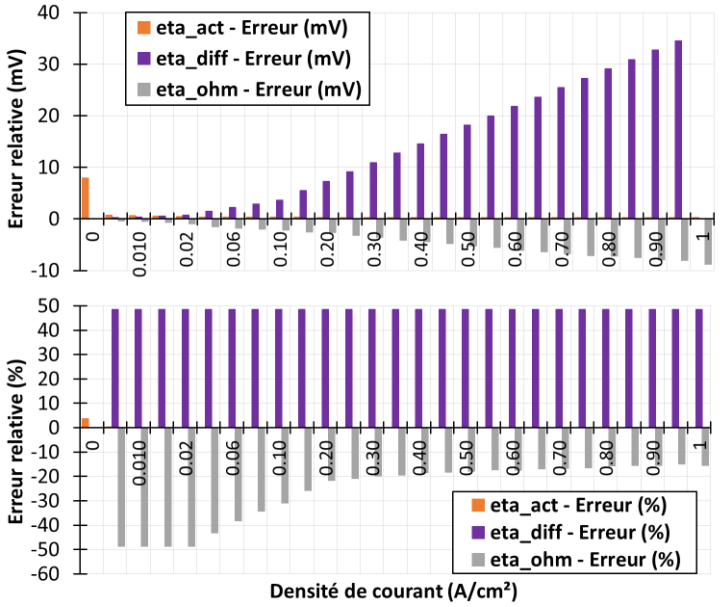


Figure A.24 - Erreurs entre les pertes estimées lors d'une identification directe sur la courbe et les pertes prédites par les lois de variation pour la courbe C34 (T = 65°C, P = 1.7 bara, HR_{air} = 30 %, HR_{H2} = 50 %)

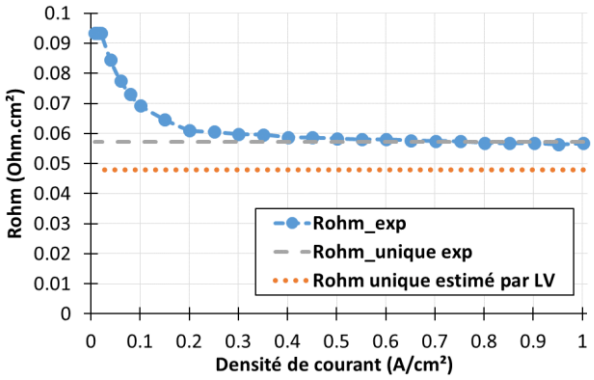


Figure A.25 - Comparaison des résistances ohmiques expérimentales et de la résistance ohmique moyenne estimée à l'aide de la loi de variation pour la courbe C34 (T = 65°C, P = 1.7 bara, HR_{air} = 30 %, HR_{H2} = 50 %)

➢ **Courbe C33 appartenant au PEX Exotique Pression**

La courbe C33 correspond au jeu de conditions opératoires : T = 65°C, P = 1.7 bara, HR_{air} = 30 %, HR_{H2} = 50 %.

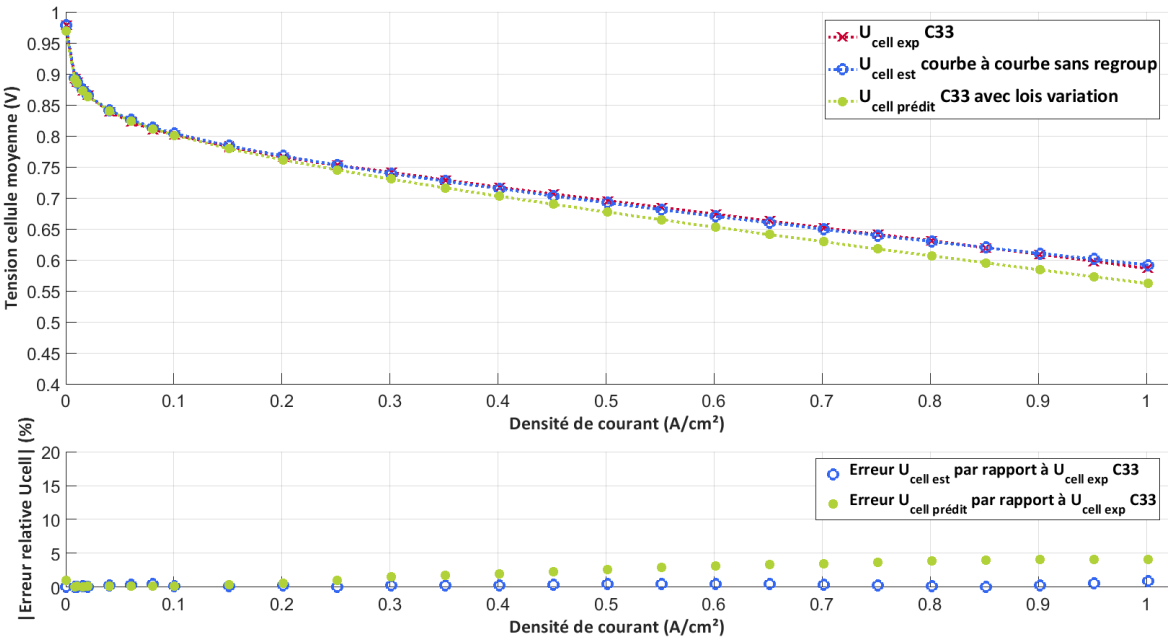


Figure A.26 - Comparaison des courbes de polarisation expérimentale et prédite à l'aide LV et erreur relative absolue associée - Cas de la courbe C33 (T = 80°C, P = 1.7 bara, HR_{air} = 30 %, HR_{H2} = 50 %)

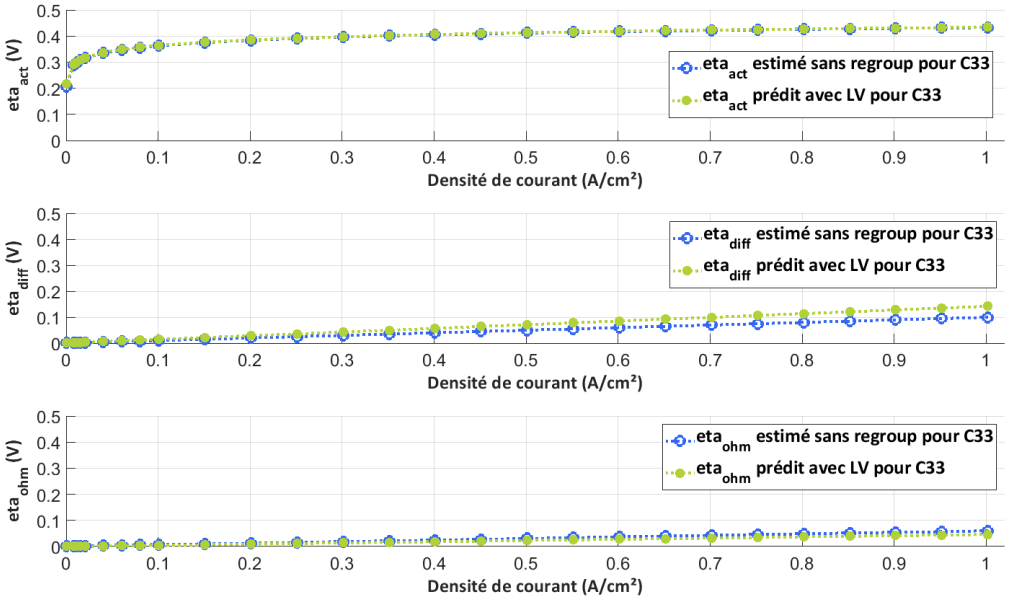


Figure A.27 - Comparaison des pertes estimées par une identification directe et des pertes prédites par le modèle à l'aide des lois de variation - Cas de la courbe C33 (T = 80°C, P = 1.7 bara, HR_{air} = 30 %, HR_{H2} = 50 %)

➢ **Courbe C65 appartenant au PEX Exotique Température-Pression**

La courbe C65 correspond au jeu de conditions opératoires : T = 50°C, P = 1 bara, HR_{air} = 0 %, HR_{H2} = 50 %.

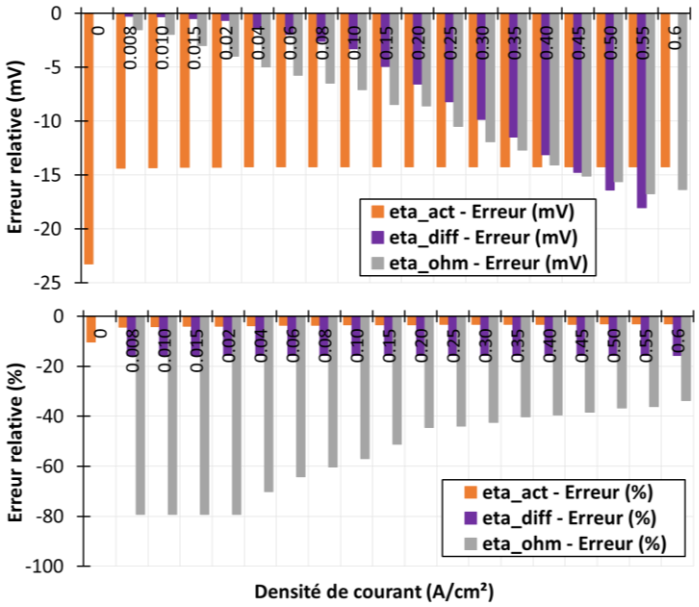


Figure A.28 - Erreurs entre les pertes estimées lors d'une identification directe sur la courbe et les pertes prédites par les lois de variation pour la courbe C65 (T = 50°C, P = 1 bara, HR_{air} = 0 %, HR_{H2} = 50 %)

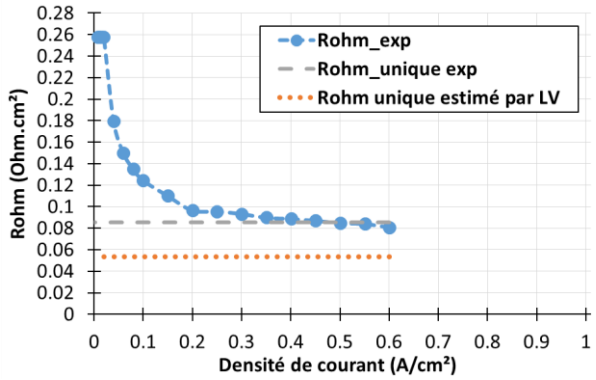


Figure A.29 - Comparaison des résistances ohmiques expérimentales et de la résistance ohmique moyenne estimée à l'aide de la loi de variation pour la courbe C65 (T = 50°C, P = 1 bara, HR_{air} = 0 %, HR_{H2} = 50 %)

➢ **Courbe C69 appartenant au PEX Exotique Température-Pression**

La courbe C69 correspond au jeu de conditions opératoires : T = 45°C, P = 1 bara, HR_{air} = 0 %, HR_{H2} = 50 %.

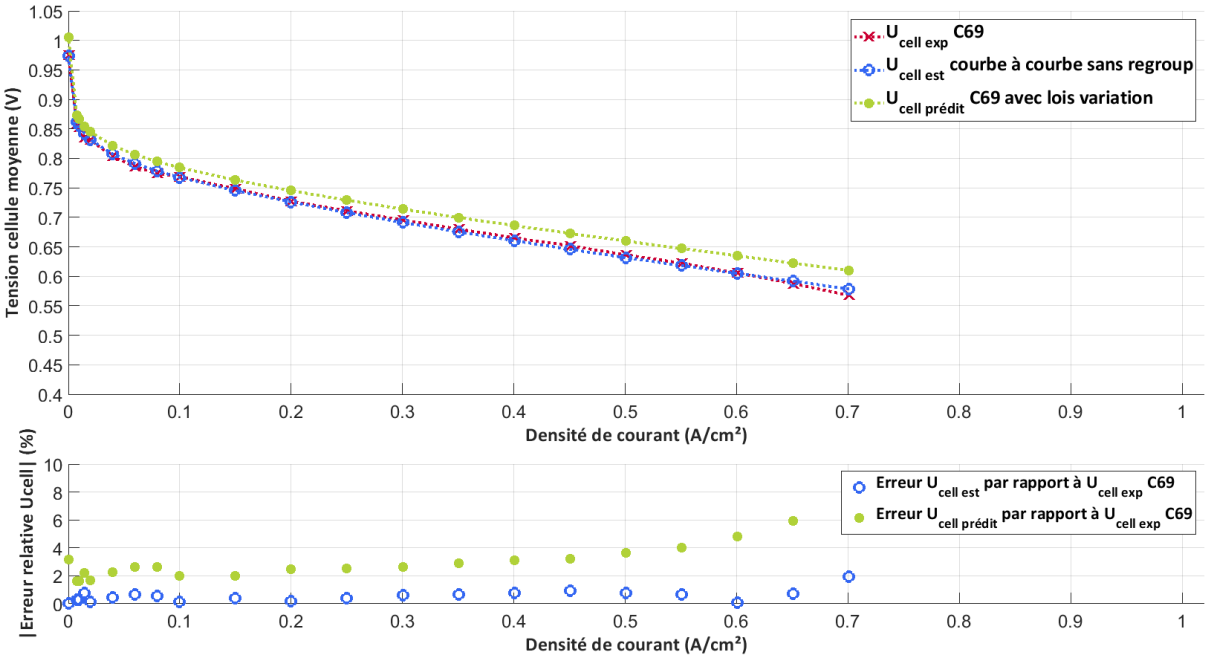


Figure A.30 - Comparaison des courbes de polarisation expérimentale et prédite à l'aide des LV et erreur relative absolue associée - Cas de la courbe C69 (T = 45°C, P = 1 bara, HR_{air} = 0 %, HR_{H2} = 50 %)

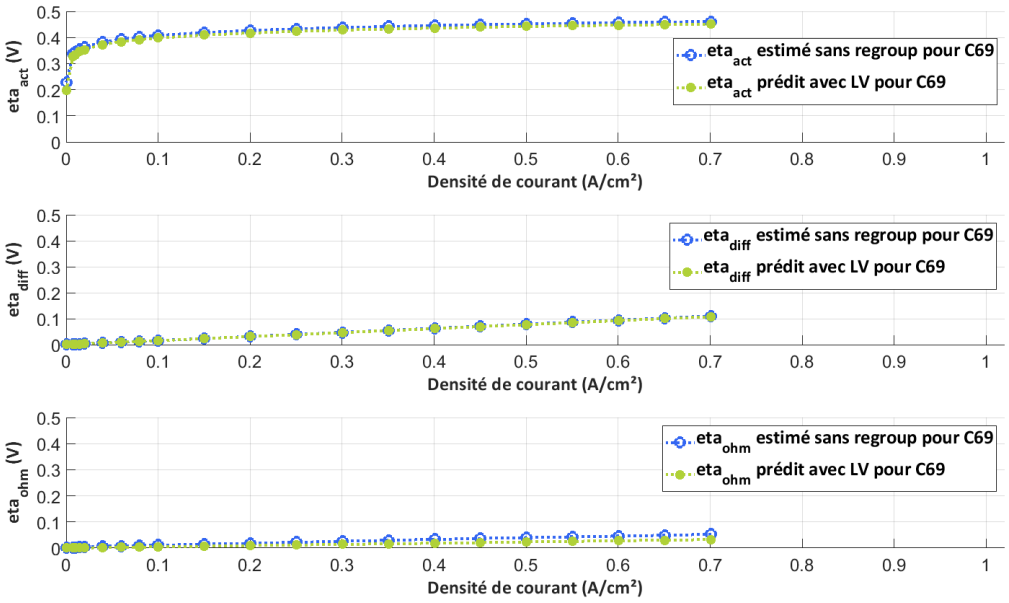


Figure A.31 - Comparaison des pertes estimées par une identification directe sur la courbe expérimentale et des pertes prédites à l'aide des LV - Cas de la courbe C69 (T = 45°C, P = 1 bara, HR_{air} = 0 %, HR_{H2} = 50 %)

➢ **Courbe C73 appartenant au PEX Exotique Température-Pression**

La courbe C73 correspond au jeu de conditions opératoires : T = 40°C, P = 1 bara, HR_{air} = 0 %, HR_{H2} = 50 %.

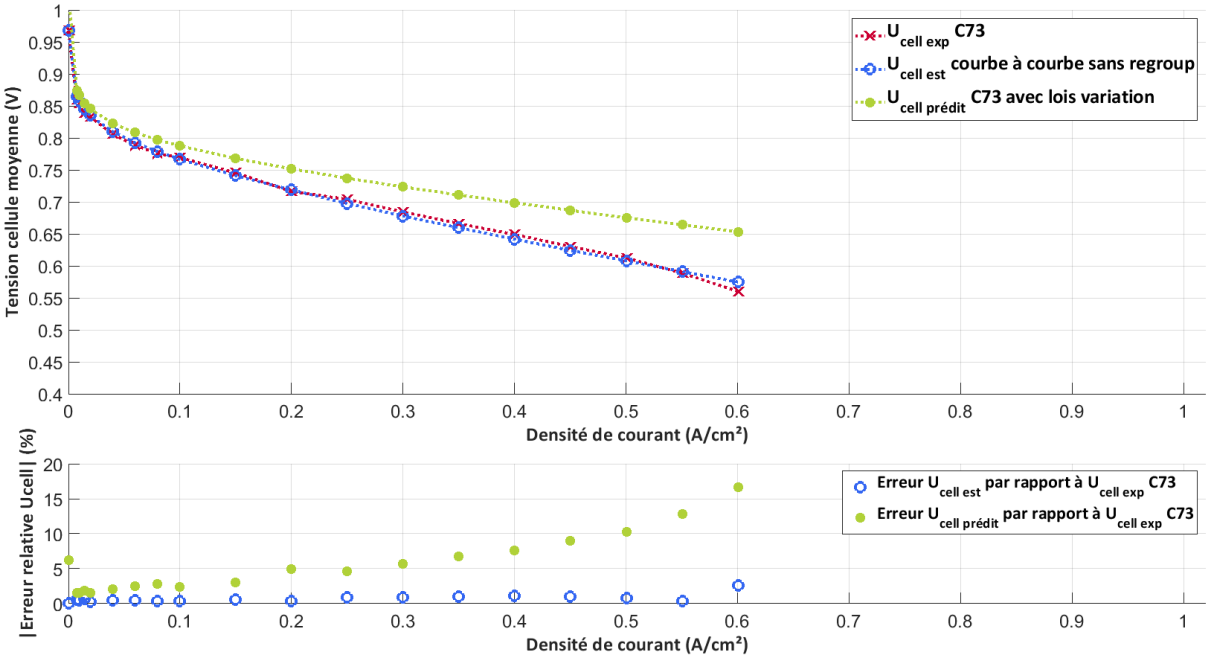


Figure A.32 - Comparaison des courbes de polarisation expérimentale et prédite à l'aide des LV et erreurs relative absolue associée - Cas de la courbe C73 (T = 40°C, P = 1 bara, HR_{air} = 0 %, HR_{H2} = 50 %)

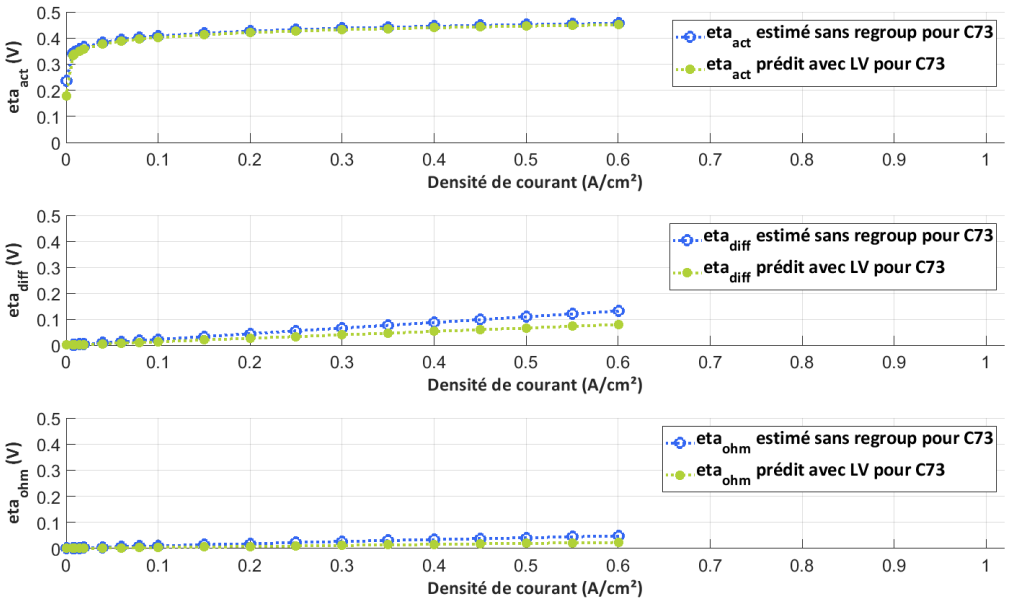


Figure A.33 - Comparaison des pertes estimées par une identification directe sur la courbe expérimentale et des pertes prédites à l'aide des LV - Cas de la courbe C73 (T = 40°C, P = 1 bara, HR_{air} = 0 %, HR_{H2} = 50 %)

ANNEXES DU CHAPITRE III

Annexe III.1 : Présentation des caractérisations réalisées pendant les campagnes d'essais

- **Courbe de polarisation**

Avant la courbe de polarisation, une période de stabilisation pendant laquelle la PAC est maintenue à 1 A/cm² pendant 30 minutes est observée. Les conditions opératoires appliquées pendant cette stabilisation sont celles que l'on souhaite caractériser.

Courbe de polarisation réalisée en partant des densités de courant les plus élevées vers les densités de courant les plus faibles (de 1 A/cm² à 0 A/cm²)

Nombre de paliers de courant : 27 paliers (ou 19 paliers dans certains cas)

Durée des paliers : 1 minute (hors SIE)

SIE réalisées sur tous les paliers de courant (excepté pour les trois derniers paliers de densité de courant)

SIE entrelacées (c'est-à-dire que l'on impose des bandes de fréquences qui se recoupent : 20 kHz à 1 kHz, puis 19 kHz à 800 Hz, etc.) pour vérifier la stabilité du spectre obtenu (se reporter aux références [Ann-2] et [Ann-3] pour plus d'informations)

Fréquences parcourues : de 20 kHz à 1 Hz

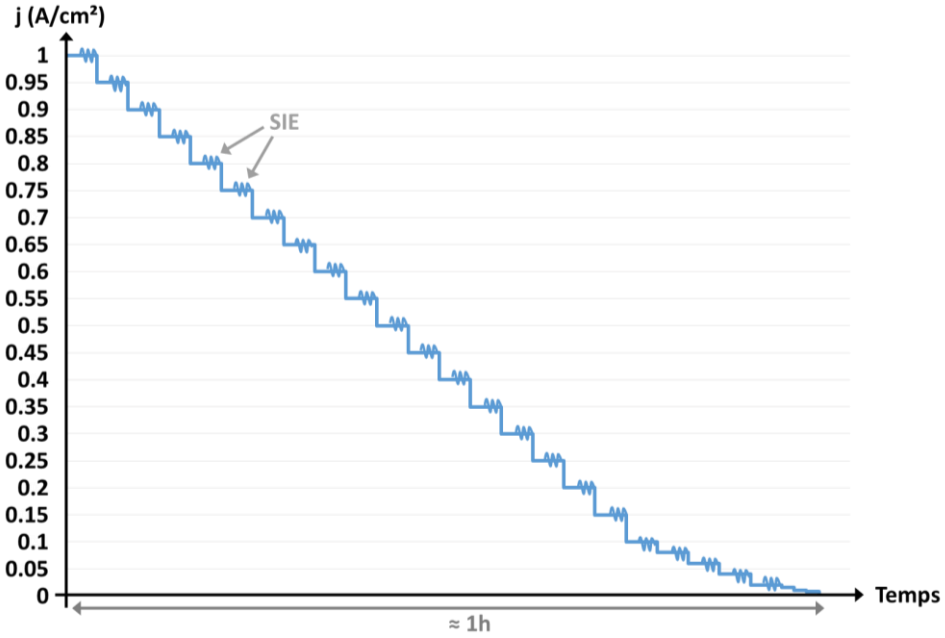


Figure A.34 - Schéma de principe pour la réalisation d'une courbe de polarisation

- **Balayage Basse Fréquence (BBF)**

Balayage en courant sinusoïdal centré sur 0.5 A/cm² et d'amplitude 0.5 A/cm²

Période du balayage de 450 ms soit une fréquence de 2.2 mHz

Deux périodes réalisées à la suite en partant de 0.5 A/cm²

Des SIE ciblées HF (20 kHz à 1 k Hz) sont réalisées tout au long du balayage

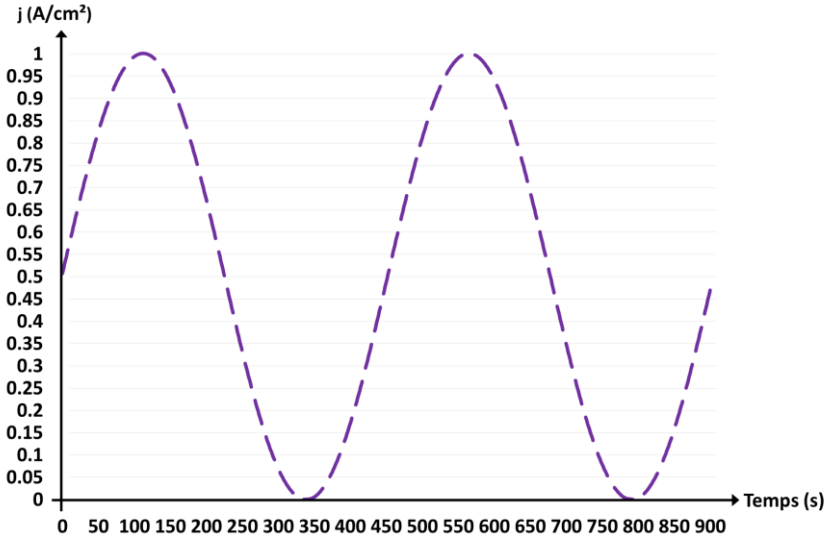


Figure A.35 - Schéma de principe pour la réalisation d'un BBF

- **Voltammétrie cyclique**

Lors de la VC, le stack est alimenté en H_2/N_2. Un balayage en tension triangulaire est appliqué aux bornes du stack pour la VC sur stack ou aux bornes de la cellule étudiée pour la VC sur cellule. Le courant est mesuré et on peut alors tracer un voltammogramme nous donnant des informations sur les phénomènes électrochimiques mis en jeu lors de cette caractérisation.
Seuils de tension hauts : 5.1 V pour VC stack, 0.85 pour VC cellule.
Seuils de tension bas : 0.3 V pour VC stack, 0.05 pour VC cellule.
Vitesse de balayage : 100 mV/s pour VC stack et suivant les cas, 8 mV/s ou 17 mV/s pour VC cellule.
Nombre de périodes de répétition : *a minima* 2.

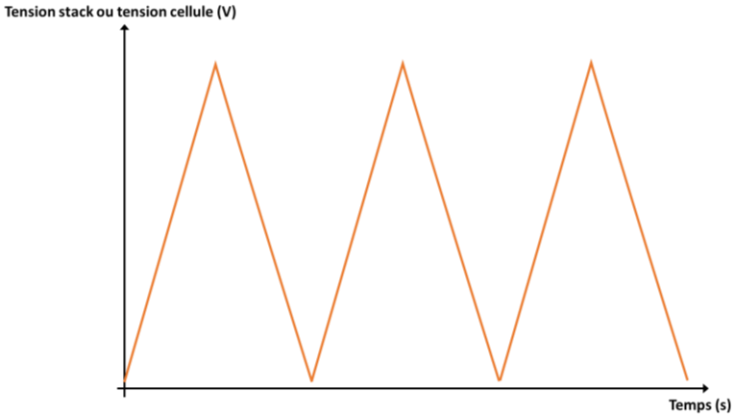


Figure A.36 - Profil en tension appliqué aux bornes du stack ou d'une cellule pour la réalisation d'une VC

L'exploitation d'un voltammogramme nous permet d'estimer des paramètres tels que :

- la surface active électrochimique (SEA). La charge électrique nécessaire pour désorber l'hydrogène sur le platine est obtenue en intégrant (par rapport au temps) l'aire en rouge sur la figure II.50. Cette charge électrique est une image de la SAE.

- le courant de crossover d'H_2 qui peut être estimé en faisant la moyenne des courants des deux plateaux haut et bas.

On pourra se reporter à la référence [38] pour plus d'informations.

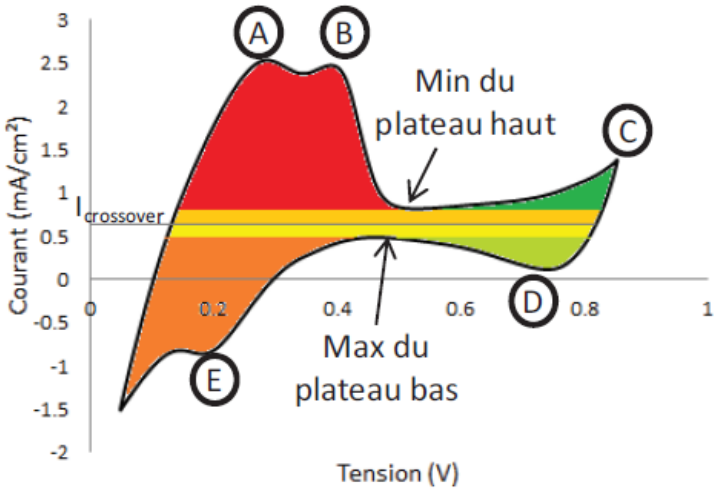


Figure A.37 - Exemple d'exploitation d'un voltammogramme - Issu de [38]

Annexe III.2 : Estimation de la résistance ohmique pour les spectres présentant une dérive aux hautes fréquences

On a pu remarquer que ce sont de façon générale les 10 premiers points d'un spectre (obtenus pour des fréquences supérieures à 6 kHz) qui sont impactés par la dérive aux hautes fréquences. Ces points là ne sont donc pas utilisés pour l'estimation de la résistance ohmique : on effectue à la place une extrapolation linéaire à partir des 10 points précédents non impactés par la dérive pour déterminer la valeur correspondant à la coupure de l'axe des abscisses.

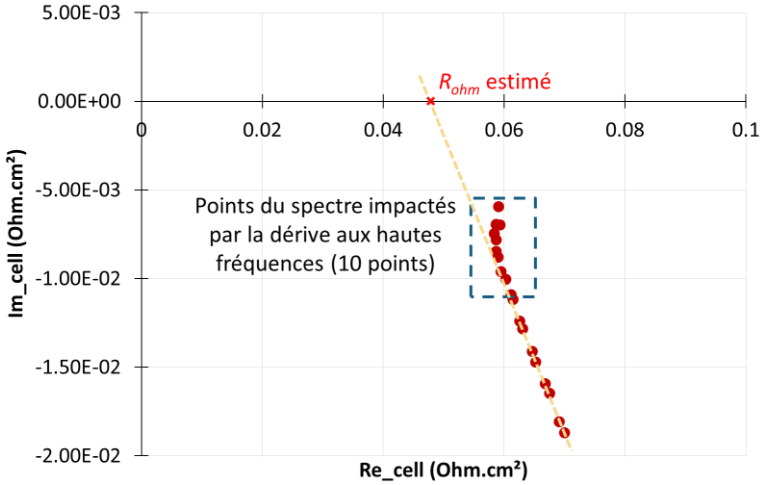


Figure A.38 - Explication de l'estimation de la résistance ohmique pour un spectre présentant une dérive aux hautes fréquences

Annexe III.3 – Comparaison des taux de dégradation issus des courbes de polarisation et des taux de dégradation issus de la courbe V(t) pour le profil Cas école

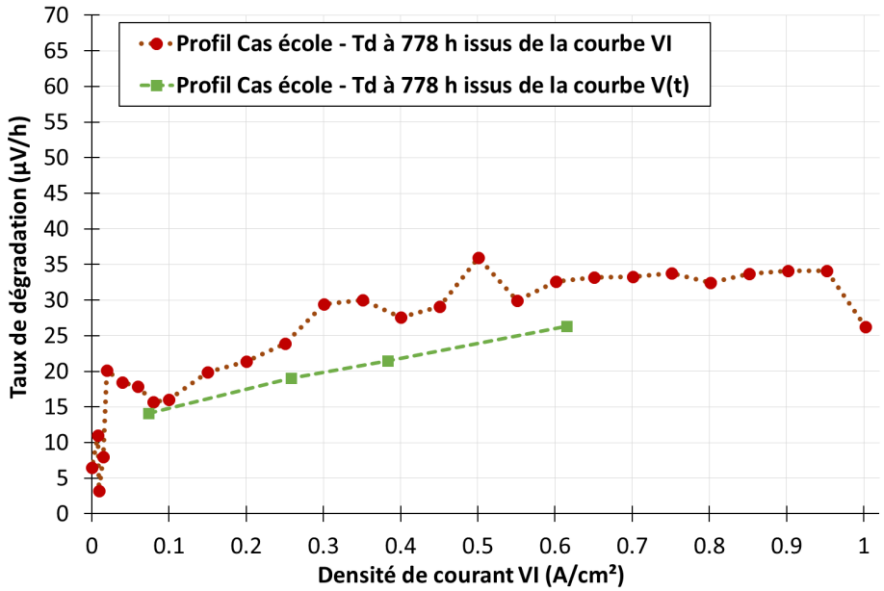


Figure A.39 - Comparaison des taux de dégradation issus des courbes de polarisation et des courbes V(t) en fonction de la densité de courant suivie pour le profil Cas école

ANNEXES DU CHAPITRE IV

Annexe IV.1 - Exemple de calcul des temps cumulés aux niveaux de courant définis pour les campagnes Profil complet et Cas école

Les tableaux A.5 et A.6 présentent respectivement les temps cumulés aux différents niveaux de courant lors des campagnes Profil complet et Cas école. Les temps de profil de mission considérés correspondent à la fin de campagne Profil complet pour le tableau A.5 (1101 h) et à la fin de campagne Cas école pour le tableau A.6 (941 h).

$t_{cumul,IPmin}$ (h) pour t_{pm} = 1101 h	$t_{cumul,IPint2}$ (h) pour t_{pm} = 1101 h	$t_{cumul,IPint}$ (h) pour t_{pm} = 1101 h	$t_{cumul,IPmax}$ (h) pour t_{pm} = 1101 h
629	226	136	110

Tableau A.5 - Temps cumulés pour chaque niveau de courant pour un temps de profil de mission de 1101 h lors de la campagne Profil complet

$t_{cumul,IPmin}$ (h) pour t_{pm} = 941 h	$t_{cumul,IPint}$ (h) pour t_{pm} = 941 h	$t_{cumul,IPint2}$ (h) pour t_{pm} = 941 h	$t_{cumul,IPmax}$ (h) pour t_{pm} = 941 h
120	126	183	512

Tableau A.6 - Temps cumulés déterminés pour chaque niveau de courant pour un temps de profil de mission de 941 h lors de la campagne Cas école

Annexe IV.2 - Méthode d'estimation du taux de dégradation pour un temps de profil ne correspondant à aucune caractérisation réalisée lors de la campagne de vieillissement

On considère une campagne donnée (correspondant à une sollicitation donnée).

On cherche à estimer le taux de dégradation du à cette sollicitation pour un temps t_Y de profil. Cependant, pendant cette campagne, on ne dispose pas de courbe de polarisation expérimentale à un temps t_Y. On cherche donc à déterminer $\tau_{sollicitation}(j_{suivi},t_Y)$.

Pour cela, on utilise les deux courbes de polarisation expérimentales (voir figure A.41), réalisées lors de la campagne à t_X et t_Z, qui soient les plus proches (en termes de temps de profil considéré) du temps t_Y. Les temps de profil t_X et t_Z doivent encadrer le temps t_Y.

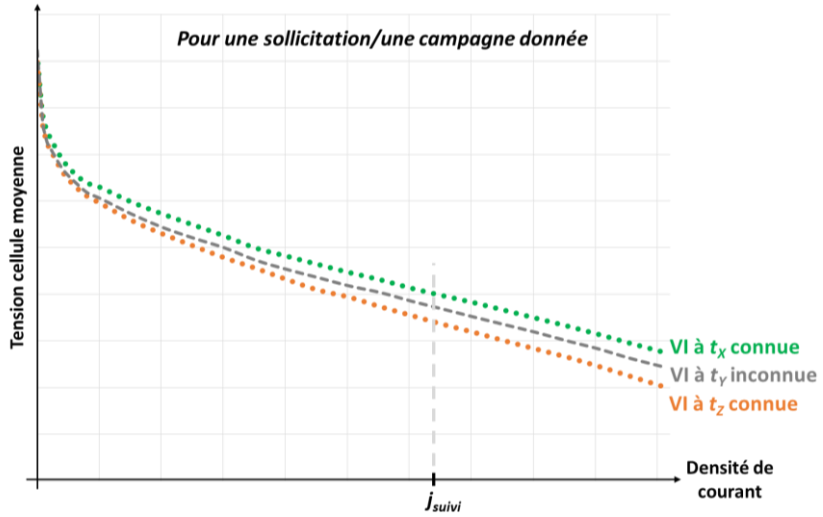


Figure A.40 - Représentation de courbes de polarisations obtenues pour une campagne donnée en vue d'interpoler une courbe de polarisation non obtenue

Grace à ces deux courbes de polarisation expérimentales obtenues à t_X et t_Z, on connait $\tau_{sollicitation}(j_{suivi},t_X)$ et $\tau_{sollicitation}(j_{suivi},t_Z)$.

Comme illustré sur la figure A.42, le taux de dégradation $\tau_{sollicitation}(j_{suivi},t_Z)$ est estimé en faisant une interpolation linéaire entre ces deux taux de dégradation pour toutes les valeurs de j_{suivi} testées.

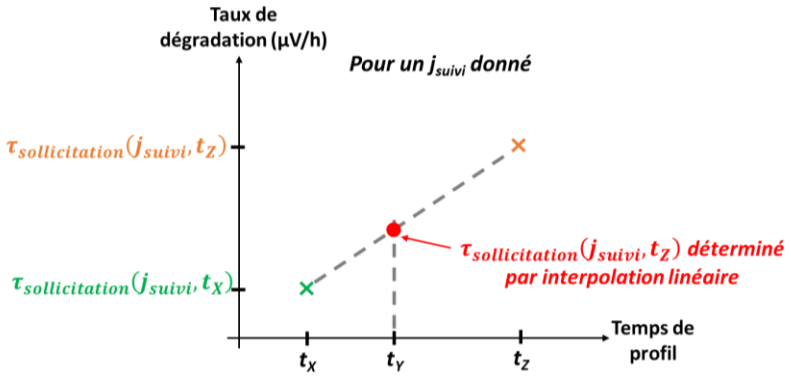


Figure A.41 - Principe de l'interpolation linéaire utilisée pour estimer un taux de dégradation à un temps de profil t_Y ne correspondant pas à une des caractérisations réalisées

Annexe IV.3 – Erreurs entre les courbes de réponse en tension reconstituée pour différents temps de profil de mission (profil SAFRAN AEROSYSTEMS) pour les cas 1 et 2

			A t_{pm} = 386 h	A t_{pm} = 520 h	A t_{pm} = 652 h	A t_{pm} = 784 h	A t_{pm} = 874 h	A t_{pm} = 1012 h
Cas 1 Td moyen	Erreur sur V_{cell}	A j_{Pmin} = 0.074 A/cm²	0.5	0.2	0.02	-0.2	-0.3	-0.6
		A j_{Pint2} = 0.26 A/cm²	0.8	0.4	0.01	-0.5	-0.7	-1.1
		A j_{Pint} = 0.38 A/cm²	1.2	0.7	0.1	-0.5	-0.9	-1.3
		A j_{Pmax} = 0.62 A/cm²	2.5	2.0	1.4	0.8	0.5	-0.02
	Erreur sur ΔV_{cell}	A j_{Pmin} = 0.074 A/cm²	-44.4	-23.0	-2.0	17.9	33.7	57.8
		A j_{Pint2} = 0.26 A/cm²	-41.6	-20.9	-0.4	22.2	34.8	52.3
		A j_{Pint} = 0.38 A/cm²	-42.9	-23.2	-3.6	18.8	30.1	45.2
		A j_{Pmax} = 0.62 A/cm²	-56.2	-44.0	-31.8	-17.5	-10.4	0.50

Tableau A.7 - Erreurs entre les courbes de réponse en tension reconstituée expérimentale et estimée pour différents temps de profil de mission (profil SAFRAN) pour les cas 1

			A t_{pm} = 386 h	A t_{pm} = 520 h	A t_{pm} = 652 h	A t_{pm} = 784 h	A t_{pm} = 874 h	A t_{pm} = 1012 h
Cas 2 Td à t_{pm}	Erreur sur V_{cell}	A j_{Pmin} = 0.074 A/cm²	0.4	0.2	0.02	-0.2	-0.3	-0.6
		A j_{Pint2} = 0.26 A/cm²	0.8	0.4	0.01	-0.4	-0.7	-1.1
		A j_{Pint} = 0.38 A/cm²	1.2	0.7	0.1	-0.5	-0.9	-1.3
		A j_{Pmax} = 0.62 A/cm²	2.5	2.0	1.4	0.8	0.5	-0.02
	Erreur sur ΔV_{cell}	A j_{Pmin} = 0.074 A/cm²	-44	-23	-2.0	18	34	58
		A j_{Pint2} = 0.26 A/cm²	-42	-21	-0.4	22	35	52
		A j_{Pint} = 0.38 A/cm²	-43	-23	-3.6	19	30	45
		A j_{Pmax} = 0.62 A/cm²	-56	-44	-32	-18	-10	0.5

Tableau A.8 - Erreurs entre les courbes de réponse en tension reconstituée expérimentale et estimée pour différents temps de profil de mission (profil SAFRAN) pour les cas 1

REFERENCES POUR LES ANNEXES

[Ann-1] S. El Aabid, « Méthode basée 'modèle' pour le diagnostic de l'état de santé d'une pile à combustible PEMFC en vue de sa maintenance », Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2020.

[Ann-2] V. Phlippoteau, « Outils et Méthodes pour le diagnostic d'un état de santé d'une pile à combustible », Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2009.

[Ann-3] O. Rallières, « Modélisation et caractérisation de Piles A Combustible et Electrolyseurs PEM », Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2011.