

Caractérisation par spectroscopie d'impédance de l'impédance complexe d'une pile à combustible en charge : Evaluation de l'influence de l'humidité

El Hassane Aglzim

▶ **To cite this version:**

El Hassane Aglzim. Caractérisation par spectroscopie d'impédance de l'impédance complexe d'une pile à combustible en charge : Evaluation de l'influence de l'humidité. Autre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2009. Français. NNT : 2009NAN10103 . tel-01748299

HAL Id: tel-01748299
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748299

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Nancy-Université
Université Henri Poincaré

AVERTISSEMENT

Ce document numérisé est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.
Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur au même titre que sa version papier. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.
D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.
La Bibliothèque a pris soin d'adresser un courrier à l'auteur dans lequel elle l'informe de la mise en ligne de son travail. Celui-ci peut en suspendre la diffusion en prenant contact avec notre service.

➢ Contact SCD Nancy 1 : theses.sciences@scd.uhp-nancy.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Nancy-Université
Université Henri Poincaré

U.F.R Sciences et Techniques, Mathématiques, Informatiques, Automatiques
Ecole Doctorale Informatique Automatique Electronique Electrotechnique Mathématique
Département de Formation Doctorale Electronique Electrotechnique Automatique

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE HENRI POINCARE – NANCY1

(Instrumentation et Micro-Electronique)

par **EL-HASSANE AGLZIM**

Titre :

CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE DE L'IMPEDANCE COMPLEXE D'UNE PILE A COMBUSTIBLE EN CHARGE.
– EVALUATION DE L'INFLUENCE DE L'HUMIDITE –

Soutenance publique le 13 novembre 2009

Membres du jury :

Président :	Pr. Pascal PAREIGE	Université du Havre
Rapporteurs :	Pr. Abdellatif MIRAOUI	Université de Belfort – Montbéliard
	Pr. Marcel GINDRE	IUT Cergy Pontoise – Paris
Examinateurs :	Pr. Amar ROUANE	Nancy Université – Directeur de thèse
	Pr. Mustapha NADI	Nancy Université
	Pr. Djilali KOURTICHE	Nancy Université

Laboratoire d'Instrumentation Electronique de Nancy
Faculté des Sciences et Techniques – 54506 Vandoeuvre Lès Nancy

Remerciements

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Abdellatif MIRAOUI, Professeur à l'Université de Technologie de Belfort Montbéliard, connu pour ses compétences dans le domaine de la pile à combustible. Le professeur Miraoui a gentiment et d'emblée accepté de critiquer ce travail.

Je remercie également Monsieur Marcel GINDRE, Professeur à l'IUT de Cergy Pointoise à Paris, pour avoir également accepté de rapporter sur ce travail. Le professeur GINDRE est connu pour ses travaux dans le domaine de l'instrumentation et de la modélisation électronique.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur Pascal PAREIGE, Professeur à l'Université du Havre pour avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie du jury de soutenance. Monsieur PAREIGE a de nombreux travaux dans le domaine des ultrasons.

J'exprime mes remerciements à Monsieur Amar ROUANE, Professeur à Nancy Université, pour avoir dirigé ces travaux de thèse et pour son soutien et sa confiance tout au long de ces trois années.

J'adresse également mes sincères remerciements à Monsieur Mustapha NADI et Monsieur Djilali KOURTICHE qui ont aimablement accepté de faire partie du jury de soutenance.

Pour son aide dans la réalisation de l'emplacement du capteur d'humidité et ses conseils techniques, je tiens a remercier Mr Michel MERCY du laboratoire LCAH de Nancy. Pour ses réalisations techniques et sa bonne humeur tout au long de ces années, je tiens également à remercier Monsieur Patrice ROTH, technicien du laboratoire.

D'une manière générale, je veux adresser de vifs remerciements aux nombreux collègues, et maintenant amis, qui ont contribué à l'ambiance chaleureuse dans laquelle j'ai pu évoluer durant ces années.

" Le danger qui menace les chercheurs aujourd'hui serait de conclure qu'il n'y a plus rien à découvrir "

Pierre JOLIOT

A mes parents,

A mes frères et sœurs.

Sommaire

REMERCIEMENTS I

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I : LA PILE A COMBUSTIBLE ET PROBLEMATIQUE
1. INTRODUCTION 4
2. LA PILE A COMBUSTIBLE 5
2.1. Histoire de la pile à combustible 5
2.2. Fonctionnement général 7
2.3. Applications 8
2.3.1. Stationnaire 8
2.3.2. Transport 9
2.3.3. Portable 10
2.4. Types de Piles à Combustible 10
2.4.1. Les piles PEMFC 11
2.4.2. Les piles DMFC 12
2.4.3. Les piles PAFC 12
2.4.4. Les piles AFC 13
2.4.5. Les piles MCFC 13
2.4.6. Les piles SOFC 13
2.5. Les avantages et inconvénients des piles à combustible 14
2.5.1. Avantages 14
2.5.2. Inconvénients 16
2.6. Justification du choix des piles de type PEM pour ce travail 19
3. CONCLUSION 21

CHAPITRE II: LES TECHNIQUES DE MESURE DE L'IMPEDANCE COMPLEXE ET D'HUMIDITE RELATIVE DANS UNE PILE A COMBUSTIBLE
1. LA MESURE D'IMPEDANCE 23
1.1. Méthode du courant interrompu 23
1.2. Méthode ampérovoltamétrie cyclique 26
1.3. Méthode Anode / Cathode 28
1.4. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique 29
1.4.1. Méthode potentiostatique 31
1.4.2. Méthode galvanostatique 32
1.4.3. Méthode modulation de charge 32
1.5. Avantages et inconvénients de ces méthodes 36
2. LA MESURE D'HUMIDITE 37
2.1. Intérêt de la mesure d'humidité 38
2.2. Causes liées à l'assèchement des membranes 39
2.3. Causes liées à l'inondation des membranes 40
2.4. Techniques de mesures 41
2.4.1. Solution 1 : technique de Nishikawa et Al (2006) 42
2.4.2. Solution 2 : technique de VIASPACE® (2007) 45
2.4.3. Solution 3 : technique Chi-Yuan Lee et Al. (2008) 45
2.4.4. Solution 4 : technique de Hinds et Al. (2009) 47
3. PROBLEMATIQUE DE LA THESE 49
4. CONCLUSION 51

CHAPITRE III : MODELISATION DYNAMIQUE D'UNE PAC DE TYPE PEMFC

1. INTRODUCTION 53
2. LES DIFFERENTES APPROCHES DE MODELISATION EXISTANTES 53
2.1. Approche théorique 53
2.1.1. Modèles microscopiques : 53
2.1.2. Modèles de l'agglomérat : 54
2.1.3. Modèles macro-homogènes : 54
2.2. Approche semi-empirique ou macroscopique 54
2.3. Approche énergétique 55
2.4. Aspect temporel 56
2.5. Niveau de description 56
2.6. Implémentation 56
3. CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES D'UNE PILE PEMFC 57
3.1. Tension, courant 57
3.2. Puissance 59
3.3. Rendement 59
3.3.1. Baisse de rendement due aux surtensions 59
3.3.2. Rendement faradique 60
3.3.3. Rendement matière – quantités de combustibles 60
3.3.4. Rendement système 60
3.3.5. Rendement général de la Pile 60
4. LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE 61
4.1. Définition d'une impédance complexe 61
4.2. Représentation graphique de l'impédance 62
4.3. Principe 64
4.4. Eléments de circuits équivalents 66
4.4.1. Elément de constante de phase (CPE) 66
4.4.2. Impédance de Warburg 67
4.5. Modèles de circuits équivalents 68
4.5.1. Impédance équivalente d'éléments en série 68
4.5.2. Impédance équivalente d'éléments en parallèle 68
4.5.3. Circuit RC série 69
4.5.4. Circuit RC parallèle 70
4.5.5. Circuit Rs en série avec RC parallèle (modèle de Randles) 70
4.5.6. Schéma simplifié d'une pile à combustible 71
5. MODELISATION DYNAMIQUE EN VHDL-AMS 72
5.1. Le langage VHDL-AMS 72
5.2. Approche de modélisation mise en œuvre 73
5.2.1. Proposition d'étude fluidique 74
5.2.2. Etude macroscopique 77
5.3. Modélisation dynamique de la pile Nexa 1.2kW 78
5.3.1. Représentation schématique de la pile Nexa 1.2kW 79
5.3.2. Modèle d'une cellule élémentaire (cellule 1 à 45) 80
5.3.3. Modèle des deux dernières cellules (cellule 46 et 47) 87
5.3.4. Modèle de la pile complète 89
5.3.5. Code source du modèle complet 91
6. CONCLUSION 97

CHAPITRE IV : ETUDE EXPERIMENTALE
1. INTRODUCTION 99
2. DISPOSITIF DE MESURE 99
2.1. Banc de mesure SIE 99
2.2. Logiciel de commande du banc 102
3. MESURES A VIDE 105
3.1. Tensions cellules individuelles 105
3.1.1. Carte cellules individuelles 105
3.1.2. Résultats tension cellules individuelles 112
3.2. Mesure pression 115
4. MESURES EN CHARGE 116
4.1. Mesures d'humidité 117
4.1.1. Capteur d'humidité 118
4.1.2. Production d'eau à différents courants 120
4.1.3. Evolution de l'humidité par variation de courant 121
4.2. Mesures sur les cellules individuelles 122
4.2.1. Tensions et résistances des cellules individuelles 122
4.2.2. Influence de l'humidité sur les résistances individuelles 125
4.3. Mesures sur la pile complète 126
4.3.1. Impédance de la pile à pression fixe 128
4.3.2. Impédance de la pile à pression variable 133
4.4. Influence de l'humidité sur l'impédance complexe du stack 135
5. CONCLUSION 137
6. PERSPECTIVES 138

CONCLUSION GENERALE 140

TABLES DES FIGURES 143

TABLE DES TABLEAUX 146

REFERENCES 147

PUBLICATIONS 152

Introduction Generale

Introduction générale

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

Le principe de base d'une pile à combustible a été inventé en 1839 par Sir William Grove. C'est le principe inverse de l'électrolyse : l'hydrogène se combine avec de l'oxygène pour produire de l'eau, de l'électricité et de la chaleur. La pile à combustible a mis du temps à atteindre sa place dans la recherche et la technologie en raison de problèmes liés aux matériaux et aux techniques de production disponibles. C'est pourquoi son développement fut éclipsé par celui des machines thermiques, comme les moteurs à combustion.

Aujourd'hui, grâce à des investissements importants dans différents secteurs tels que l'industrie automobile et la cogénération, et ainsi que les progrès réalisés dans le domaine de la technologie des matériaux, de nouvelles perspectives apparaissent pour la production d'énergie électrique propre grâce à ce moyen. Pour une utilisation meilleure et plus efficace de la pile à combustible, une connaissance détaillée du fonctionnement est nécessaire. L'utilisation de ce dispositif est particulièrement compliquée due au grand nombre de paramètres à contrôler en même temps (les flux des gaz, la température de fonctionnement et l'humidification des membranes…).

L'influence de tous les paramètres intérieurs et extérieurs de la pile, rend la modélisation complexe. Une modélisation de la pile dépend en général de l'objectif visé. Dans le présent travail, le modèle obtenu doit permettre d'analyser le comportement de la pile au niveau macroscopique en ne tenant compte que du côté électrique du système.

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

Dans son principe, une pile à combustible est un dispositif électrochimique non linéaire. La méthode de mesure d'impédance de tels dispositifs est classique et

connue sous le nom ”spectroscopie d'impédance”. Celle-ci consiste à superposer un signal sinusoïdal autour d'une valeur continue et à analyser le signal de réponse. Elle permet d'identifier différents paramètres qui ne sont pas accessibles lors de mesures directes en courant continu.

Dans le premier chapitre, nous rappelons le principe des piles à combustible et plus précisément celle à membrane échangeuse de protons, son mode de fonctionnement, les caractéristiques électriques ainsi que les avantages et inconvénients d'un tel générateur électrochimique.

Le deuxième chapitre fait l'état de l'art des différentes techniques de mesure d'impédance existantes, ainsi que les techniques de mesure de l'humidité relative dans une pile à combustible. La technique de la Spectroscopie d'Impédance sera utilisée et son principe décrit plus précisément.

Dans le troisième chapitre, un modèle dynamique en VHDL-AMS d'une pile Nexa sera proposé. Ce modèle ne contiendra que des éléments discrets tels que résistances et capacités. La description sera faite au niveau macroscopique. Une différentiation entre les 45 premières cellules de la pile et les deux dernières sera faite pour faire ressortir l'influence de l'humidité sur les performances électriques de la cellule. Le modèle comprend 47 cellules mises en série qui forment la pile Nexa de Ballard et réagissent dynamiquement à l'identique des résultats expérimentaux. Une corrélation entre résultats de simulation et mesures sera également faite pour démontrer la bonne adéquation.

Le quatrième chapitre sera consacré à la partie expérimentale de ce travail. Le banc de mesure mis en œuvre y sera présenté, ainsi que les différentes méthodes et outils de mesures de l'impédance et de l'humidité. Les mesures d'impédance sur la pile Nexa seront présentées et les résultats discutés, ainsi que les mesures d'humidité. Une corrélation entre ces deux grandeurs sera étudiée.

CHAPITRE I

LA PILE A COMBUSTIBLE

&

PROBLEMATIQUE

1. Introduction

Les questions d'énergie revêtent une importance cruciale pour l'environnement de la planète. L'énergie, capable de faire rouler les véhicules et faire fonctionner tout appareil électrique, est certainement représentée par des batteries électriques. Les batteries électriques présentent une solution réelle à court terme. En effet, celles-ci présentent quelques avantages dont les plus importants sont l'absence de rejet de matières polluantes, absence de nuisance sonore etc…. Néanmoins, La source de cette énergie électrique reste les centrales nucléaires ou les centrales à combustibles fossiles (charbon, pétrole). Il est donc plus judicieux de réfléchir à des objectifs à moyen et plus long terme.

Le vecteur hydrogène constitue une solution réaliste en terme de source alternative d'énergie, notamment pour les systèmes embarqués ou mobiles.

Une pile à combustible est un dispositif permettant la conversion direct en énergie électrique, de l'énergie libre d'une réaction chimique d'oxydoréduction. En utilisant comme carburant de l'hydrogène et de l'oxygène, la pile à combustible produit directement de l'électricité et de la chaleur pour le chauffage. Le système est efficace et propre parce qu'il ne produit aucun rejet de gaz toxiques.

Dans son principe, une pile à combustible ne diffère des piles électriques ou des batteries habituelles que par le mode de stockage du combustible et du comburant (Figure 1.1). Ceux-ci ne sont plus emmagasinés dans le générateur, mais proviennent de l'extérieur de la pile. Une pile de zinc, par exemple, doit être jetée lorsque le combustible est épuisé (pile primaire) et une batterie (pile secondaire) doit être rechargée pour que les réactifs soient régénérés. Dans une pile à combustible, il suffit de remplir le réservoir de combustible et de l'alimenter en air pour continuer à obtenir du courant électrique.

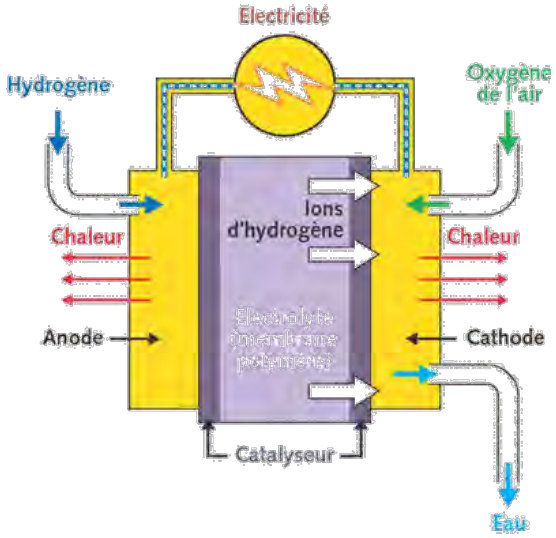


Figure 1.1 : principe de fonctionnement d'une pile à combustible

Depuis quelques années, du fait de leurs performances énergétiques et environnementales, les piles à combustibles connaissent un développement spectaculaire dans toutes les gammes de puissance, de dizaines de mW à quelques MW.

Les caractéristiques techniques aujourd'hui sont très proches de celles attendues. Toutefois, certaines performances doivent encore être améliorées, comme la durée de vie et le coût qui restent aujourd'hui un obstacle à leur utilisation grand public, en particulier dans le domaine du transport et dans une moindre mesure, dans celui du stationnaire.

Dans la pratique, un grand nombre de piles élémentaires doivent être associées pour obtenir la puissance nécessaire (Figure 1.2). Les raccordements électriques s'effectuent en parallèle ou en série pour l'ajustement de la tension et de l'intensité en fonction des besoins.

2. La Pile à Combustible

2.1. Histoire de la pile à combustible

Sir William Grove est souvent considéré comme l'inventeur de la pile à combustible en 1839. Cependant, d'autres chercheurs travaillaient déjà autour de ce sujet avant lui : en 1806, Sir Humphry Davy réalisait l'électrolyse de l'eau (distillée) obtenant hydrogène et oxygène. Mais ce fut Christian Friedrich

Schönbein qui, en 1838, le premier observa le principe des piles. Dans son expérience, il utilisait un tube en U avec deux électrodes en platine. Grâce à un courant électrique, il parvint à obtenir de l'hydrogène et de l'oxygène : c'est ce que l'on appelle l'électrolyse. Mais en coupant ce courant, il constata que ces gaz donnaient lieu à un courant électrique de sens inverse au premier [CEA05] [PRO01].

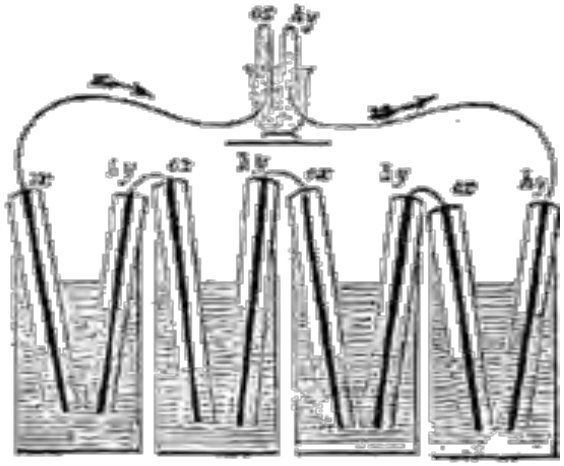


Figure 1.2 : Première Pile à Combustible réalisée par W.Grove.

Sir William Robert Grove n'aurait sans doute pas découvert les piles à combustible s'il n'avait pas rencontré Schönbein lors d'un meeting à Birmingham en 1839. A cette époque, il travaillait plutôt sur les batteries électriques et exerçait la profession de juge. Les deux hommes sympathisèrent, et se mirent au courant de leurs recherches dans leurs correspondances. En 1839, Grove réalisa sa célèbre expérience avec une pile à combustible (Figure 1.2) : il s'agissait d'une cellule hydrogène-oxygène avec des électrodes de platine poreux et de l'acide sulfurique comme électrolyte. Ce fut donc Grove, et non Schönbein, qui revendiqua la découverte en 1845. Il est aussi le concepteur d'une batterie de 50 cellules pouvant produire de l'oxygène et de l'hydrogène à partir de courant et d'eau.

Cependant, cette technique resta ensuite plus ou moins dans l'oubli tandis que se développaient les machines thermiques, les accumulateurs et les piles électriques. Pourtant des chercheurs continuèrent de s'intéresser à cette technologie :

- En 1889, L. Mond et C. Langer introduisent les catalyseurs (platine) et perfectionnent l'électrolyte,
- En 1921, E. Baur découvre l'importance de la cinétique et construit une cellule fonctionnant à haute température (1000°C),
- Au début du siècle, l'électrolyte est amélioré : introduction de nouveaux matériaux, carbonates fondus, oxydes solides, acide phosphorique qui seront la base des différents types de piles d'aujourd'hui.

Mais c'est vraiment Francis T. Bacon qui réalisa des progrès essentiels : en 1953, il construit une pile hydrogène-oxygène ayant un électrolyte alcalin et des électrodes poreuses de nickel et d'oxydes de nickel. Elle fonctionnait entre 80 et 200°C. Ce prototype mènera aux piles utilisées dans les programmes spatiaux par la suite.

2.2. Fonctionnement général

Le principe de la pile à combustible est généralement décrit comme l'inverse de celui de l'électrolyse. Plus précisément, il s'agit d'une combustion électrochimique et contrôlée d'hydrogène et d'oxygène, avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur. Comme montré en Figure 1.1, une pile élémentaire est constituée de deux électrodes en contact avec un électrolyte. L'une des électrodes est alimentée en combustible (hydrogène, méthanol ou hydrocarbure par exemple) et l'autre en comburant (oxygène ou air le plus souvent) [PRI99].

L'oxydation du combustible produit des électrons qui sont collectés à l'anode :

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e \qquad \text{Équation 1.1}$$

A la cathode, des électrons sont au contraire prélevés pour la réduction du comburant :

$$\tfrac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O \qquad \text{Équation 1.2}$$

Ces processus électrochimiques opposés, apportant des électrons à l'anode et en en consommant à la cathode, sont à l'origine de la différence de potentiel qui apparaît entre les deux électrodes d'une pile dès qu'elles sont alimentées en gaz.

Une pile à combustible moderne est constituée d'un empilement de cellules élémentaires (Figure 1.3). Chaque cellule comporte deux électrodes poreuses (souvent en graphite et dans lesquelles des catalyseurs ont été dispersés) séparées par un électrolyte, isolant électronique et conducteur ionique.

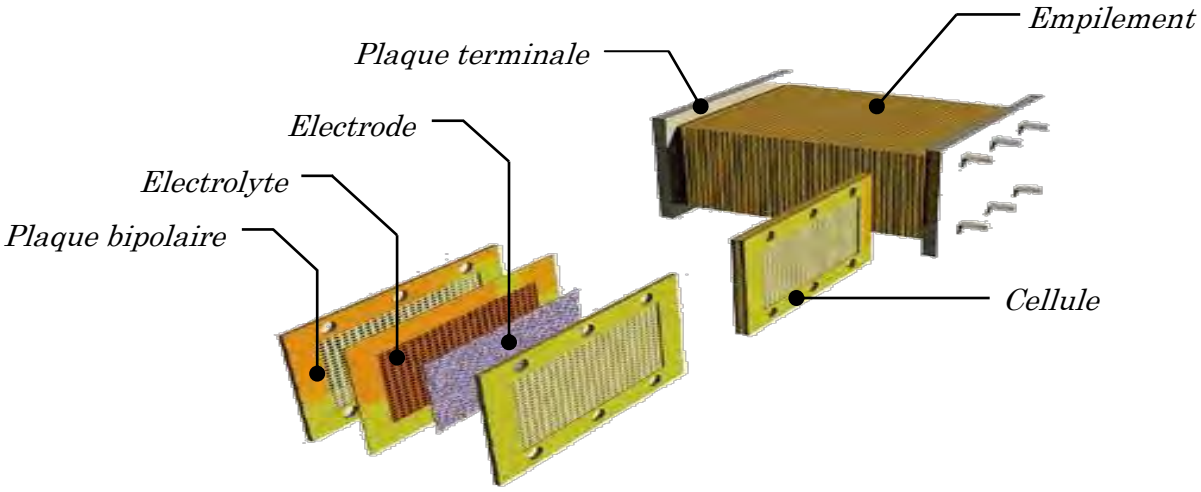


Figure 1.3 : vue éclatée d'une cellule élémentaire de pile à combustible

2.3. Applications

Les marchés potentiels des Piles à Combustibles apparaissent aujourd'hui multiples : ils sont généralement classés en trois grandes familles d'applications : « portables », « stationnaires » et « transports ».

Les applications stationnaires visent la fourniture d'énergie électrique dans des réseaux de grande ou petite puissance et simultanément d'énergie thermique. Dans des véhicules, elles permettent l'entraînement ou la fourniture d'électricité pour les appareils de bord. Finalement, les applications portables couvrent un grand champ d'appareils électriques : ordinateurs, caméscopes, téléphones et autres.

2.3.1. Stationnaire

Les applications stationnaires sont les plus diversifiées parmi les applications des piles : cela tient à plusieurs choses. Notamment un large spectre de puissance de ce type de pile (quelques kW à plusieurs MW) ainsi que la diversité du carburant utilisable pour son fonctionnement.

La cogénération permet une production d'énergie très élevée, car les pertes sont valorisées sous forme de chaleur. La pile peut ainsi remplacer une chaudière dans un immeuble. Dans ce cas, elle sera alimentée en gaz naturel de ville. On peut distinguer la production décentralisée, avec en particulier les applications stationnaires de faibles puissance (résidentiel, secours, …) ainsi que la cogénération de moyenne puissance (quelques centaines de kW) et la production centralisée d'électricité sans valorisation de la chaleur.

Un grand nombre d'installations de démonstration avec une puissance d'1kW pour des maisons individuelles et quelques kW pour des résidences a été installé dans différents pays. En France, la première pile installée se trouve à Chelles, près de Paris. Il s'agit d'une pile ONSI du type PAFC qui fournit une puissance de 200kW électrique et 200kW thermique [PRI99].

2.3.2. Transport

Le prototype de 1953 démontra l'intérêt des piles à combustible pour les domaines spatiaux et océanographiques : d'une puissance de quelques kW, il présentait une densité de courant de 1A/cm2 pour une tension de 0,8V. Ce fut d'abord la NASA qui les utilisa pour ses engins spatiaux dans les années 60 : les piles servaient de générateur pour les véhicules spatiaux habités Gemini en 1963 (piles de type PEMFC de General Electrics) et Apollo en 1968 (piles AFC de Pratt et Whitney). Ayant prouvé leur efficacité, les piles sont toujours employées dans les navettes américaines [STEV98].

Plus tard, les Piles à Combustible furent développées pour des applications sous marines et automobiles. Une Pile à combustible de 20 kW fut utilisée par l'U.S. Navy dans un sous marin, elle était capable de fonctionner à une profondeur de 6000 m.

Utilisée dans des véhicules routiers, les piles à combustibles peuvent contribuer à une baisse de pollution et à un comportement plus agréable lors de la conduite. Le transport est le domaine d'application à l'origine du développement de la Pile à Combustible à partir du début des années 90. Compte tenu de la contrainte de coût, particulièrement forte dans ce secteur, et de la concurrence de la technologie traditionnelle (moteurs thermiques), mature et performante, ce domaine avance à petits pas.

On distingue deux applications des piles dans le domaine de l'automobile : la propulsion du véhicule et l'alimentation en électricité des appareils de bord (climatisation, appareils électroniques, confort), avec ce qu'on appelle une APU (Auxiliairy Power unit).

La pile à combustible utilisée pour la propulsion sera la PEMFC : elle seule satisfait aux critères de rapidité, de niveau de température... La PEMFC, la SOFC et les piles alcalines sont aussi citées pour les APU (Auxiliairy Power Unit).

2.3.3. Portable

Pour les applications portables, les piles à combustibles sont en concurrence avec les batteries. Ces piles utilisées dans ce domaine doivent être extrêmement robustes et peu sensibles aux conditions extérieures. Elles peuvent être de toutes les tailles grâce à leur modularité : de moins d'1 Watt à plusieurs MW, ce qui permet la création de piles de très petite taille ne comportant que quelques cellules et ayant une petite surface.

Les piles de petite taille ont en effet de réelles chances dans un marché d'appareils électroniques en constante croissance : téléphones portables, ordinateurs, caméscopes, agendas électroniques. D'où l'intérêt des industriels pour les piles d'une puissance entre 0.1 et 10 Watts. Tous ces appareils portables souffrent actuellement de leur faible autonomie : il est nécessaire de les recharger régulièrement. Au contraire, avec une pile à combustible, l'autonomie ne dépend que de la taille du réservoir de carburant (hydrogène ou méthanol) : il est ainsi possible de recharger une batterie assurant la fourniture d'électricité.

Depuis 2001, la *Business unit* du CEA qui développe des batteries et des piles à hydrogène pour les transports, mais aussi des sources d'énergie pour les bâtiments à énergie " propre " ainsi que des nanomatériaux pour l'énergie, travaille sur les micropiles à combustible destinées à fournir l'alimentation électrique à des appareils mobiles, du téléphone à l'appareil photo numérique en passant par le PC portable. Le produit final qui est le fruit d'une collaboration entre le CEA, STMicroelectronics et la société BIC, devrait être commercialisé début 2010. Il comportera une pochette pouvant s'accrocher à la ceinture qui contiendra la pile à combustible, la cartouche d'hydrogène, et un espace pour ranger le téléphone [BIC06].

Parmi les différents types de piles, deux seulement sont susceptibles d'avoir des applications portables : il s'agit des PEMFC et DMFC. Ces deux piles sont caractérisées par leur faible température de fonctionnement : entre 60 et 80°C, ce qui diminue les problèmes de gestion thermique et fonctionnent à température ambiante.

2.4. Types de Piles à Combustible

On compte actuellement 6 types de piles à combustible qui se différencient selon la nature de leur électrolyte et de là par le niveau de leur température de

fonctionnement, leur architecture et les domaines d'application dans lesquels chaque type peut être utilisé. Par ailleurs, chaque pile a des exigences différentes en termes de combustible. Les différents types de piles sont rappelés dans le tableau 1.1.

2.4.1. Les piles PEMFC

Les piles PEMFC (*Proton Exchange Membrane fuel Cell*) sont actuellement le type de pile le plus étudié. Leurs applications sont multiples autant dans le domaine automobile que dans le domaine stationnaire et portable. Elles portent également d'autres noms : SPEFC *(Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell)*, SEFC (*Solid Electrolyte Fuel Cell)* ou encore IEMFC (*Ion Exchange Membrane Fuel Cell*.

Si elles sont si populaires par rapport aux autres types de piles, c'est qu'elles présentent plusieurs avantages :

- elles ne sont pas sensibles au CO_2 (comme l'est l'AFC) présent dans l'air,
- leur faible température de fonctionnement, permettent un démarrage rapide, une plus grande souplesse de fonctionnement et une meilleure gestion thermique (moins de chaleur à évacuer),
- elles sont multi-usages (effets de synergie) et couvrent un large spectre de puissance.

Cependant, elles présentent encore des problèmes qui doivent être réglés :

- elles sont très sensibles au monoxyde de carbone et au soufre qui peuvent contaminer la membrane,
- leur faible température de fonctionnement entraîne une mauvaise valorisation de la chaleur (notamment dans le cas d'applications stationnaires),
- le catalyseur (platine) coûte cher, de même que les plaques bipolaires et la membrane.
- Elles ne supportent pas un grand nombre de cycles de fonctionnement.

2.4.2. Les piles DMFC

Les DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*) sont un type de pile à part : à la différence des autres piles où l'hydrogène est oxydé à l'anode, elles sont alimentées directement en méthanol. Le méthanol est en effet l'un des rares réactifs avec l'hydrogène (ainsi que le glycol, l'ammoniac ou l'hydrazine) qui ait des caractéristiques d'oxydation suffisamment intéressantes pour pouvoir être utilisé dans les piles à combustible fonctionnant à basse ou moyenne température.

C'est un type de pile relativement nouveau et de nombreuses et significatives améliorations ont déjà été réalisées ces dernières années au niveau du cœur de pile (densité, puissance, rendement, durée de vie).

L'avantage décisif par rapport aux PEMFC est le fait qu'elles fonctionnent directement au méthanol, un carburant certes toxique, mais liquide à température normale, actuellement produit à partir de gaz naturel, (également possible à partir de pétrole, du charbon ou de biomasse) et qui pourrait bénéficier de l'infrastructure existante pour l'essence. On se dispense ainsi du problème du reformage et/ou du stockage de l'hydrogène.

2.4.3. Les piles PAFC

Les PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*) sont l'un des types de pile sur lequel on a aujourd'hui le plus d'expérience car de nombreux modules sont ou ont été testés depuis le début des années 90. Elles trouvent une application dans la cogénération de moyenne puissance (200 kW). Elles sont principalement utilisées pour des applications stationnaires, en tant que générateur électrique. Des centrales électriques de type PAFC, avec une puissance fournie comprise entre 5 et 20 MW, ont été installées dans différents endroits dans le monde pour fournir de l'électricité, du chauffage et de l'eau chaude à certains villages, usines ou hôpitaux.

Les avantages des PAFCs sont sa facilité de fabrication, sa stabilité thermique et chimique et la faible volatilité de l'électrolyte aux températures de fonctionnement (entre 150 et 220°C). Ces facteurs ont facilité le développement commercial de ce type de système. Les réactions qui se produisent dans une PAFC sont les mêmes que dans le cas de la PEMFC, avec des températures de fonctionnement variant de 150 à 220°C.

2.4.4. Les piles AFC

Les piles AFC (*Alkaline fuel cell*) sont utilisées depuis les années 50, elles se trouvaient à bord des premiers vols spatiaux habités. Depuis, elles ont été utilisées dans les applications spatiales (Apollo), automobiles et militaires (sous-marins et véhicules armés).

2.4.5. Les piles MCFC

Les MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*) ou piles à carbonates fondus font partie avec les SOFC des piles "haute température". Elles trouvent leur application dans la cogénération de moyenne à forte puissance, voire de production uniquement d'électricité. Leur développement a commencé plus récemment, elles sont donc considérées comme des piles de seconde génération.

2.4.6. Les piles SOFC

Les SOFC (*Solid Oxid Fuel Cell*) sont également des piles "haute température", tout comme les MCFC. Cependant, à la différence de celles ci, elles semblent promises à un plus large spectre d'applications : application stationnaire domestique, cogénération, production centralisée de courant, voire APU dans l'automobile. Elles sont potentiellement plus intéressantes par leur rendement électrique élevé (50 % à 70 %), une moindre sensibilité au type de combustible, le remplacement des métaux précieux aux électrodes par d'autres moins chers, l'utilisation de la chaleur produite. Mais ces hautes températures apportent de nouvelles exigences pour les matériaux tout comme une baisse de la fém théorique.

type de pile	anode (catalyseur)	électrolyte	cathode (catalyseur)	température	applications
membrane échangeuse de protons (PEMFC)	$H_2 \rightarrow 2\,H^+ + 2\,e^-$ (Pt)	polymère perfluoré (SO_3H^+) $H^+ \rightarrow$	$\frac{1}{2}\,O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2O$ (Pt)	60-90 °C	portable transport stationnaire
méthanol direct (DMFC)	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6\,H^+ + 6\,e^-$ (Pt)	polymère perfluoré (SO_3H^+) $H^+ \rightarrow$	$\frac{1}{2}\,O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2O$ (Pt)	60-90 °C	portable transport
acide phosphorique (PAFC)	$H_2 \rightarrow 2\,H^+ + 2\,e^-$ (Pt)	PO_4H_3 (85-100 %) $H^+ \rightarrow$	$\frac{1}{2}\,O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2O$ (Pt)	160-220 °C	stationnaire
alcaline (AFC)	$H_2 + 2\,OH^- \rightarrow 2\,H_2O + 2\,e^-$ (Pt, Ni)	KOH (8-12 N) $\leftarrow OH^-$	$\frac{1}{2}\,O_2 + H_2O + 2\,e^- \rightarrow 2\,OH^-$ (Pt-Au, Ag)	50-250 °C	spatial transport
carbonate fondu (MCFC)	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2\,e^-$ (Ni +10 % Cr)	$Li_2CO_3/K_2CO_3/Na_2CO_3$ $\leftarrow CO_3^{2-}$	$\frac{1}{2}\,O_2 + CO_2 + 2\,e^- \rightarrow CO_3^{2-}$ (NiO_x + Li)	650 °C	stationnaire
oxyde solide (SOFC)	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2\,e^-$ (cermet Ni-ZrO_2)	ZrO_2-Y_2O_3 $\leftarrow O^{2-}$	$\frac{1}{2}\,O_2 + 2\,e^- \rightarrow O^{2-}$ (perovskites $La_xSr_{1-x}MnO_3$)	750-1050 °C	stationnaire APU

Tableau 1.1 : Différents types de piles à combustibles [CEA01]

2.5. Les avantages et inconvénients des piles à combustible

Les piles à combustibles sont souvent présentées comme la solution du futur dans les domaines de production d'énergie électrique, de l'automobile. Cet attrait est justifié par leurs nombreux avantages :

- de hauts rendements énergétiques même à charge partielle,
- de faibles émissions sonores,
- peu d'émissions (elles dépendent cependant du combustible utilisé),
- elles sont de construction modulaire,
- diverses températures de fonctionnement (PEMFC),
- pas de parties rotatives.

2.5.1. Avantages

2.5.1.1. Haut rendement énergétique

Le rendement énergétique net électrique dépend du type de pile, il varie entre 40 et 70%. Il faut cependant tenir compte du système global avec les auxiliaires (pompes, échangeur, reformeur...), du fonctionnement sous pression ou de la surstoechiométrie en carburant et en air qui font baisser cette valeur. Une spécificité des piles est que le rendement électrique ne diminue pas et même augmente à charge partielle. Ce rendement ne diminue donc pas dans le cas de petites installations, à la différence des installations conventionnelles (turbines à gaz) où les petites unités de quelques kW ont de faibles rendements. Le rendement chute à très faible charge en raison de la consommation des accessoires.

En ce qui concerne les véhicules automobiles, on ne peut considérer le seul rendement du système pile : il faut comparer les véhicules avec des bilans du "puits à la roue" en comptabilisant la transformation du carburant (extraction, transport, procédés de raffinage, transport et distribution). Les chiffres donnés sont souvent issus de simulations faites avec des modèles de véhicules sur un parcours type.

Pour les applications stationnaires, on doit considérer le rendement énergétique global, qui est bien plus élevé : l'énergie qui ne passe pas sous forme électrique peut être récupérée sous forme de chaleur. La valorisation de cette chaleur dépend alors du niveau de température de la pile, mais on peut atteindre des rendements globaux de 85 à 90%. Pour une PAFC, la littérature donne les valeurs de 40 % pour

le rendement électrique et entre 35 et 40% pour le rendement thermique selon le niveau de température.

2.5.1.2. Silencieuses

Lors de leur fonctionnement, les piles sont silencieuses : dans les systèmes PAC, seuls certains organes comme les compresseurs, les pompes, le système de ventilation, produisent un léger bruit. Les émissions sonores de la pile ONSI PC25 sont de 58dB à 10m. Ceux qui ont déjà conduit un véhicule électrique savent qu'il est très silencieux, au point qu'on ne l'entend pas arriver. Il en est de même pour tous les véhicules à pile et pour les piles stationnaires : un avantage pour leur insertion en milieu urbain.

2.5.1.3. Emissions de pollution limitées

On cite les piles à combustible comme atout dans la lutte contre la pollution, en particulier la limitation des gaz à effet de serre définie par la Conférence de Kyoto. Les émissions produites par un système pile dépendent étroitement du carburant utilisé et de son origine.

Les émissions à considérer sont les gaz à effet de serre, en particulier le CO2, le CH4, le CO, les NOx (oxydes d'azote), les particules carbonées, le SO2, les poussières.

En matière de propulsion automobile, une classification a été faite selon leurs émissions : ZEV : Zero Emissions Vehicles, SULEV : Super Ultra Low Emission Vehicles, ULEV : Ultra Low Emission Vehicles.

Les véhicules utilisant de l'hydrogène sont classés ZEV. Ceux qui ont un reformeur seront des ULEV ou SULEV. Si on ne considère que le véhicule, il ne produit rien s'il fonctionne à l'hydrogène, un peu de CO_2, CH_4, CO s'il fonctionne au méthanol ou à l'éthanol, et un peu de CO_2, CH_4, CO, SO_2 pour de l'essence.

Mais si on considère toute la chaîne du "puits à la roue", les gains apparaissent surtout au niveau du CO, NOx, particules et poussières (FVV, 97). Ces calculs dépendent des hypothèses faites sur la provenance des carburants et la méthode d'obtention de l'hydrogène.

On peut avoir un très large spectre de résultats selon la façon de produire du H_2. On obtient les plus faibles émissions quand on a un véhicule PAC fonctionnant à

l'hydrogène, celui ci étant produit par une électrolyse avec de l'électricité renouvelable.

2.5.1.4. Modularité

Les piles sont constituées de cellules élémentaires mises en parallèle ou en série pour obtenir la puissance voulue. Il est donc possible en adaptant le nombre de cellules ainsi que la surface de chacune d'obtenir toutes les puissances possibles entre 1 kW et plusieurs MW. Pour les piles de très petite puissance, on a recours à des techniques de miniaturisation.

2.5.1.5. Diverses températures de fonctionnement

Pour les piles de faible température de fonctionnement, c'est un avantage sur deux points : le rendement électrique est meilleur à basse température et cette température est plus adaptée aux applications mobiles ou portables qui n'ont pas besoin de la chaleur produite par la pile.

En revanche, pour les piles de température de fonctionnement plus élevée, on peut utiliser la chaleur pour des applications domestiques ou industrielles voire un couplage avec une turbine.

2.5.1.6. Pas de parties rotatives

Il n'y a aucune partie rotative dans une pile à combustible, aucun mouvement : il n'y a donc pas d'usure mécanique pour le cœur de la pile. Sa tenue chimique et sa longévité restent encore à prouver car les prototypes actuels ont une durée de vie encore limitée.

2.5.2. Inconvénients

Si les piles sont si intéressantes, pourquoi ne les trouve-t-on pas sur le marché ? En fait, il reste de nombreux points faibles qui sont à régler :

- le coût,
- le poids et le volume,
- la durée de vie,
- la gestion thermique du module,
- le carburant et la mise en place des normes de sécurité liées à son emploi.

2.5.2.1. Le coût

C'est le plus gros problème actuellement : dans les applications automobiles, le prix des piles est 5 fois supérieur à celui assurant la compétitivité et de 20 à 50% trop élevé pour les applications stationnaires.

Ce coût se répartit entre les composants suivants (sachant que cela dépend fortement du type de pile et de sa puissance et que cela variera dans le futur avec les progrès technologiques) : la pile, le reformeur et le convertisseur AC/DC.

Pour la pile (PEMFC), le coût va se répartir entre la membrane, les électrodes, le catalyseur, les plaques bipolaires :

- le platine qui recouvre les électrodes et dont le prix est voisin de 17 €/g (un prix appelé à évoluer à la hausse en fonction de la demande...), sachant que pour une pile de 70 kW, il faut un peu plus de 400g,
- les membranes qui coûtent autour de 400 €/m^2
- les plaques d'interconnexion et de refroidissement qui sont en graphite usiné et dont la fabrication est coûteuse,

A cela s'ajoutent des auxiliaires et l'assemblage des éléments. De nombreux progrès ont déjà été faits en termes de teneur en platine, mais pour les membranes et les plaques, il faudrait revoir le processus de production et l'impact d'une production en série sur les coûts.

2.5.2.2. Le poids et le volume

Si ces deux aspects ne sont pas une contrainte pour les applications stationnaires, elles le sont pour les applications portables et surtout automobiles. D'une part, il faut que la pile et le module de stockage de carburant soit intégrable au véhicule sans que cela n'affecte l'habitabilité (comme c'était le cas de la NECAR 1 [PRI99]). C'est encore plus délicat avec un reformeur qui est une usine à gaz à intégrer en plus de la pile et où les transferts thermiques devront être gérés. D'autres part, le système pile ne doit pas être trop lourd pour ne pas affecter les performances du véhicule.

2.5.2.3. La durée de vie

La plupart des piles sont encore des prototypes, on a donc peu de renseignements sur la durée de vie des piles. Les contraintes diffèrent selon l'application :

Automobile : quelques milliers d'heures,
Stationnaire : au moins 40 000 heures.

Dans cette optique, il faut prendre en compte les frais de maintenance (inconnus pour le moment) et la possibilité de changer une ou plusieurs pièces dans le système. Seuls les prototypes qui seront testés dans les années à venir permettront d'apporter une réponse. Pour le moment, les seules données sur les piles stationnaires dont on dispose viennent des PAFC ONSI 25.

Il se pose également le problème de la dégradation des membranes due à a mauvaise gestion de l'eau dans les piles à combustible. En effet, pour que la pile à combustible fonctionne de façon optimale, la membrane doit être plus ou moins humidifiée (ni trop sèche, ni trop humide). La mauvaise gestion de l'eau au sein d'une pile, peut entraîner la dégradation prématurée de cette dernière et peut amener la pile à un mauvais rendement.

2.5.2.4. La gestion thermique du module

Le module pile à combustible doit encore être intégré au reste du système. Dans le cas des applications automobiles, il faut évacuer la chaleur générée par la pile (pour éventuellement l'utiliser pour le reformage), on peut utiliser cette chaleur pour l'habitacle. Cela impose donc un système de refroidissement efficace. Pour les applications stationnaires, il s'agit de valoriser au maximum la chaleur ; cela dépend du type de pile utilisée et du type d'application.

2.5.2.5. Le carburant

Pour le moment, rien n'est joué sur le carburant des piles. Même si à terme, c'est l'hydrogène qui s'imposera, la question est de savoir quand et sous quelle forme ; et quel carburant servira d'intermédiaire dans les applications automobiles. On a souvent avancé le méthanol mais cela impose de mettre en place tout le système de production, transport et distribution pour un carburant qui ne durera peut être que 10 ans. En utilisant l'essence, on n'a pas ce problème mais il faut utiliser de

l'essence à faible teneur en soufre et avoir un reformeur adéquat. Il est aussi question d'utiliser l'éthanol qui n'est pas toxique et est biodégradable. Dans tous les cas, un autre carburant que l'hydrogène impose l'utilisation d'un reformeur : une contrainte du point de vue place, poids et temps de démarrage.

Dans les applications stationnaires, l'utilisation du gaz naturel semble être un consensus, car c'est le plus simple à mettre en place et l'un des seuls pour lequel on a déjà l'infrastructure. Mais il faudra faire attention aux différentes qualités de celui ci. Certains gaz contiennent des impuretés comme du soufre.

Le fait d'utiliser de l'hydrogène suppose que l'on ait réglé le problème du stockage à bord : gazeux sous pression, liquide à très basse température, stocké dans des hydrures métalliques, des nanotubes. L'autre problème vient des idées préconçues face à l'hydrogène : risque d'explosion, inflammabilité. En fait, l'hydrogène n'est pas plus dangereux qu'un autre carburant, du moment que les précautions sont prises. Néanmoins, la mise en place de normes pour le transport de l'hydrogène dans un milieu confiné est essentielle.

2.6. Justification du choix des piles de type PEM pour ce travail

En 1955, William Thomas Grubb de General Electric, qui travaillait sur la pile à combustible, a décidé d'utiliser une membrane échangeuse d'ions comme électrolyte. Un peu plus tard, Léonard Niedrach a déposé du platine comme catalyseur sur un support en titane appliqué sur la membrane : c'était la base de la pile à combustible de type PEMFC actuelle.

Cette technologie a été utilisée pour les missions spatiales Gemini à partir de 1965, puis abandonnée par la NASA. Dans les années 1980, une compagnie Canadienne, BALLARD, reprend le développement de cette technologie avec une commercialisation en vue.

La pile du type PEM reste la solution la plus prometteuse pour le transport terrestre. Ses atouts majeurs sont sa petite taille et son temps de démarrage court. A côté, des solutions du type PAFC ou SOFC ont été développées, la première notamment pour des véhicules lourds, et la deuxième pour fournir de l'énergie électrique aux auxiliaires du véhicule. La particularité de ce type de pile est la membrane en polymère permettant un échange des ions H+ et fonctionnant comme une solution acide tout en ayant l'avantage d'être solide. Sa température de

fonctionnement qui se situe aux alentours des 80°C permet de travailler dans des conditions favorables.

Pour nos travaux de recherche, nous nous sommes dotés d'une pile à combustible de type PEMFC Nexa de chez BALLARD d'une puissance de 1200W [BAL03].

Ce module de puissance est un module ne nécessitant pas d'entretien, entièrement automatisé, et hautement intégré. Il peut fournir un courant à pleine puissance de 46A pour une tension de 26V et un courant minimum de 0.7A pour une tension à vide de 48V. Le stack est composé d'un total de 47 cellules (figure 1.4) pouvant fournir une tension individuelle comprise entre 0.6V et 1V suivant la puissance demandée.

Une carte de contrôle embarquée assure la sécurité de la pile ainsi que de celle de l'opérateur en contrôlant un certains nombres de paramètres (fuite d'hydrogène, chute brusque de la tension, etc…) par des capteurs intégrés. La carte ajuste également les paramètres de la pile pour l'optimisation de l'efficacité énergétique.

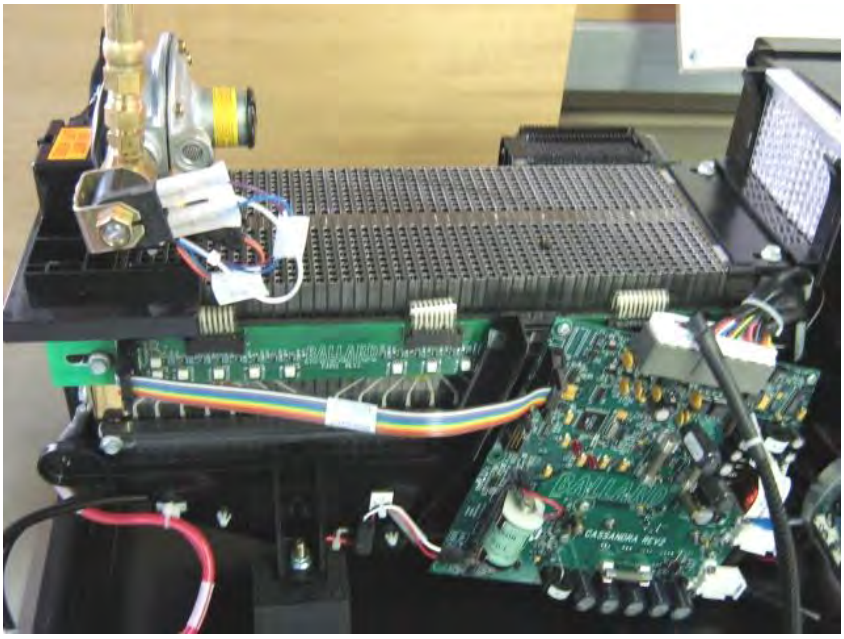


Figure 1.4 : Pile Nexa 1.2kW de BALLARD

	Grandeur	Valeur
Puissance	Puissance net	1200 W
	Plage de tension	22 … 50V
	Tension nominale	26 V
	Courant nominal	46 A
Combustible	Pureté	≥ 99.99 % H2
	Pression	0.7 … 17 Bar
	Consommation	≤ 18.5 SLPM
Emissions	Eau	≤ 870 mL/h
	Bruit	≤ 72 dB à 1 m
Dimension et poids	Poids	13 kg

Tableau 1.2 : Caractéristiques de la Pile à Combustible Nexa 1.2kW de Ballard

3. Conclusion

Dans le présent chapitre, nous avons décrit le principe général de la pile à combustible et ses avantages par rapport à d'autres moyens de production d'électricité. Les trois grands champs d'application sont la production stationnaire d'électricité et de chaleur en cogénération, le transport et les appareils portables.

La transformation d'énergie chimique en énergie électrique et thermique se fait, selon le type de pile, par des réactions différentes. Chaque type de pile a ses propres conditions de fonctionnement : milieu acide ou alcalin, température haute ou basse et électrolyte liquide ou solide. Après une présentation des six types de piles actuellement existants, la pile de type PEM a été choisi comme étant la plus adaptée à diverses applications. Ses avantages sont sa basse température de fonctionnement et son état de développement relativement avancé par rapport aux autres types de pile. De plus, sa taille est réduite, son temps de démarrage court et présente un intérêt potentiel dans de multiples applications. Malgré les nombreux avantages qu'elles présentent, il reste encore quelques obstacles pour leur mise rapide sur le marché et leur utilisation par le grand public. Parmi ces inconvénients, la durée de vie et le coût de ces systèmes qui freinent encore leur commercialisation.

CHAPITRE II

TECHNIQUES DE MESURE DE L'IMPEDANCE COMPLEXE ET DE L'HUMIDITE RELATIVE DANS UNE PAC

Pour apporter une contribution à leur développement, la mesure d'impédance corrélée aux mesures d'humidité est importante. Nous allons présenté les différentes techniques de mesure de l'impédance complexe d'une pile à combustible, ainsi que l'humidité, l'intérêt de telles mesures et ce que cela peut apporter dans le développement prochain de tel système.

1. La mesure d'impédance

L'intérêt de la mesure de l'impédance d'une Pile à Combustible est de mieux comprendre les effets physiques ayant lieu dans ce type de générateur. Ainsi, il est possible d'améliorer l'efficacité et le temps de vie en optimisant les composants comme par exemple la membrane, les électrodes ou le flux des gaz. Toutes les modifications sont valorisées par des mesures d'impédance. Cette démarche réduit considérablement le temps et le coût de développement

Pendant son utilisation, les paramètres d'alimentation en gaz et de la gestion de l'eau doivent toujours être vérifiés et ajustés. Si ce n'est pas possible, les piles se dégradent très vite et ne sont plus efficaces. Pour augmenter la durée de vie et l'efficacité de la pile, des mesures d'impédances sont un outil envisagé. Dans ce cas spécial, la mesure d'impédance ne doit pas influer sur le déroulement normal du système dans lequel la pile se trouve. Elle peut se faire par différentes méthodes que l'on énumérera ci-dessous.

1.1. Méthode du courant interrompu

Le principe de la méthode du courant interrompu est d'interrompre le courant et d'observer la variation de la tension. Quand le courant est interrompu, la chute de tension provoquée par la résistance ohmique disparaît presque immédiatement. Par conséquent, la tension peut être idéalement obtenue en mesurant le potentiel avec un retard approprié après l'interruption du courant. La réponse de la Pile à Combustible à cette interruption est visualisée sur la figure 2.5.

Bien que cette méthode soit normalement appliquée pour mesurer l'impédance d'une cellule élémentaire, Mennola et al. [MEN00] prouve qu'il est aussi possible de mesurer l'impédance d'un empilement.

Pendant la mesure, la Pile à Combustible débite un courant pour lequel l'impédance doit être déterminée. La résistance interne de la pile correspond au

modèle de Randles : à courant continu, la résistance ohmique et la perte d'activation forment un diviseur de tension avec la charge sur laquelle le courant est débité. Alors, la tension de la pile diminue d'un certain niveau qui permet de calculer la résistance interne.

Lorsque la tension s'est stabilisée, on interrompt le courant. Immédiatement, la tension reprend un certain niveau parce qu'il n'y plus de tension qui chute à travers la résistance ohmique. On peut alors en déduire la résistance ohmique. Puis, la tension reprend exponentiellement en fonction de la capacité double couche qui se décharge par la perte d'activation.

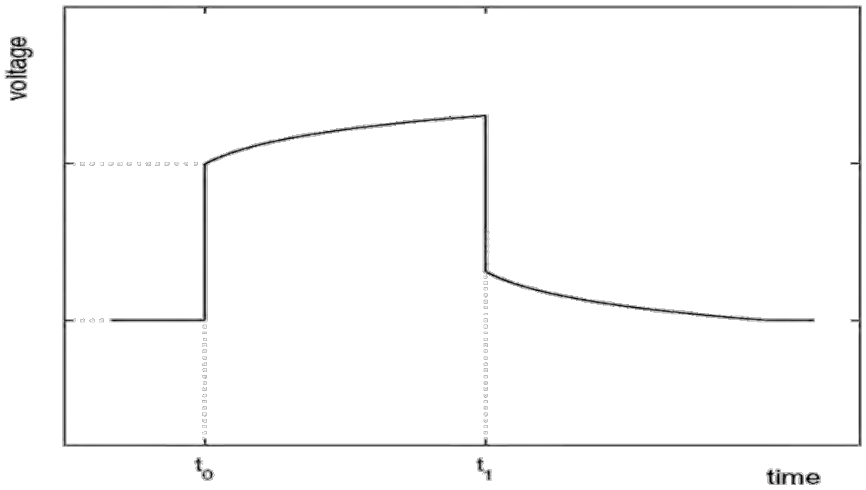


Figure 2.5 : Réponse théorique d'une Pile à Combustible lors d'une interruption de courant

Sur la figure 2.5, la pile est d'abord actionnée à un courant fixe.

À $t = t_0$, le courant est interrompu et les pertes ohmiques disparaissent presque immédiatement. Après l'interruption du courant, les surtensions électrochimiques commencent à baisser et la tension monte de façon logarithmique vers la tension de circuit ouvert.

À $t = t_1$, le courant est réinjecté et les surtensions réapparaissent. Il est très difficile d'employer cette méthode aux densités de courant très basses, car la tension à relever est noyée dans le bruit.

Dans la pratique, beaucoup des caractéristiques de la courbe idéalisée sur la figure 1.5 sont altérées par des perturbations provoquées notamment par l'inductance du système de mesure et les propriétés non idéales des commutateurs de courant. Ces sources de perturbations sont en général plus actives aux courants élevés, où les boucles de courant et la charge doivent être de taille considérable et

donc sous entend une inductance élevée. Ceci amène à des changements de courant plus lents et génère ainsi des résultats moins précis. Büchi a découvert qu'établir un dispositif d'interruption de courant pour des courants supérieur à 10A exige l'utilisation de composants spécialisés pour atteindre l'échelle de temps exigée.

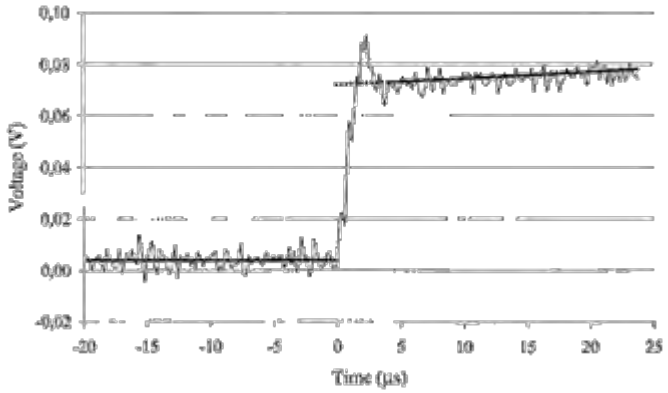


Figure 2.6 : La tension mesurée lors d'une interruption de courant (ligne mince), la tension moyenne (ligne grasse) et l'interpolation (ligne pointillée).

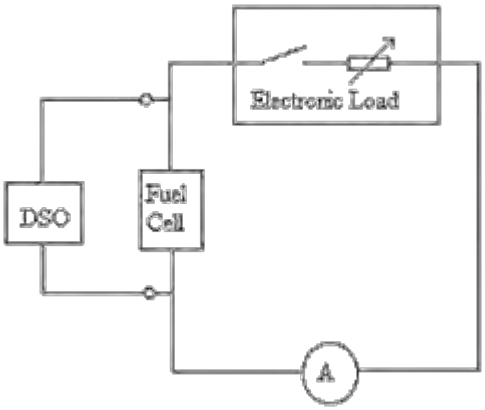


Figure 2.7 : Dispositif de mesure utilisant la méthode du courant interrompu

Dans le cas idéal, la détermination de l'impédance de la Pile à Combustible est faite en mesurant la tension immédiatement après l'interruption du courant. Si la tension de circuit ouvert est mesurée trop tôt, la lecture peut être faussée par les oscillations qui se produisent juste après cette interruption. D'autre part, si la tension de circuit ouvert est mesurée trop tard, les surtensions électrochimiques ont déjà disparues dans une certaine mesure, et les résultats de résistance sont systématiquement surestimés. La détermination de l'impédance est plus facile, si la tension à relever peut être enregistrée avec un dispositif de mesure rapide.

L'inconvénient de cette méthode est son coût et une durée plus importante de la mesure. Friede [FRI03] utilise une variante de la méthode du courant interrompu. Il interrompt le courant pendant quelques secondes pour savoir si la pile est trop humide ou trop sèche. Cette méthode est illustrée en figure 2.8. Quand la pile est trop humide, elle a la possibilité de sécher pendant l'arrêt du courant, et la tension après la fin de l'interruption sera plus élevée qu'avant. Quand elle est trop sèche, par contre, l'absence d'eau produite conduit à un assèchement encore plus important et la tension après l'interruption sera inférieure à celle d'avant.

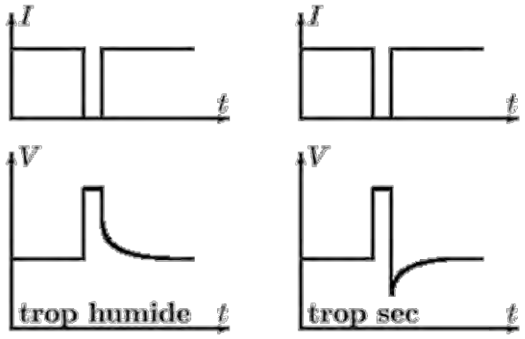


Figure 2.8 : Indicateur de l'état d'humidité dans une Pile à Combustible

1.2. Méthode ampérovoltamétrie cyclique

La voltampérométrie cyclique (ou voltamétrie cyclique) est un type particulier de mesure électrochimique potentiodynamique. Pour obtenir un diagramme voltampérométrie cyclique, le potentiel appliqué doit varier dans la solution, et la variation de courant électrique est mesurée par rapport à celle du potentiel.

Dans une expérience de voltamétrie, comme dans d'autres expériences à potentiels contrôlés, un potentiel est appliqué au système, et le courant faradique de réponse est mesuré (un courant faradique est un courant dû à la réaction d'oxydo-réduction). La réponse au courant sur un intervalle de potentiels (une fenêtre de potentiels) est mesurée, partant d'une valeur initiale et avec une variation linéaire du potentiel jusqu'à une valeur limite prédéfinie. À ce potentiel (parfois indiqué comme potentiel d'inversion), le sens du balayage de potentiel est inversé, et la même fenêtre de potentiel est balayée dans le sens opposée (d'où le terme cyclique). Ceci signifie que, par exemple, les espèces formées par oxydation lors du premier balayage (direct) peuvent être réduites lors du second balayage (inverse).

Cette technique est couramment utilisée, en raison de sa simplicité et de sa rapidité pour la caractérisation initiale d'un système redox actif.

Pour la majorité des expériences, les espèces électroactives se trouvent sous la forme d'une solution. La méthode des trois électrodes est la technique la plus répandue puisque le potentiel électrique de référence ne change pas facilement durant la mesure.

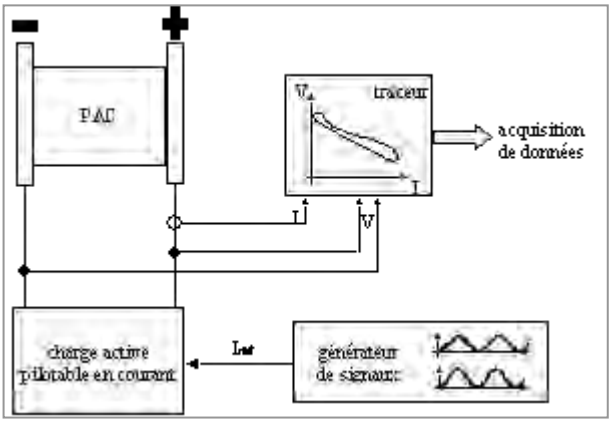


Figure 2.9 : Banc de mesure pour la méthode ampérovoltamétrie cyclique

La méthode utilise une électrode de référence, une électrode de travail, et une contre-électrode (aussi appelée électrode secondaire ou électrode auxiliaire). Un électrolyte support est habituellement ajouté à la solution afin d'assurer une conductivité suffisante. La combinaison du solvant, de l'électrolyte et du matériel d'électrode spécifique utilisé détermine le domaine d'électroactivité (domaine de potentiel à l'intérieur duquel le solvant - ou l'électrolyte support - ne subissent pas de réactions d'oxydoréduction ; soit le domaine de potentiel à l'intérieur duquel l'analyse peut être réalisée).

En voltampérométrie cyclique, le potentiel d'électrode suit un potentiel modifié linéairement avec le temps, comme montré en figure 2.10. Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Ces données sont ensuite tracées comme l'intensité (i) fonction du potentiel (E).

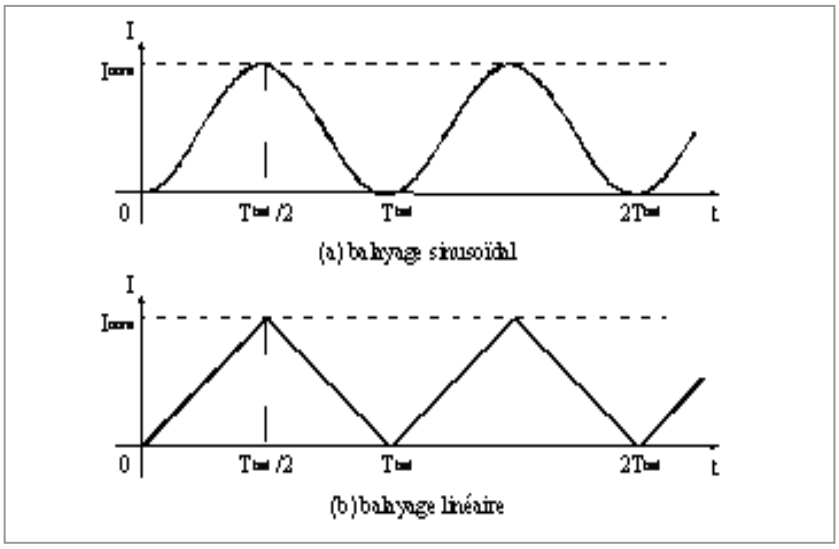


Figure 2.10 : Types de balayages possibles pour la méthode ampérovoltamétrie cyclique

1.3. Méthode Anode / Cathode

Cette méthode est proposée par [DGL02], elle consiste en la mesure de l'impédance de l'anode et de la cathode de la PAC au cours de son fonctionnement.

La méthode consiste en la mesure d'impédance totale d'un générateur fonctionnant sur une charge. Le générateur fournit lui-même le courant de fonctionnement I, ce qui évite le recours à un dispositif de régulation externe, galvanostat ou charge électronique et permet de s'affranchir d'éventuelle limite de puissance.

Pour la mesure des pseudos impédances de l'anode et de la cathode, il est essentiel d'introduire une électrode de référence dans le générateur. La mesure de ces pseudos impédances est intéressante lorsque l'on veut connaître l'impédance de chaque élément constituant la Pile à Combustible. Il en résulte de cette méthode que la somme des impédances des cellules est équivalente à celle de la Pile à Combustible mesurée séparément.

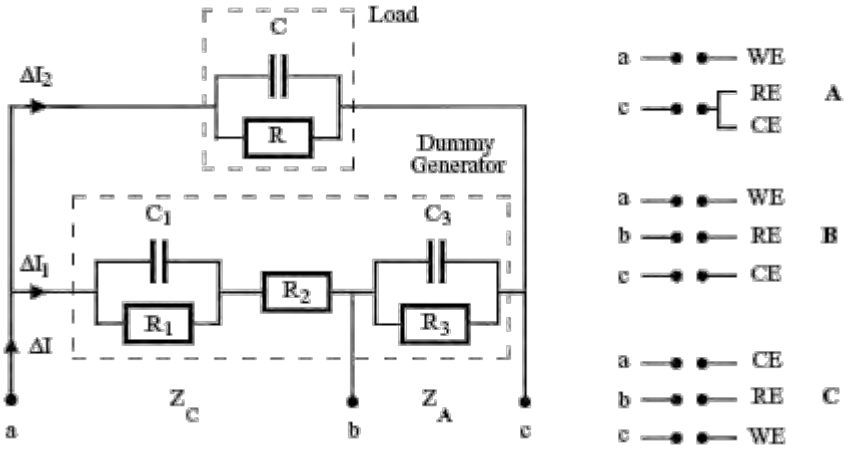


Figure 2.11 : Circuit électrique [DIA96] simulant un générateur fonctionnant sur une charge et connexions pour la détermination de :

A) L'impédance totale du générateur
B) L'impédance de la cathode
C) L'impédance de l'anode

1.4. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

La pile à combustible est un système non linéaire et non stationnaire. On ne peut donc mesurer sa fonction de transfert qu'en utilisant des signaux d'amplitude suffisamment faible autour d'un point de fonctionnement que l'on suppose quasi stationnaire pendant la durée des mesures. Le principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique [GAB96] est de générer ces signaux afin de voir le comportement du système ; en faisant varier la fréquence, on peut dissocier les dynamiques mises en jeu. Les méthodes de mesure d'impédance sont largement utilisées pour suivre l'évolution du comportement de cellules de piles à combustible de type PEMFC sous différentes conditions de polarisation ou de composition des gaz d'alimentation.

Entre autres, elles permettent de modéliser la pile par un circuit équivalent et de remonter à des grandeurs, tel que les capacités de double couche, les résistances liées au transfert de charge, au transport par diffusion et/ou convection. Des schémas électriques équivalents ont par exemple été proposés [EIK99] pour décrire la couche active d'une électrode, voire le comportement électrique d'une pile entière [BAU04].

Le principe de la spectroscopie d'impédance repose sur l'application d'une faible tension sinusoïdale (perturbation) superposée à la tension nominale et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage du courant de réponse (Inversement, le signal d'entrée peut être le courant et le signal réponse, le potentiel).

Le rapport des amplitudes tension / courant définit le module de l'impédance |Z| et le déphasage entre la tension et le courant complète l'information pour donner accès aux parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe Z.

Lors des mesures, on balaye une gamme (généralement assez large) de fréquences ou spectre de fréquences. C'est de là que vient sa dénomination de méthode spectroscopique. Cette méthode donne accès à diverses informations. D'un point de vue électrique, elle permet la modélisation d'une électrode par un circuit électrique dit équivalent. Les valeurs de conductance et de capacitance qui peuvent être calculées, permettent de distinguer les matériaux isolants, semi-conducteurs ou encore conducteurs [FC05].

L'exploitation des spectres d'impédance permet aussi l'obtention de nombreuses grandeurs telles que les paramètres cinétiques, les coefficients de diffusion, les conductivités, les capacitances, les constantes diélectriques, etc…

Elle permet également l'interprétation physique des résistances présentes dans le matériau : résistances dues au transfert de charge, de matière, etc.…

Cette technique a le bénéfice par rapport à la méthode du courant interrompu de moins influer sur le fonctionnement de la Pile à Combustible puisque le courant n'est jamais interrompu. Elle peut donc être utilisée pendant que la pile fournit un courant électrique.

De plus, elle est plus révélatrice des différents phénomènes se produisant à l'intérieur de la pile. Elle peut être appliquée à une forte densité de courant lorsque l'impédance de Warburg gagne en importance. Par contre, le coût pour le dispositif est plus grand. L'analyse des données est aussi plus difficile parce que les valeurs du circuit équivalent (par exemple le modèle de Randles) ne sont pas fonction de la tension mesurée. Pour obtenir un spectre d'impédance, il faut mesurer l'impédance complexe à plusieurs fréquences dans le spectre auquel on s'intéresse. Un exemple d'un spectre d'impédance est illustré en figure 2.12. On constate que chaque zone dans le spectre correspond à des composants du circuit équivalent.

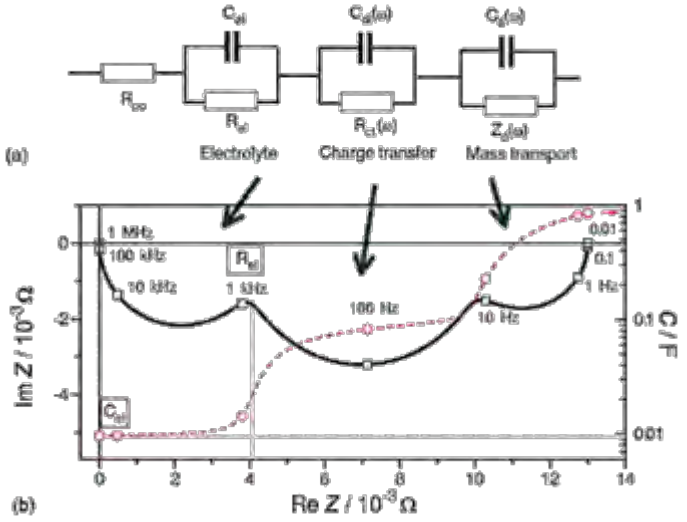


Figure 2.12 : a) Circuit équivalent général d'une Pile à combustible
b) Graphe de Nyquist de l'impédance

Le spectre généralement choisi pour les mesures d'impédance aux PEMFC est de 10 mHz à 10 kHz. Le principe de mesure consiste en la superposition d'un signal de la bonne fréquence à la tension de sortie de la pile pendant que celle-ci débite le courant désiré. Le signal superposé peut être créé par trois méthodes.

1.4.1. Méthode potentiostatique

La première méthode potentiostatique a été utilisée par Cottrel en 1903 pour la vérification des équations de transfert de masse par diffusion contrôlée. Il a utilisé une cellule électrochimique avec deux électrodes auxquelles il a connecté une batterie en série avec un galvanomètre pour la mesure du courant.

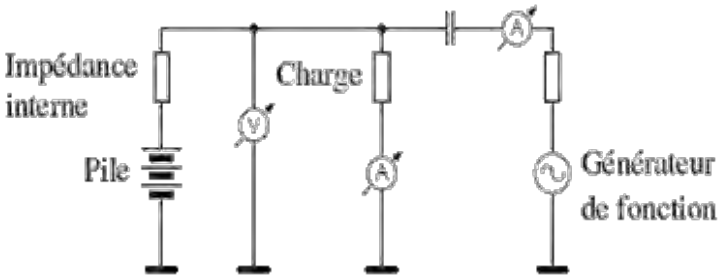


Figure 2.13 : Méthode potentiostatique

La méthode consiste à utiliser un Générateur de Fonction (GBF) qui injecte une tension connue, puis on mesure le courant qui passe par la charge. Cette méthode est appelée potentiostatique. Elle impose une tension connue pour laquelle un courant va être mesuré.

1.4.2. Méthode galvanostatique

Le principe de la méthode galvanostatique est identique à celui de la méthode précédente.

Dans le cas de la méthode galvanostatique, la grandeur connue et superposée à la tension de sortie de la pile est un courant. On mesure alors une tension. Cette méthode impose un courant connu pour lequel on mesure une tension.

1.4.3. Méthode modulation de charge

Cette méthode consiste à faire varier la charge en fonction du signal que l'on veut superposer. L'impédance de la Pile à Combustible peut être lue en divisant la tension autour de la pile par le courant provenant de la pile. Dans le cas potentiostatique, le signal superposé est une tension sinusoïdale qui s'écrit [MHM02] :

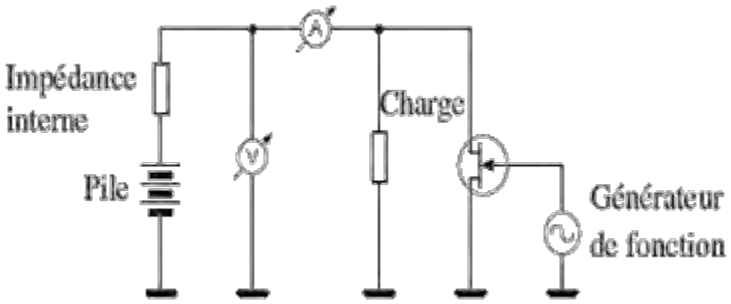


Figure 2.14 : Méthode modulation de charge

$$V(t) = V_{DC} + V_0.\sin(\omega t) \qquad \text{Équation 2.3}$$

La réponse en courant devient alors :

$$I(t) = I_{DC} + I_0.\sin(\omega t + \theta) + I_1(2\omega t) + I_2(3\omega t) + I_3(4\omega t) + \ldots \qquad \text{Équation 2.4}$$

Dans ces expressions, θ représente le déphasage entre le courant et la tension.

Pour que la spectroscopie d'impédance électrochimique donne un résultat correct, la réponse de courant doit être linéaire. Ceci est le cas si le résultat pour deux signaux d'entrée est égal à la somme des résultats pour les deux signaux d'entrée appliqués séparément.

Il peut être montré que les équations différentielles deviennent linéaires si l'amplitude du signal superposé est inférieure à la tension thermique V_T [MHM02] :

$$V_T = RT/F = K_B T/q \quad (25mV \text{ à } 298.15\ K) \qquad \text{Équation 2.5}$$

C'est pour cela que l'amplitude utilisée dans la plupart des applications ne dépasse pas en générale 10mV. Pendant la mesure en fonction des méthodes décrites ci-dessus, la tension et le courant mesurés sont acquis grâce à un ordinateur. Puis ce dernier effectue une transformation de Fourrier (FFT) de la tension et du courant. Les ondes harmoniques mesurées sont un indicateur pour la linéarité :

- Si elles sont importantes, la mesure a été effectuée dans un mode non linéaire et doit être répétée avec une excitation moins forte [AGI].
- Si les ondes harmoniques sont négligeables, la division de la FFT de la tension par la FFT du courant donne la valeur de l'impédance complexe à la fréquence de mesure. On peut alors passer à la fréquence de mesure suivante.

Agilent Technologies décrit cette méthode dans le magazine « Fuel Cell Magazine » de Février 2003 [RAP03] en utilisant l'équipement visualisé en figure 2.15 :

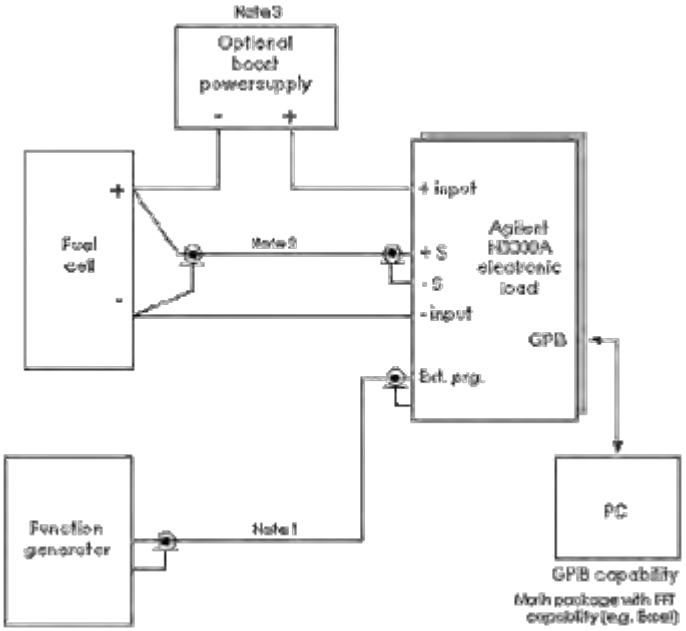


Figure 2.15 : Banc de mesure et équipements proposés par Agilent pour la mesure d'impédance

- *Etape 1 :* Connecter la charge à la Pile à Combustible et régler le point de fonctionnement.
- *Etape 2 :* Placer le générateur de fonction à la fréquence à laquelle la mesure d'impédance sera faite et avec un signal sinusoïdal d'amplitude appropriée.
- *Etape 3 :* Relever la forme de la tension et du courant de la Pile à Combustible en charge.
- *Etape 4 :* Transférer la forme des courbes relevées vers le PC.
- *Etape 5 :* Exécuter une FFT sur le courant et la tension.
- *Etape 6 :* Diviser la FFT de la tension par la FFT du courant pour obtenir l'impédance complexe.
- *Etape 7 :* Passer à une autre fréquence de mesure.
- *Etape 8 :* Répéter les étapes 2 à 7 pour chaque fréquence de mesures.

Le calcul de la FFT pour la détermination de l'impédance complexe se fait suivant les équations suivantes [YOK04] :

$$\left.\begin{aligned} U_R &= \frac{2}{T}\int_0^T u(t).\cos(\omega t)dt \\ U_J &= \frac{2}{T}\int_0^T u(t).\sin(\omega t)dt \\ I_R &= \frac{2}{T}\int_0^T i(t).\cos(\omega t)dt \\ I_J &= \frac{2}{T}\int_0^T i(t).\sin(\omega t)dt \end{aligned}\right\}$$

$$Z' = \frac{U_R.I_R + U_J.I_J}{I_R^2 + I_J^2} \quad \text{(Partie réelle)} \qquad \text{Équation 2.6}$$

$$Z'' = \frac{U_R.I_J + U_J.I_R}{I_R^2 + I_J^2} \quad \text{(Partie imaginaire)} \qquad \text{Équation 2.7}$$

Le déroulement d'une telle mesure est schématisé par la figure 2.16 [FRI03], tout d'abord, on impose les paramètres de mesure, c'est-à-dire la température, la pression des gaz, le courant débité etc…. Puis, la pile est laissée en fonctionnement pour lui permettre de se stabiliser pendant un temps t_1 qui varie selon les mesures entre 15 et 60 minutes.

Pendant la durée t_2 qui est environ d'une seconde, la tension et le courant statique sont mesurés. Grâce à un logiciel qui gère l'ensemble des appareils ainsi

que l'acquisition du courant et de la tension, un signal de la fréquence de mesure est imposé et la mesure du courant et de la tension est effectuée. Après la mesure de tout le spectre, les paramètres initiaux peuvent être modifiés et la mesure recommence de nouveau.

Le traitement des données se fait ensuite par logiciels généralement écrits par les chercheurs eux-mêmes.

Ci-dessous un aperçu de quelques logiciels développés pour l'évaluation des résultats.

- Logiciel SAMDIE utilisé par le groupe de Diard [WAL01].
- Diard, Glandut, Le Gorrec et Montella ont utilisés pour certaines mesures d'impédance un Autolab PGSTAT30 et le logiciel FRA 4.8.
- Agilent Technologies a développé un petit logiciel sous Visual Basic Applications fonctionnant avec ses appareils de mesure
- Friede utilise Labview.

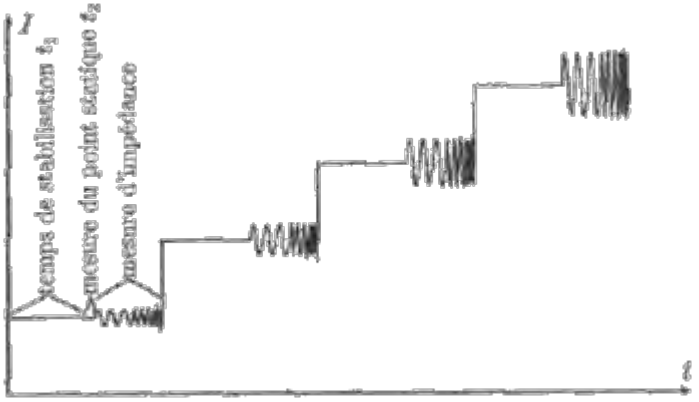


Figure 2.16 : Courant en fonction du temps lors de la mesure du spectre à plusieurs niveaux de courant

La méthode de mesure comme elle a été présentée maintenant peut servir à déterminer l'impédance d'une Pile à Combustible, c'est-à-dire d'un empilement de cellules élémentaires. Mais l'impédance de chacune des cellules élémentaires peut aussi être mesurée séparément si la tension est mesurée entre chaque électrode. Walkiewicz et Diard [WAL01] mesurent même l'impédance de l'anode et de la cathode séparément en mesurant la tension par rapport à une électrode de référence.

1.5. Avantages et inconvénients de ces méthodes

Chacune de ces quatre méthodes décrites plus haut, peut être employée pour déterminer la résistance ohmique de l'électrolyte d'une Pile à Combustible. Cependant, il est à noter qu'il faut prendre en compte les avantages et inconvénients de ces différentes méthodes dans le cas d'une mesure précise et utile de la résistance d'une Pile à combustible.

Ci dessous un tableau récapitulatif des avantages et inconvénients des différentes méthodes recensées dans la littérature.

Méthodes	Avantages	Inconvénients
Courant interrompu	• Simplicité du Hardware et software nécessaire. • Dispositif de mesure simple à réaliser.	• Mesure noyée dans le bruit. • Surtension due à l'inductance du dispositif. • Ne s'applique qu'à la cellule de Randles. • Coût et temps de mesure long.
Ampérovoltamétrie cyclique	• Simplicité de mise en œuvre.	• Coût du dispositif élevé.
Spectroscopie d'Impédance Electrochimique	• Méthode qui donne accès à diverses informations sur la pile. • Méthode utilisable pendant que la pile fournit un courant électrique. • Méthode révélatrice sur l'état de la pile. • Méthode la plus utilisée.	• Coût du dispositif élevé. • Analyse des données plus difficiles.
Anode / Cathode	• Permet de connaître l'impédance de chacune des cellules.	• Nécessité d'une électrode de référence à introduire dans la pile.

Tableau 2.3 : Avantages et inconvénients (méthode de mesure de l'impédance d'une PAC)

2. La mesure d'humidité

La gestion de l'eau est nécessaire afin que les Piles à Combustible de type à membrane échangeuse de proton (PEM) assurent un fonctionnement fiable et efficace de la pile.

Cette gestion de l'eau est cruciale pour les performances : trop d'eau noierait la membrane, trop peu l'assècherait. Dans les deux cas, le rendement serait faible. La gestion de l'eau est un sujet très pointu dans les systèmes PEM.

D'après Marielle Marchand [MAR98], il existe deux problèmes lié à la gestion de l'eau :

- L'assèchement des membranes,
- l'engorgement des canaux de distribution ou des électrodes.

Le premier problème est surtout rencontré en tête de pile, là où la quantité d'eau disponible est faible. Si les gaz entrent secs dans la pile, ils vont absorber une partie de l'eau qu'elle contient en venant à son contact. Il est important de remarquer qu'une membrane perfluorée de type Nafion® s'assèche rapidement car la désorption de l'eau y est facilitée.

L'engorgement en eau des électrodes ou des canaux de distribution est généralement obtenu en fin de pile où la quantité d'eau liquide disponible est importante. Côté cathode, l'eau produite par la pile dans la zone active doit être rapidement évacuée vers les canaux d'alimentation. Sinon, en s'accumulant dans l'électrode, elle risque de gêner la diffusion des gaz vers les sites catalytiques et limite la réaction de réduction de l'oxygène en eau.

De plus, si les gaz sont humidifiés en tête de pile, une partie de la quantité d'eau introduite sous forme vapeur va se condenser dans la pile, du fait de la consommation de l'oxygène. Au fur et à mesure que l'oxygène est consommé dans la pile, la quantité maximale d'eau pouvant être mise sous forme vapeur diminue : une partie de l'eau introduite en tête de pile se condense, venant accroître les problèmes d'accumulation d'eau liquide dans la zone active. Côté canaux de distribution, si l'eau liquide s'accumule préférentiellement dans un canal, elle risque de l'obstruer et de le rendre inopérationnel. La surface d'électrode active diminue sûrement en créant des zones mortes ne produisant pas d'électricité et des zones à plus fortes densités de courant, si on travaille à tension constante.

Le moyen actuel pour éviter l'engorgement d'eau dans les canaux d'alimentation est d'évacuer dynamiquement l'eau vers l'extérieur en utilisant de grandes stœchiométries de gaz, c'est-à-dire un excès de gaz porteur.

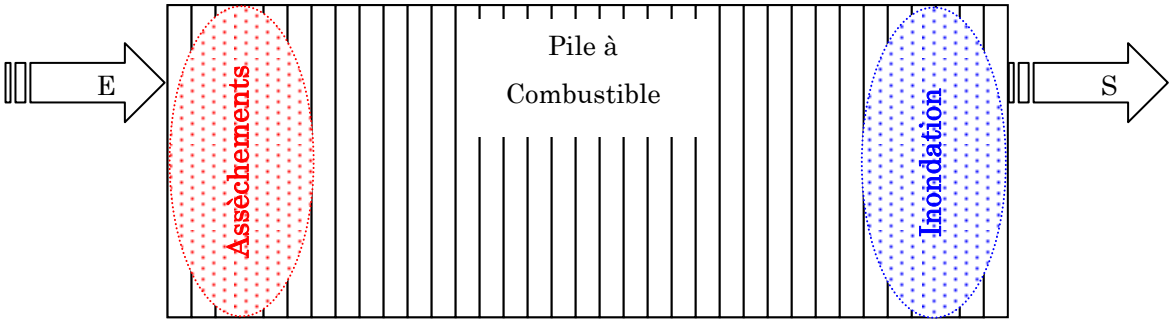


Figure 2.17 : Localisation des problèmes de gestion d'eau dans les Piles à Combustible

Cette partie ne traitera pas de la gestion de l'eau dans les piles à combustible qui, à elle seule, est un sujet de thèse. Elle présentera uniquement l'intérêt des mesures d'une telle grandeur, les problèmes d'inondations et d'assèchements des membranes, ainsi que les techniques de mesures existantes.

2.1. Intérêt de la mesure d'humidité

La membrane échangeuse de protons composant l'E.M.E. (Assemblage Electrode Membrane Electrode) est conductrice des protons uniquement si elle est correctement hydratée. Si les gaz réactifs entrent secs dans la pile à combustible, ils vont assécher la membrane en venant en son contact. Pour éviter ce problème, les gaz sont préalablement humidifiés avant d'entrer dans la pile. En revanche, si l'eau est apportée en trop grande quantité, elle contribue à faire chuter les rendements de la pile, car elle gène la diffusion des gaz dans les électrodes, en s'accumulant dans les électrodes ou dans les canaux de distribution des gaz. Si les baisses de performances liées à une chute de la conductivité de la membrane sont relativement bien connues actuellement, ce n'était pas le cas pour les problèmes d'engorgement en eau des électrodes et des canaux de distribution des gaz.

Face à ce manque de connaissances, il est nécessaire de faire des mesures d'humidité dans les piles à combustible pour comprendre quels sont les mécanismes liés à l'eau qui influent sur le rendement de la pile.

2.2. Causes liées à l'assèchement des membranes

L'assèchement dans une pile à combustible peut concerner toutes les zones contenant un électrolyte, à savoir :

- la membrane,
- les zones actives des électrolytes, aussi bien côté anodique que côté cathodique.

La conductivité ionique d'une membrane chargée en H^+ est multipliée par 10 entre l'état sec et l'état inondé. A sec, les clusters contenant les ions sont isolés les uns des autres et la membrane est un très mauvais conducteur ionique. L'absorption du solvant (l'eau) provoque la mise en relation de ces amas ioniques, assurant une continuité ionique d'un bout à l'autre de la membrane. Selon Xie et al. [XIE95], le transport des protons dans la membrane se fait principalement par saut de molécule d'eau à molécule d'eau, plutôt que par les sites sulfoniques. Pour ces auteurs, les ions hydrophiles comme les protons se comportent dans la membrane Nafiori comme s'ils étaient en solution aqueuse. C'est la raison pour laquelle ils se déplacent préférentiellement à travers les domaines hydrophiles de la membrane. Ainsi, tous les auteurs s'accordent à souligner l'importance de l'hydratation sur la conductivité ionique de la membrane.

Si les gaz entrent secs dans la pile, ils vont absorber une partie de l'eau qu'elle contient en venant à son contact. Il est important de remarquer qu'une membrane perfluorée de type Nafion® s'assèche rapidement car la désorption de l'eau y est facilitée. A ce propos, Okada et al. [OKA96] se sont intéressés à modéliser un profil de concentration d'une membrane de pile à combustible, en prenant en compte des équations linéaires de transport basées sur des lois de diffusion et d'électro-osmose. Ils ont pu mettre en évidence un assèchement très rapide (quelques centaines de secondes) de la membrane lorsque les gaz entrent secs dans la cellule.

Pour des membranes relativement épaisses (Nafion 117), le flux de contre-diffusion est faible et l'électro-osmose domine : il en résulte un assèchement préférentiel de l'anode, bien que les gaz entrent saturés.

Une mauvaise hydratation de la membrane induit une diminution de la conductivité ionique et des effets directs sur les performances de la pile.

Un mauvais état d'hydratation des gaz joue également sur les surtensions anodique et cathodique. En effet, un manque d'humidification dans la zone catalytique augmente la résistance du composé ionomère (Nafiori) et les problèmes liés à la cinétique de réduction de l'oxygène et d'oxydation de l'hydrogène. En effet, pour participer à leur réaction respective, l'hydrogène et l'oxygène doivent se mettre en solution dans l'électrolyte de la zone catalytique.

Les perméabilités de l'oxygène et de l'hydrogène augmentent avec l'état d'hydratation de ce composé ionomère. Par des analyses en spectroscopie d'impédance, technique permettant de découpler les pertes de potentiel, Springer et al. [SPR96] ont montré les effets négatifs d'une mauvaise hydratation des gaz sur la cinétique de réduction de l'oxygène et sur la conductivité protonique de la couche catalytique.

2.3. Causes liées à l'inondation des membranes

Les problèmes d'engorgement en eau peuvent se localiser à deux niveaux :

- dans les électrodes,
- dans les canaux de distribution.

Au niveau de l'électrode, côté cathode, l'eau produite par la pile dans la zone active doit être rapidement évacuée vers les canaux d'alimentation. Sinon, en s'accumulant dans l'électrode, elle risque de gêner la diffusion des gaz vers les sites catalytiques et limite la réaction de réduction de l'oxygène en eau.

De plus, si les gaz sont humidifiés en tête de pile, une partie de la quantité d'eau introduite sous forme vapeur va se condenser dans la pile, du fait de la consommation de l'oxygène. En effet, la fraction molaire d'eau mise sous forme vapeur dépend de la pression et de la température.

Au fur et à mesure que l'oxygène est consommé dans la pile, la quantité maximale d'eau pouvant être mise sous forme vapeur diminue : une partie de l'eau

introduite en tête de pile se condense, venant accroître les problèmes d'accumulation d'eau liquide dans la zone active. Enfin, pour une membrane épaisse où le flux d'électro-osmose peut l'emporter sur le flux de contre-diffusion, les problèmes de noyage des électrodes sont également accentués.

Actuellement, pour éviter ce problème, l'eau liquide formée au niveau de la zone active côté cathode est envoyée vers les canaux de distribution des gaz, aussi bien côté cathodique que côté anodique. Pour le transfert vers les canaux cathodiques, les zones diffusionnelles contiennent des agents hydrophobes dont le but est d'augmenter la pression capillaire et d'évacuer l'eau produite sous l'effet d'un gradient de pression.

Au niveau des canaux de distribution, la pression du liquide est voisine de celle du gaz. Pour rejeter une partie de l'eau liquide côté anode, il est nécessaire d'augmenter le flux de diffusion cathode-anode au travers de la membrane. Il en résulte un flux net d'eau à travers la membrane dont le sens dépend de l'importance relative de chacun de ces flux. Pour rejeter une partie de l'eau produite vers le côté anodique, ce flux doit être dirigé de la cathode vers l'anode.

Si l'eau liquide s'accumule préférentiellement dans un canal, elle risque de l'obstruer et de le rendre inopérationnel. La surface d'électrode active diminue sûrement en créant des zones mortes ne produisant pas d'électricité et des zones à plus fortes densités de courant, si on travaille à tension constante.

Le moyen actuel pour éviter l'engorgement d'eau dans les canaux d'alimentation est d'évacuer dynamiquement l'eau vers l'extérieur en utilisant de grandes stoechiométries de gaz, c'est-à-dire un excès de gaz porteur appelé dans le jargon industriel, une purge automatique de l'excédent d'eau.

2.4. Techniques de mesures

L'assèchement des membranes d'une pile à combustible est actuellement bien connu et il s'identifie expérimentalement par une mesure de résistance de membrane.

L'engorgement en eau des électrodes est très difficile à réaliser, mais l'identification de ce problème au niveau des canaux de distribution des gaz s'effectue assez facilement en équipant les cellules de hublots de visualisation ou par d'autres méthodes de mesures de l'humidité comme l'installation de capteurs.

Des techniques et des solutions de mesures existent, nous essayerons d'en énumérer quelques unes que nous estimons en rapport avec notre travail de doctorat, des techniques qui peuvent nous apporter un plus dans l'étude de la corrélation de l'impédance d'une pile à combustible avec l'humidification de ses membranes.

2.4.1. Solution 1 : technique de Nishikawa et Al (2006)

Une étude a été faite en 2006 [NKS06] au Japon pour établir une méthode de mesure de l'humidité relative et la distribution de courant à l'intérieur des cellules PEMFC afin d'identifier les facteurs affectant l'affaiblissement de la tension de la PAC. Cette étude est faite sur une PEMFC de taille 17cm x 17cm.

La distribution d'humidité est mesurée par l'intermédiaire de capteurs qui surveillent directement l'humidité relative des gaz de réaction traversant le canal de circulation d'air au niveau de la cathode. L'évacuation de l'excédent d'eau étant fait au niveau de la cathode. La distribution de courant est directement mesurée par un capteur de courant fixé sur la nervure de la cathode.

La détérioration de la tension de cellule est due à une inondation de la cellule dans des conditions d'humidité excessive. La dégradation de la membrane est due à un taux d'humidité bas. L'augmentation de la résistance de la cellule est due à une contamination ionique et à des changements réitérés de charge.

Le capteur d'humidité est installé de la manière suivante : un trou de 1mm de diamètre est percé dans le canal de circulation de l'air via la plaque de fixation. Une pipe d'acier inoxydable est attachée et fixée à la circonférence de ce trou. Le capteur utilisé est de type VAISALA HMI41-HMP42 ayant une sonde de diamètre 4mm et longue de 23.5cm pouvant entrer dans la pipe d'acier inoxydable. La mesure de l'humidité est faite à 6 emplacements différents.

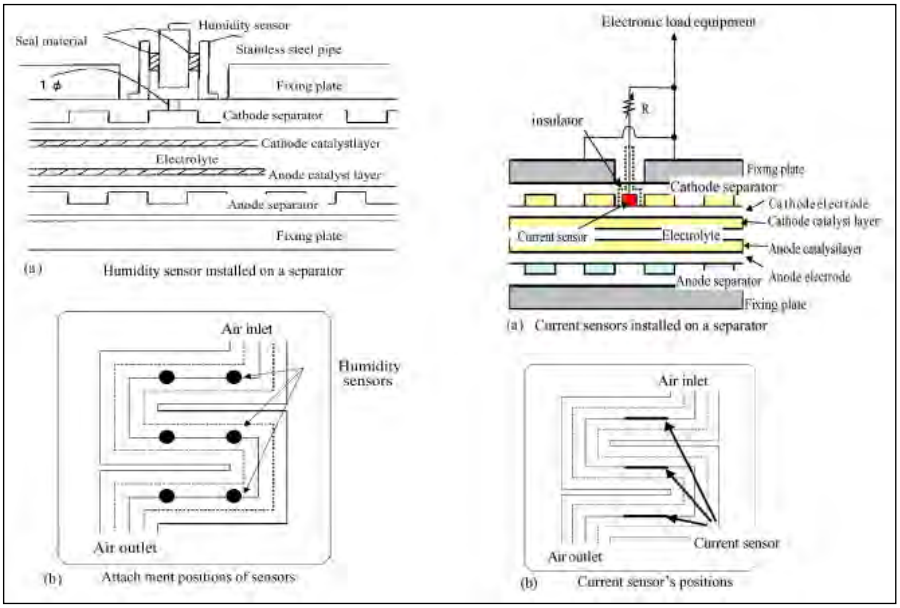


Figure 2.18 : Installation des capteurs de courant et d'humidité dans la cellule

La méthode de mesure est la suivante : une méthode d'humidification externe est utilisée pour réguler et contrôler l'humidification des gaz entrants dans la pile. La température de la cellule est ajustée en utilisant un réchauffeur attaché à la plaque de fixation. L'humidité à l'intérieur de la pile étant fonction de la température, ces deux grandeurs sont mesurées simultanément.

La mesure de l'humidité est une mesure relative, elle est corrigée par l'équation suivante :

$$H = humidité_relative \times \frac{P_1}{P_2} \qquad \text{Équation 2.8}$$

avec H : humidité relative corrigée *(%)*

P_1 : Pression de vapeur saturé à une température de mesure *(Pa)*

P_2 : Pression de vapeur saturé à la température de la Pile à Combustible *(Pa)*

La conclusion des résultats qu'a obtenue cette équipe est la suivante : à une température de 80°C de la cellule, l'humidité à l'entrée des gaz est extrêmement faible (30%).

A proximité du tuyau d'évacuation de l'eau, l'humidité relative atteint 70% montrant un grand changement et une grande différence entre l'humidité relative aux entrées et sorties.

Les mesures de l'humidité faite par cette équipe sont des mesures comparatives entre le taux d'humidité à l'entrée (humidification des gaz) et le taux d'humidité en sortie (mesures avec le capteur d'humidité).

Les inconvénients que pourrait générer cette méthode sont :

- les trous percés dans la plaque de fixation qui pourraient influencer sur le bon fonctionnement de la pile, notamment en générant un appel d'air si ces derniers ne sont pas étanches,
- le fait de ne pas relever le taux d'humidité à l'entrée de la pile avec le même type de capteurs, ce taux étant apparemment calculé d'après les conditions imposées,
- le gabarit des capteurs utilisés n'est pas compatible avec notre objectif principal qui est de créer un système autorégulé et embarqué au sein de véhicules notamment. En effet, les capteurs utilisés par l'équipe japonaise sont d'un côté très chers (1803$ le seul capteur) et d'un autre côté très encombrants (23.5 cm de long).

Une des solutions qui pourrait remédier à cela serait d'utiliser des capteurs d'humidité placés à l'intérieur des tuyaux apportant les gaz d'entrée de la PAC et en sortie (évacuation de l'eau), ce qui n'influencerait aucunement sur le fonctionnement de la pile. Cette méthode nous permettra, en connaissant la quantité d'eau injectée à l'entrée et celle récupérée en sortie, de déterminer la quantité d'eau restée à l'intérieur de la PAC.

Les capteurs seront directement intégrés au tuyau d'arrivée des gaz et d'évacuation de l'excédent d'eau, ce qui évitera de percer la pile ou de la démonter. Nos mesures seront faites en sortie ce qui est plus "fiable" qu'une donnée calculée avec des conditions imposée. Les capteurs que nous utiliserons seront choisis de façon à satisfaire un rapport qualité prix le plus intéressant, et dans tous les cas, ils seront moins encombrants au niveau de la taille que ceux utilisés par l'équipe japonaise car directement intégré dans le tuyau des gaz.

2.4.2. Solution 2 : technique de VIASPACE® (2007)

VIASPACE [VIA06] a développé un instrument de mesure laser pour évaluer en temps réel le taux d'humidité des membranes des piles à combustible.

L'instrument permettrait d'optimiser la conception et le fonctionnement des piles à combustible.

La mesure laser est très pratique par rapport aux autres méthodes de mesures, elle ne nécessite aucune intervention sur la pile, ce qui est un très grand avantage.

Le petit inconvénient que pourrait avoir cette méthode et qui pourrait éventuellement fausser les mesures, si ce n'est pas pris en compte, est l'humidité ambiante de l'air. L'appareil pourrait en plus de mesurer le taux d'humidité des membranes de la pile, y ajouter celui de l'air ambiant si ce dernier n'est pas « collé » à la carcasse de la PAC.

Une autre remarque (qui résulte du peu d'information en notre possession sur cet appareil) est sur la méthode de mesure laser : est ce que la mesure de l'humidité est faite sur un endroit précis de la membrane (ce qui n'est pas très intéressant) ou sur la membrane entière (qui est plus intéressant). La mesure sur la surface entière de la membrane pourrait nous donner la cartographie du taux d'humidité qui nous permettrait de connaître les lieux de concentration de l'humidité.

Etant donné que la mesure de l'humidité par IR a été développée, nous n'envisagerons pas de prendre cette voie. Le peu d'information sur cet appareil nous laisse peu de chance d'en développer un plus compétitif et de meilleur qualité, étant donné que l'on ne connaît ni son mode de fonctionnement, ni les surfaces de mesures (un point, plusieurs, une surface complète, …).

2.4.3. Solution 3 : technique Chi-Yuan Lee et Al. (2008)

Les auteurs [CHI08] nous présentent une technologie pour mesurer la température et l'humidité dans une pile à combustible.

Les capteurs traditionnels de la température et de l'humidité ne peuvent mesurer la température et l'humidité dans les MEA (les assemblages membrane-électrodes) de la pile à combustible à cause du volume des capteurs. Ils mesurent la température et l'humidité en dehors de la pile, les erreurs des mesures sont donc plus grandes que ceux qui mesurent la température et l'humidité dans le MEA.

La méthode utilise un capteur résistif de température. Avec l'augmentation de la température ambiante, la résistance du capteur accroît, vu son coefficient de température positif.

Pour le capteur d'humidité, les auteurs ont choisi un capteur d'humidité polymérique capacitif dont les structures d'électrode s'entrelacent, et la constante diélectrique s'accroît avec l'humidité ambiante car le polymère absorbe l'eau.

La structure du capteur d'humidité capacitif est indiquée dans la figure 2.19. La figure 2.20 représente le schéma du système et l'emplacement du capteur.

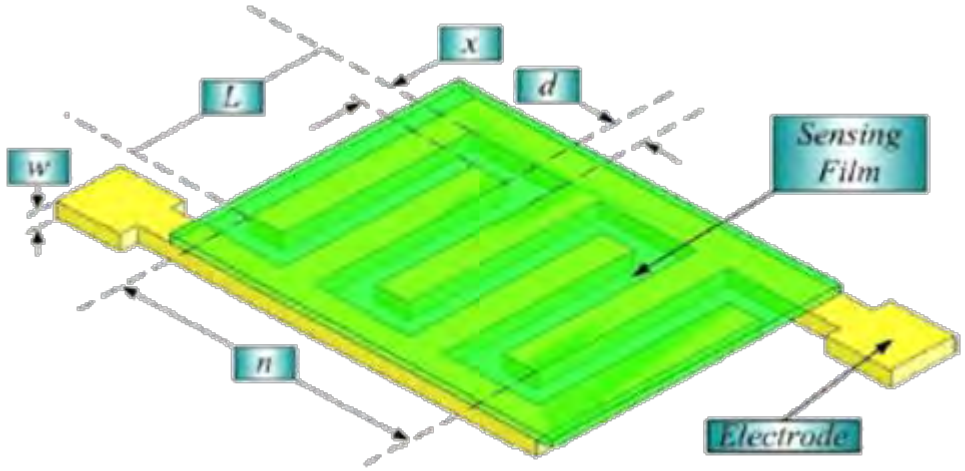


Figure 2.19 : Structure du capteur d'humidité

Quand un proton passe par le MEA de l'anode à la cathode, la température du MEA est augmentée par la réaction chimique, et l'eau est produite à la cathode.

Les capteurs de température et d'humidité sont placés dans le MEA à des positions différentes pour une meilleure précision de la mesure, de la température et de l'humidité du MEA. La figure 2.21 représente la comparaison des résultats de mesure de la température entre la méthode thermocouple et la méthode micro capteur de température.

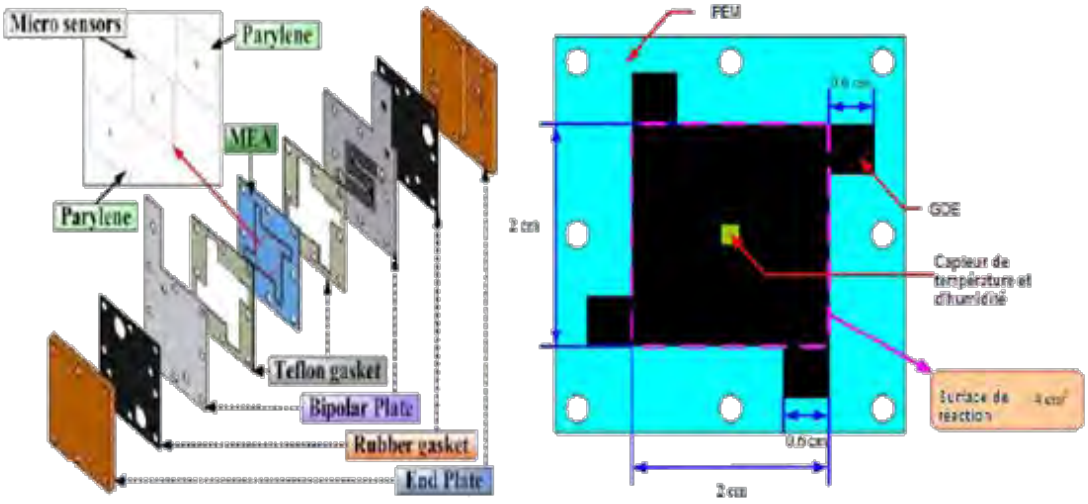


Figure 2.20 : Schéma de système et le placement du capteur

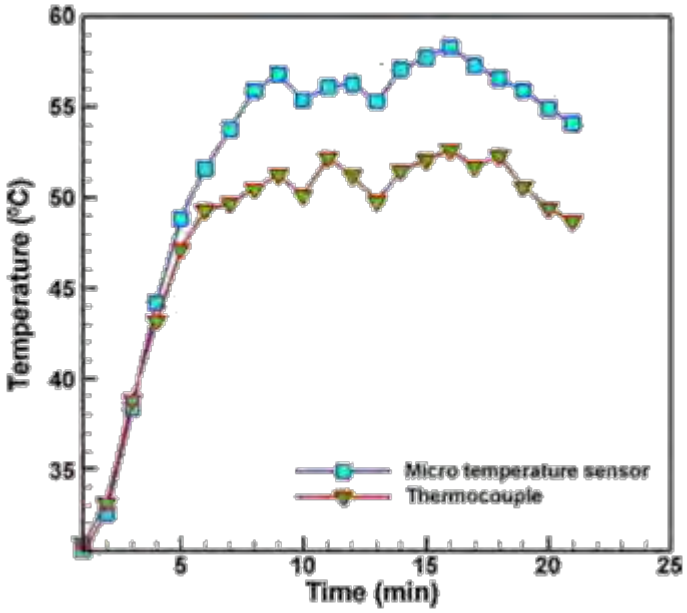


Figure 2.21 : Résultats de mesure thermocouple / micro capteur de température

2.4.4. Solution 4 : technique de Hinds et Al. (2009)

En 2009, Hinds et al. [HIN09] ont proposé une nouvelle méthode pour mesurer la température et l'humidité en temps réel en utilisant une série de capteurs miniatures embarqués sur la plaque de circulation de l'anode et de la cathode.

Les tests sont faits sur une cellule de PEMFC ayant une surface d'activité de 7cm×7cm.

Les capteurs choisis durant ce test sont des Sensirion SHT75 monos chips pour le capteur de température/humidité. Les capteurs comprennent un capteur de température et un élément sensible de polymère capacitif pour l'humidité relative.

Les capteurs sont embarqués dans l'enfoncement de la plaque de circulation de graphite sur le bord de canal en serpentin, qui peut mesurer la température et l'humidité de gaz sans gêner la circulation des gaz.

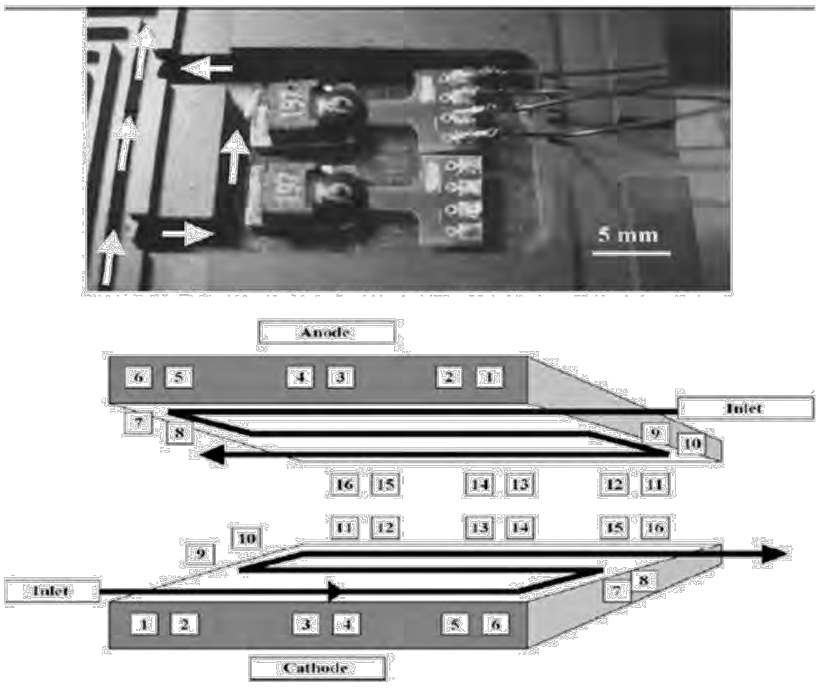


Figure 2.22 : Emplacement des capteurs

Deux capteurs sont insérés dans l'enfoncement de deux cotés, pour une meilleur sécurité, les enfoncements sont ensuite remplis par du silicone pour minimiser le volume. Comme le montre la figure 2.22, 16 capteurs de SHT75 sont placés dans la position de mesure.

La conversion de l'humidité relative au point de rosé T_d est calculée en utilisant une expression basée sur l'approximation de Sonntag pour la pression de vapeur de saturation.

C'est la première expérience qui mesure la température et l'humidité de la PEMFC dans les canaux de gaz de l'anode et de la cathode en temps réel.

La caractéristique frappante de cette mesure est l'augmentation de l'humidité relative sur le canal de gaz de l'anode en raison du retour de diffusion de la cathode. La mesure de l'humidité additionnelle totale générée dans la réaction de la pile s'approche bien de la valeur théorique d'un humidificateur à une température de 50°C. Par contre, à une température plus haute, les performances ne sont plus très bonnes, étant donné que l'eau condensée n'est pas détectée par les capteurs.

3. Problématique de la thèse

L'amélioration de l'efficacité et du temps de vie des Piles à Combustible passe par l'optimisation de ses composants tels que la membrane ou les électrodes, ainsi que l'optimisation du flux des gaz.

Pour cela, des mesures d'impédance et d'humidité sont essentielles et nécessaires. Une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) est un générateur électrochimique dont la mesure de l'impédance en cours de fonctionnement sur une charge permet, d'une part, de suivre la variation de sa résistance interne et donc de l'état d'humidification de la membrane polymère, et d'autre part, d'observer les phénomènes de transport de matière et de transfert de charges aux électrodes.

La mesure par Spectroscopie d'Impédance est un outil d'analyse des limitations par le transport de matière aux électrodes et plus précisément à la cathode de la PEMFC fonctionnant sous air (influence des conditions opératoires : température, débit, pression, humidité des membranes). Le principe consiste à mesurer, à l'aide d'une perturbation sinusoïdale un courant de faible amplitude appliqué aux bornes de la pile, celle-ci débitant un courant continu dans une charge. Cette méthode connaît un intérêt certain et quelques équipes, s'y sont déjà intéressés pour des mesures en continu. Nous cherchons pour notre part à mettre au point une méthode de mesure par spectroscopie d'impédance de la PAC en fonctionnement. A la différence des électrochimies, nous travaillerons avec un signal fréquentiel (quelques Hz à 10 kHz) de sorte à mettre au point un outil d'analyse comportementale global de la PAC débitant dans une charge quelconque (résistive, réactive, convertisseur, etc…).

Les variations de l'impédance complexe en fonction de la fréquence permettent de remonter à des caractéristiques comportementales complexes d'un système. Le

comportement fréquentiel fait également apparaître des singularités spécifiques de certains phénomènes. La mesure d'impédance trouve une application dans le suivi de l'état de dégradation des membranes de la PAC (par exemple augmentation de l'impédance en cas de défaillance d'une membrane).

La modélisation d'une PAC implique un grand nombre de paramètres et de structures selon qu'elle soit à vide ou en charge. Pouvoir suivre l'état de sa dégradation (physiquement située au niveau des échanges membranaires) permet d'une part d'établir un modèle comportemental et d'autre part d'instituer un modèle électrique à partir de cette analyse. Ce modèle électrique optimisé devrait être intégré dans les bibliothèques des outils de simulation de systèmes multi physiques.

Il existe actuellement peu d'outils de simulation et surtout peu de modèles fiables pour la PAC en charge. Citons l'exemple de ceux développés par la méthode des éléments finis sous COMSOL mais qui ne s'appliquent qu'aux échanges membranaires électrochimiques. Pour ces raisons, l'utilisation d'outils de simulation est avantageuse dans le processus de conception et d'optimisation de systèmes électriques à condition de disposer de modèles validés expérimentalement.

Les objectifs que nous nous sommes fixés se résument en ces points :

1) la mise au point d'outils théoriques pour la modélisation des circuits équivalents d'une PAC en charge en vue de permettre leur intégration dans des outils de simulation. Cette modélisation tiendra compte des paramètres influents tels que l'humidité. Les résultats de cette modélisation seront confrontés à ceux de l'expérimentation.

2) L'installation d'un banc instrumental versatile de caractérisation de la PAC basé sur la mesure par spectroscopie d'impédance en vue de suivre son état de dégradation en temps réel. Mise au point d'un dispositif électronique pour la mesure de l'influence de l'humidité sur le vieillissement des membranes.

3) la mise au point d'une méthode fiable et précise de mesure par spectroscopie d'impédance de la PAC en charge sur une large bande de fréquence. Cette caractérisation large bande (quelques Hz à quelques kHz), ainsi que la mesure en temps réel constituent une originalité par rapport aux travaux antérieurs.

4. Conclusion

Dans le présent chapitre, nous avons présenté les différentes techniques de mesure de l'impédance recensées dans la littérature scientifique, ainsi que les techniques de mesure d'humidité développées par différentes équipes.

La méthode privilégiée est celle de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique qui a l'avantage de ne pas influencer sur le bon fonctionnement de la pile lorsque cette dernière débite un courant.

La gestion de l'eau dans les piles à combustible est un point crucial pour un bon rendement global. Une membrane trop sèche ou trop humide impacte directement la tension globale de la pile et ainsi ses performances. Une bonne maitrise de ce paramètre est indispensable.

CHAPITRE III

MODELISATION DYNAMIQUE D'UNE PILE A COMBUSTIBLE DE TYPE PEMFC

1. Introduction

La modélisation des piles PEM prend une part très importante dans leur développement, car elle facilite la compréhension des phénomènes mis en jeu en leur sein. Il existe ainsi un grand nombre de modèles de pile PEM, qui ont généralement chacun leurs propres spécificités et utilités, suivant les phénomènes étudiés.

Il apparaît préalablement essentiel de définir les objectifs pour la future utilisation du modèle. Ce qui conduit à établir des critères d'utilisation : rapidité, précision, souplesse, interface graphique, implémentation dans un logiciel...

A partir de ces critères d'utilisation, il est possible de déterminer des critères de conception du modèle (approche théorique ou semi-empirique, modèle dynamique ou statique, mono, bi ou tri-dimensionnel, niveau de détails...). Cette démarche de choix de modèle est particulièrement développée par K. Haraldsson dans [HAR04].

2. Les différentes approches de modélisation existantes

L'approche à retenir est étroitement liée au niveau désiré de détails du modèle, voir à sa complexité. Le niveau de complexité détermine d'une part, la zone modélisée du système PAC (il peut s'agir d'une partie ou de la totalité d'une cellule, du stack, du stack et de ses systèmes auxiliaires...), et d'autre part, la finesse avec laquelle sont décrits les éléments modélisés. Dans les paragraphes suivants sont présentées plusieurs approches possédant différents niveaux de complexité.

2.1. Approche théorique

Les approches que nous décrivons dans les paragraphes suivants sont utilisées pour modéliser les électrodes des piles à combustible. Cette description est en partie issue de la synthèse effectuée par P.C. Sui [SUI99].

2.1.1. Modèles microscopiques :

Les phénomènes de transport sont décrits à l'échelle du pore [BUL98a]. Les équations utilisées pour écrire les bilans de matière et de charge sont issues de la mécanique, comme celle de Nernst-Planck pour le transport des espèces, celle de Stefan-Maxwell pour le transport des gaz, ou celle de Butler-Volmer pour le transfert

de charge. Ces modèles fournissent une description très détaillée de la cellule, mais sont généralement assez lourds en termes de temps de calcul.

2.1.2. Modèles de l'agglomérat :

Cette approche a été introduite par Giner et al. [GIN69]. Elle suppose que le catalyseur et son support au niveau de l'électrode forment des agglomérats avec une géométrie ordonnée. Elle aboutit à des équations macroscopiques pour le transport des gaz et des espèces. Ces modèles ont notamment été développés entre autres par Broka et al. [BRO97], Bultel [BUL98b], Gloaguen [GLO98].

2.1.3. Modèles macro-homogènes :

Ces modèles adoptent un «continuum» de toutes les phases au niveau des électrodes. Nous ferons encore deux distinctions dans ce type d'approche :

- Une approche macro-homogène phénoménologique utilise des équations macroscopiques décrivant les phénomènes (Nernst-Planck pour le transport des espèces, Stefan-Maxwell pour le transport des gaz, Butler-Volmer pour la tension cellule). Il est cependant nécessaire d'introduire des coefficients effectifs rendant compte de la structure poreuse. Cette approche a été initiée par Newman et al. [NEW75], et a notamment été développée par Bernardi et Verbrugge [BER91], Bevers et al. [BEV97].
- Une approche macro-homogène utilisant un Volume élémentaire Représentatif (VER). Nous ne décrirons ici que l'approche par prise de moyenne volumique développée par [BLE03]. Le milieu décrit à l'aide de cette approche s'apparente à une solution multiphasique, dont le pourcentage d'occupation volumique est connu pour chaque composant. La répartition des composants est supposée homogène sur tout le volume. Chaque constituant a ses propres caractéristiques de transport.

2.2. Approche semi-empirique ou macroscopique

Cette approche est basée sur des données expérimentales spécifiques à chaque application et à chaque mode opératoire. Elle ne permet pas évidemment de fournir autant de détails que les approches théoriques, mais sa mise en œuvre est souvent plus simple.

Cette approche est en général spécifique à l'application pour laquelle a été développé le modèle. Il est également possible de combiner une approche mécaniste avec une approche semi-empirique, en insistant sur l'une ou l'autre suivant les objectifs recherchés : compromis entre la finesse du modèle et sa spécificité à l'application.

Nous citons quelques uns de ces modèles les plus connus, développés par Amphlett et al. [AMP96], Squadrito et al. [SQU99], Mann et al. [MAN00], Maggio et al. [MAG01].

2.3. Approche énergétique

Cette approche est originale aussi bien du point de vue de la communauté de l'Electrochimie que de celle du Génie Electrique. Il s'agit de modéliser tous les flux énergétiques (électriques, thermiques, fluidiques) au sein d'un composant électrochimique sans avoir recours à des équations aux dérivées partielles mais à des éléments énergétiques (éléments dissipatifs, éléments de stockage inertiels et potentiels) et des éléments de connexion (jonctions série/parallèle, transformateurs, gyrateurs). Cette approche est générale et est fort bien portée par les Bond Graphs.

Cette approche est intrinsèquement multidisciplinaire. Les modèles développés sont implicitement dynamiques et permettent de conserver un lien fort et original avec les phénomènes physiques. Les difficultés principales sont d'une part, la description pas toujours explicite des échanges et couplages énergétiques et d'autre part, la réduction des modèles suivant les horizons de simulation (mais ce point reste une problématique propre à toute approche de modélisation).

Le LEEI (*Laboratoire d'Electrotechnique et d'Electronique Industrielle de Toulouse)*, motivé par la volonté de simuler des systèmes fortement hétérogènes, a appliqué et continue d'appliquer cette approche énergétique à la modélisation de la PAC PEM, de l'accumulateur Li-ions en collaborations avec le LGC (*Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse*) et de l'accumulateur acide-plomb en collaboration avec le LEPMI (*Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces de Grenoble*). Des études sur l'hybridation d'une PAC avec un élément de stockage (super condensateur, accumulateur Li-ions) et sur les associations série/parallèle ont été réalisées grâce à ce modèle. Elle a été particulièrement explorée lors de la thèse de Rémi Saisset [SAI04]. Le CEA de Grenoble a également modélisé une partie de la pile à combustible à l'aide de l'outil Bond Graph [SCH04].

2.4. Aspect temporel

Ce critère est également lié au niveau souhaité de description de la pile PEM. Il est directement lié au besoin de l'utilisation du modèle : modèle statique ou dynamique.

Par exemple, un modèle statique sera a priori suffisant dans une première approche pour le dimensionnement d'un système associé à une pile à combustible (système de refroidissement, d'alimentation en gaz...). Par contre, l'étude d'une pile intégrée dans un système (véhicule électrique, groupe électrogène...) nécessitera très probablement la prise en compte de la dynamique des phénomènes au sein d'une pile PEM. Ces modèles peuvent alors être utilisés pour étudier les procédures de démarrage, d'arrêt ou pour optimiser les temps de réponse lors des variations de charge.

2.5. Niveau de description

Comme nous l'avons déjà mentionné, ce critère est étroitement lié à l'approche de modélisation retenue et à la prise en compte ou non des aspects dynamiques. Ce critère est donc directement lié au besoin de l'utilisateur. Par exemple, l'étude des transports de matière nécessite au moins une dimension, la répartition de la densité de courant nécessite au moins deux dimensions. De même, l'étude de la gestion de l'eau nécessite des équations de bilan de matière et de transfert de chaleur. Ce critère détermine directement le compromis entre la rapidité d'exécution et la précision du modèle.

2.6. Implémentation

L'implémentation d'un modèle dépend de tous les critères précédents et également de l'application pour laquelle le modèle est développé. En effet, un modèle peut se présenter sous différentes formes : interface graphique, code de calcul... ou encore implémenté sous un logiciel spécifique à l'application pour laquelle il a été développé. Ainsi, de nombreux modèles qui adoptent une approche mécaniste sont développés dans des codes de calcul type Matlab/Simulink. En effet, l'universalité de ce logiciel permet d'implémenter les modèles dans de nombreuses applications, comme l'on fait K. Johansson (Haraldsson) [JOH01], et S. Gursky [GUR02], dans des applications automobiles. Un code source développé également dans un langage

«universel» comme le C pourra être plus facilement implémentable sous un autre logiciel.

Les modèles issus d'une approche énergétique sont très bien portés par les Bond Graphs [SAI04], [SCH04]. L'intérêt des Bond Graphs est de décrire de manière uniformisée et graphiquement tous les échanges énergétiques au sein d'un système. Des logiciels de simulation directe de Bond Graphs existent. Certains utilisent Matlab, Simulink pour simuler des Bond Graphs, mais l'aspect visuel est plus ou moins perdu. Certains de ces modèles peuvent également être implémentés sous un logiciel de type circuit. Les échanges énergétiques multi-domaines ne seront plus exprimés aussi explicitement que dans les Bond Graphs, mais le modèle pourra être directement utilisable dans des simulations d'applications électriques.

3. Caractéristiques électriques d'une pile PEMFC

3.1. Tension, courant

L'énergie contenue dans un système est appelée l'enthalpie H. L'énergie à l'aide de laquelle du travail peut être effectué lors d'une réaction chimique s'appelle la différence de l'enthalpie libre ou la différence de l'énergie libre de Gibbs ΔG.

Si l'ensemble de l'enthalpie libérée par la réaction pouvait être retrouvée sous forme d'une différence de potentiel, la tension E_{th} délivrée par la pile serait :

$$E_{th} = -\frac{\Delta H}{nF} \qquad \text{Équation 3.9}$$

avec n : nombre d'électrons et *F : constante de Faradays*

En fait, d'après le second principe de la thermodynamique, la part correspondant à l'entropie ne peut être transformée en travail électrique. Or, le travail est égal à la variation d'enthalpie libre au cours de la réaction chimique.

$$W = -\Delta G \qquad \text{Équation 3.10}$$

Le travail récupérable correspond au déplacement des électrons dans le circuit extérieur. Il est égal à :

$$W = n.F.(E_A - E_C) \qquad \text{Équation 3.11}$$

avec E_A et E_C les potentiels à l'anode et à la cathode. Le travail maximal récupérable par la pile (quand les pertes peuvent être négligées) est donc :

$$W_{max} = n.F.(E_A - E_C)_{max} \qquad \text{Équation 3.12}$$

La tension maximale récupérable est donc E_{rev}:

$$E_{rev} = - \frac{\Delta G}{nF} \qquad \text{Équation 3.13}$$

La tension maximale aux bornes de la pile s'exprime donc en fonction de la température :

$$(E_A - E_C)_{max} = E_{rev} = \frac{T\Delta S - \Delta H}{nF} \qquad \text{Équation 3.14}$$

avec ΔH : différence d'enthalpie et ΔS : différence d'entropie.

Dans le cas théorique d'une réaction réversible, la relation 2.13 nous donne :

$$E_{rev} = - \frac{\Delta G}{nF} = \frac{237.10^3}{2 \times 96500} = 1.229V \qquad \text{Équation 3.15}$$

La variation d'entropie étant négative (diminution du nombre de moles), la tension maximale aux bornes de la pile diminue quand la température augmente. Le rendement théorique de la pile, soit le rapport entre E_{rev} et E_{th}, diminue donc lui aussi en fonction de la température.

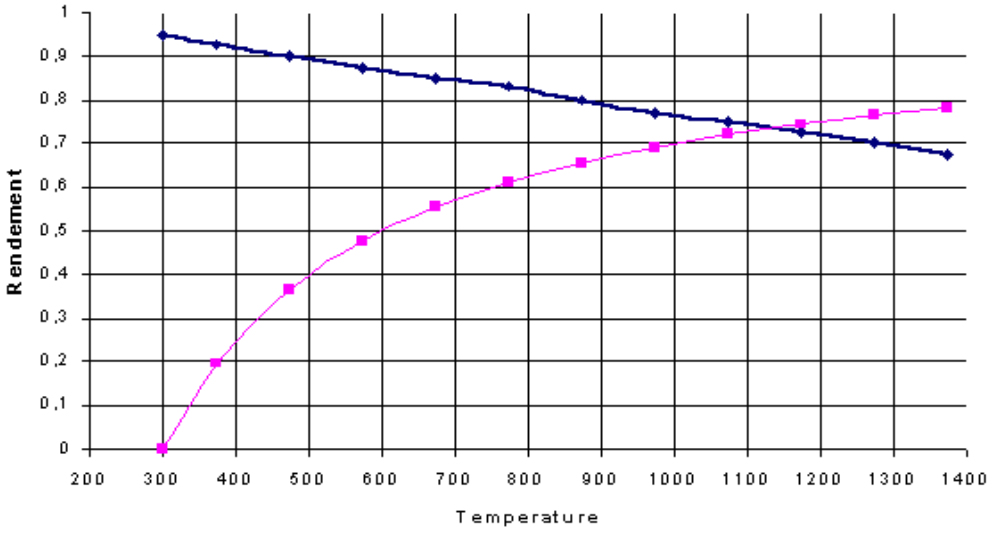


Figure 3.23 : Rendement d'une pile H2/O2 comparé au rendement de Carnot

La courbe bleue représente le rendement d'une pile H2/02, la courbe rose celui de Carnot. Compte tenu du « débit molaire » *d* de l'hydrogène transformé, il est possible de calculer le courant théorique. Le courant est le produit de l'hydrogène transformé et la charge contenu dans une mole :

$$I = -2.F.d \qquad \text{Équation 3.16}$$

3.2. Puissance

La puissance électrique est égale à la puissance chimique qui s'écrit comme le produit de l'énergie libre et le débit molaire :

$$P = \Delta.G.d \qquad \text{Équation 3.17}$$

3.3. Rendement

Thermodynamiquement, le rendement de la pile est égal au rapport entre le travail électrique récupérable et de l'enthalpie de la réaction :

$$\eta = - \frac{W_E}{\Delta H} \qquad \text{Équation 3.18}$$

Nous avons déjà vu que ce travail était égal à :

$$W = n.F.(E_A - E_C) \qquad \text{Équation 3.19}$$

Ce qui en exprimant le travail en fonction de l'enthalpie et de l'entropie donne

$$\eta_{rev} = 1 - \frac{T.\Delta S}{\Delta H} \qquad \text{Équation 3.20}$$

Dans les conditions standards, nous avons pour le rendement η_{rev} :

$$\eta_{rev} = 1 - \frac{T.\Delta S}{\Delta H} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{V}{1.48} = 83\% \qquad \text{Équation 3.21}$$

Pour une pile H_2/O_2 à 25°C, le rendement théorique est de 83% ou 95% selon que l'eau est liquide ou gazeuse.

Dans la réalité, il existe toujours des phénomènes d'irréversibilité des réactions : entre autres les surtensions baissent le niveau de la tension théoriquement récupérable. Le rendement réel est donc inférieur à ce rendement thermodynamique idéal.

3.3.1. Baisse de rendement due aux surtensions

Le catalyseur utilisé, l'état des électrodes, l'utilisation de l'air au lieu d'oxygène pur ainsi que les conditions de température et de pression ont une influence déterminante sur la dissociation de l'hydrogène et de l'oxygène ainsi que sur les échanges au niveau de la zone de triple contact. En pratique, les surtensions sont plus élevées avec l'oxygène que l'air. A ceci s'ajoute la résistance due à l'électrolyte ainsi que les déséquilibres entre les espèces présentes aux électrodes : protons, ions hydroxyles, ou espèces ioniques présentes dans l'électrolyte.

Ce rendement se calcule par le rapport entre la tension de la pile et la tension E_{rev} à la température concernée.

$$\eta_{elec} = \frac{V}{E_{rev}} \qquad \text{Équation 3.22}$$

3.3.2. Rendement faradique

Ce rendement tient compte du nombre d'électrons effectivement obtenus par mole de carburant présent. Pour l'hydrogène, on a en général un rendement de 1 (c'est à dire 2 électrons par mole d'hydrogène), en revanche pour le méthanol, on n'a pas les 6 électrons attendus : ceci est dû à la formation de formaldéhyde ou d'acide formique. Pour une pile DMFC, ce rendement peut chuter à 0,66 ou 0,33 selon le nombre d'électrons échangés.

Le rendement faradique tient aussi compte des possibilités de court circuit interne, soit par conduction électronique dans l'électrolyte, soit par mise en contact du combustible et du comburant.

3.3.3. Rendement matière – quantités de combustibles

Ce rendement concerne l'utilisation des réactifs au niveau des électrodes. En effet, dans une pile, chaque ensemble "membrane-électrodes" doit être alimenté de manière identique, ce qui suppose un même débit et des pressions partielles identiques. Ces ensembles étant en série, tout défaut pour l'un d'eux se répercute sur tous les autres. Pour cette raison, les réactifs sont souvent mis en sur-stœchiométrie. On a typiquement des sur-stœchiométries de 1,4 pour H_2 et de 1,7 pour l'air.

3.3.4. Rendement système

Que ce soit dans des applications mobiles ou stationnaires, une pile ne fonctionne pas seule : des composants périphériques sont nécessaires. Il s'agit de compresseur, du système de contrôle, des échangeurs de chaleur, du système de reformage (désulfuration, reformeur, échangeur, purification des gaz). Ces composants ont une consommation qui vient baisser le rendement.

3.3.5. Rendement général de la Pile

Le rendement de la pile est le produit de tous les rendements vus précédemment :

$$\eta_{pile} = \eta_{sys} \cdot \eta_{mat} \cdot \eta_{fara} \cdot \eta_{rev} \cdot \eta_{elec} \qquad \text{Équation 3.23}$$

4. La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique est une technique d'analyse puissante, elle est largement répandue dans différents secteurs de recherche [GAB96] tel que dans le génie électrique, électrochimie, micro-électronique, industrie pharmaceutique, etc…

Elle est aussi utile comme procédé pour le contrôle de qualité, et peut contribuer à l'interprétation des processus électrochimiques. Le résultat d'impédance est obtenu sous forme de graphe de Nyquist. Ainsi, il est possible de relier les résultats des mesures aux propriétés physique et chimique du matériau et cela à travers une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits électriques équivalents adaptés composés de résistances et condensateurs traduisant le caractère résistif ou capacitif du matériau.

4.1. Définition d'une impédance complexe

La résistance électrique est la capacité d'un élément du circuit à résister à l'écoulement du courant électrique. La loi d'Ohm définit la résistance en termes de rapport entre la tension E et le courant I.

$$R = \frac{E}{I} \qquad \text{Équation 3.24}$$

Ce rapport est bien connu, cependant, c'est une utilisation limitée seulement à un élément de circuit dans le cas d'une résistance idéale. Une résistance idéale a plusieurs propriétés de simplification :

- Elle suit la loi d'Ohm à tous les niveaux de courant et de tension
- La valeur de résistance est indépendante de la fréquence
- Les signaux de courant AC et de tension sont en phase

En réalité, les éléments de circuit montrent un comportement beaucoup plus complexe. Ces éléments nous forcent à abandonner le concept simple de la résistance. A la différence de la résistance, l'impédance n'est pas limitée par les propriétés de simplification citées ci-dessus.

L'impédance est habituellement mesurée en appliquant un potentiel AC au matériau et en mesurant le courant qui la traverse. La réponse à ce potentiel est un signal de courant AC qui peut être analysé comme la somme de fonctions sinusoïdales (série de Fourier).

L'impédance est normalement mesurée en utilisant un petit signal d'excitation afin que la réponse des cellules soit pseudo linéaire. Dans un système linéaire (ou pseudo linéaire), la réponse de courant à un potentiel sinusoïdal sera une sinusoïde à la même fréquence mais déphasée. La technique utilisée pour une telle mesure est la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.

4.2. Représentation graphique de l'impédance

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

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

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

La figure 3.24 présente un exemple d'impédance mesurée d'une pile à combustible PEM dans le plan de Nyquist, la gamme de fréquence considérée dans cette courbe est de 0,008 Hz à 12400 Hz. Sur la même figure est présenté le diagramme de Bode correspondant.

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

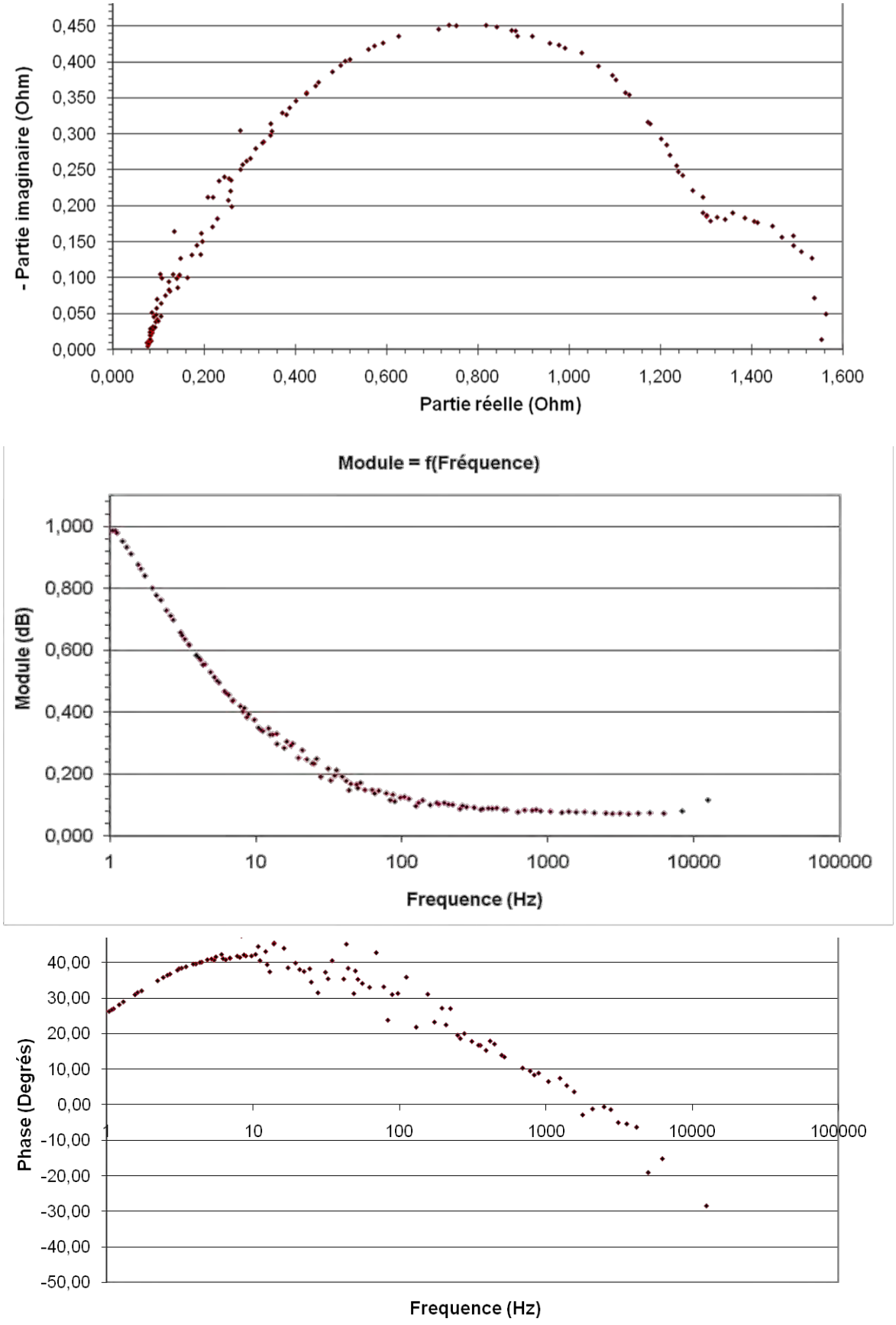


Figure 3.24 : Exemple expérimental d'impédance d'une Pile PEM Nexa 1.2kW

4.3. Principe

Le principe de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique repose sur l'application d'une faible tension sinusoïdale (perturbation) superposée à la tension nominale et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage du courant de réponse (Inversement le signal d'entrée peut être le courant et le signal réponse, le potentiel).

Le rapport des amplitudes tension / courant définit le module de l'impédance |Z| et le déphasage entre la tension et le courant complète l'information pour donner accès aux parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe Z. Lors des mesures, on balaye une gamme (généralement assez large) de fréquences ou spectre de fréquences. C'est de là que vient sa dénomination de méthode spectroscopique.

Cette méthode donne accès à diverses informations. D'un point de vue électrique, elle permet la modélisation d'une électrode par un circuit électrique dit équivalent. Les valeurs de conductance et de capacitance qui peuvent être calculées, permettent de distinguer les matériaux isolants, semi-conducteurs ou encore conducteurs [SAD04].

Le signal d'excitation, exprimé en fonction du temps, a la forme :

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \qquad \text{Équation 3.25}$$

E(t) est le signal au temps t, E_0 est l'amplitude du signal, et ω est la fréquence radiale.

Le rapport entre la fréquence radiale ω (exprimée en radian par secondes) et la fréquence f (exprimée en Hertz) est :

$$\omega = 2\pi f \qquad \text{Équation 3.26}$$

Dans un système linéaire, le signal de réponse I(t) est décalé par la phase ϕ et a une amplitude différente I_0.

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t+\phi) \qquad \text{Équation 3.27}$$

Une expression analogue à la loi d'Ohm, comme dans le cas d'une résistance (équation 2.24), nous permet de calculer l'impédance du système :

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t+\phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t+\phi)} \qquad \text{Équation 3.28}$$

L'impédance est donc exprimée en termes de grandeur Z_0 et de déphasage ϕ

Si nous traçons le signal sinusoïdal appliqué sur l'axe des abscisses d'un graphique et le signal de réponse I(t) sur l'axe des ordonnées, nous obtenons un tracé connu sous le nom de «figure Lissajous». L'analyse des courbes de Lissajous sur des écrans d'oscilloscope était la méthode admise de mesure d'impédance avant la disponibilité des instruments de mesure telle que l'analyseur de réponse en fréquence FRA (Frequency Response Analyzer) [SAD04].

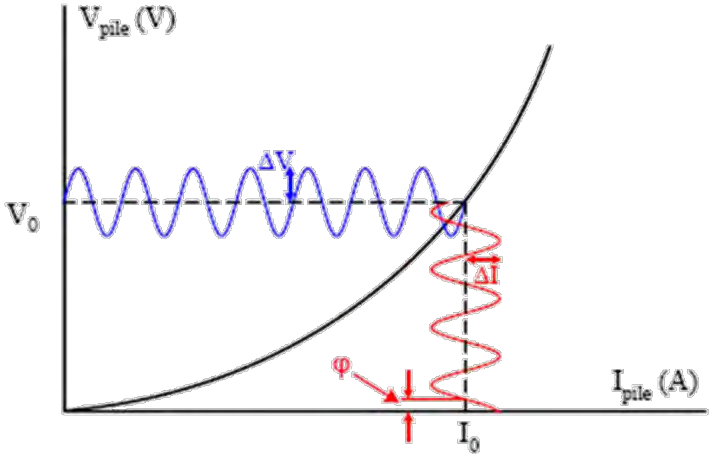


Figure 3.25 : Principe de linéarisation autour d'un point de fonctionnement

Avec le rapport d'Euler,

$$e^{j\phi} = \cos(\phi) + j\sin(\phi) \qquad \text{Équation 3.29}$$

Il est possible d'exprimer l'impédance comme une fonction complexe. Le potentiel est décrit comme,

$$E(t) = E_0 . e^{j\omega t} \qquad \text{Équation 3.30}$$

Et la réponse en courant comme,

$$I(t) = I_0 . e^{(j\omega t + j\phi)} \qquad \text{Équation 3.31}$$

L'impédance est alors représentée comme un nombre complexe,

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = \frac{E_0\, e^{j\omega t}}{I_0\, e^{(j\omega t + j\phi)}} = Z_0 . e^{-j\phi} \qquad \text{Équation 3.32}$$

$$Z(\omega) = Z_0 . (\cos(\phi) - j\sin(\phi)) \qquad \text{Équation 3.33}$$

$$Z(\omega) = Z'(\omega) - j\, Z''(\omega) \qquad \text{Équation 3.34}$$

Avec Z' est la partie réelle de Z : $Z'(\omega) = Z_0 . \cos(\phi)$

et Z" est la partie imaginaire de Z : $Z''(\omega) = Z_0.\sin(\phi)$

Le module de Z est : $|Z| = Z_0 = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$

La phase ϕ est donnée par : $\phi = \arg(Z) = \arctan\left(\frac{Z''}{Z'}\right)$

4.4. Eléments de circuits équivalents

Les données expérimentales générées par la méthode de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique sont généralement analysées en utilisant un modèle de circuit électrique. La plupart des éléments du circuit dans le modèle sont les éléments électriques connus tels que résistance, condensateur, inductance, …

4.4.1. Elément de constante de phase (CPE)

Pour représenter certains phénomènes expérimentaux, les électrochimistes utilisent une impédance nommée élément à phase constante (en anglais : CPE : Constant Phase Element) [CIU03, VLA04, MAC87]. L'expression de son impédance est donnée sous la forme suivante :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \qquad \text{Équation 3.35}$$

Si la signification physique de Q et de n n'est pas toujours claire, l'analyse de cette impédance dans le plan de Nyquist montre que lorsque n passe de 0 à 1, l'impédance passe d'une résistance à une capacité (figure 3.26). Dans le cas particulier où n est égal à 0,5, on a une impédance particulière appelée impédance de Warburg [DIA96].

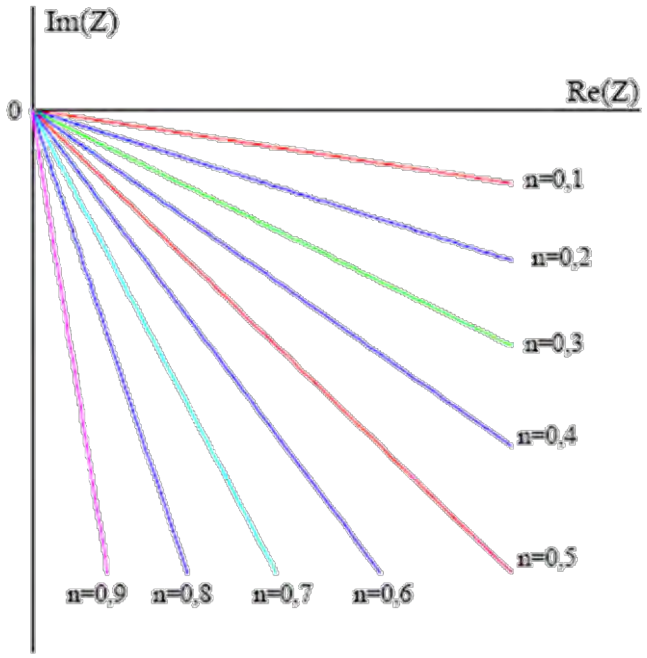


Figure 3.26 : Influence du paramètre n sur l'élément CPE

4.4.2. Impédance de Warburg

L'impédance de Warburg a pour valeur dans le domaine fréquentiel :

$$Z_W(\omega) = Z_R(\omega) + Z_O(\omega) = \frac{\sigma.(1-j)}{\sqrt{\omega}} \qquad \text{Équation 3.36}$$

avec :

$$\sigma = \frac{RT}{\sqrt{2}}.\left[\frac{k_0.e^{\frac{\alpha nF}{RT}.V}}{\sqrt{D_R}} + \frac{k_R.e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}.V}}{\sqrt{D_0}}\right] \qquad \text{Équation 3.37}$$

avec R : constante de gaz, T : température, F : constante de Faradays, n : nombre d'électrons, D_R : coefficient de diffusion du réduisant, D_O : coefficient de diffusion de l'oxydant.

Le symbole de l'impédance de Warburg est la lettre W et son tracé dans le plan de Nyquist est représenté par une droite de pente –45° (figure 3.27).

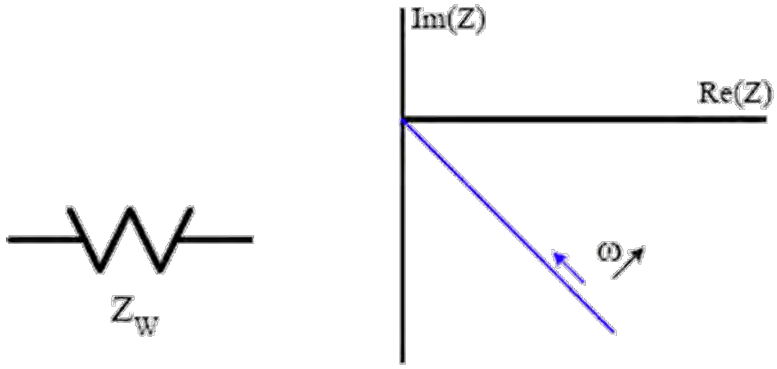


Figure 3.27 : Impédance de Warburg dans le plan Nyquist

4.5. Modèles de circuits équivalents

Très peu de comportements physico-chimiques peuvent être modélisés en utilisant un élément de circuit équivalent simple. Les modèles se composent habituellement d'un certain nombre d'éléments dans un réseau de combinaisons séries et/ou parallèles.

4.5.1. Impédance équivalente d'éléments en série

L'impédance équivalente d'impédances placées en série est la somme des différentes impédances :

$$Z_{eq} = Z_1 + Z_2 + Z_3 + \ldots + Z_n \qquad \text{Équation 3.38}$$



Figure 3.28 : Impédances en série

4.5.2. Impédance équivalente d'éléments en parallèle

L'impédance équivalente d'impédances placées en parallèle est la somme des différentes admittances :

$$\frac{1}{Z_{eq}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \ldots + \frac{1}{Z_n} \qquad \text{Équation 3.39}$$

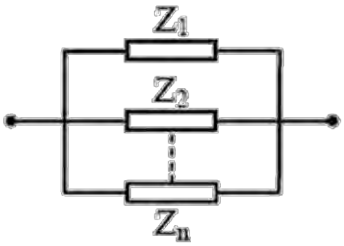


Figure 3.29 : Impédances en parallèle

4.5.3. Circuit RC série

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

$$Z(\omega) = R + \frac{1}{jC\omega} \qquad \text{Équation 3.40}$$

Son admittance s'écrivant :

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(j\omega)} \qquad \text{Équation 3.41}$$

La représentation de l'impédance totale dans le plan de Nyquist donne une droite verticale qui, à hautes fréquences, tend vers le point correspondant à la partie réelle de Z (figure 3.30). Par contre, la représentation de l'admittance dans le même diagramme est un demi-cercle tendant vers l'origine quand la fréquence tend vers zéro, et tendant vers le point Y = 1/R aux hautes fréquences. Au sommet du demi-cercle, la pulsation correspond à ω = 1/RC (figure 3.30).

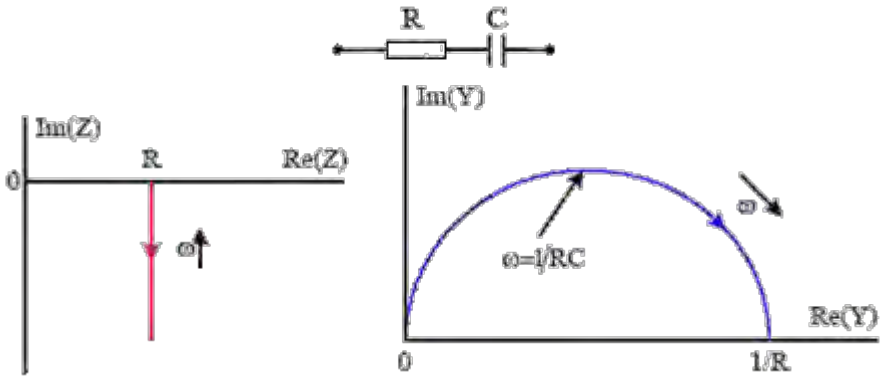


Figure 3.30 : Diagramme de Nyquist de l'impédance (gauche) et de l'admittance (droite) d'un circuit RC série

4.5.4. Circuit RC parallèle

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

$$Z(\omega) = \frac{R}{1+jRC\omega} \qquad \text{Équation 3.42}$$

Sa représentation dans le plan de Nyquist est un demi-cercle de rayon R/2. Aux hautes fréquences, l'impédance du système tend vers zéro. Aux basses fréquences, sa valeur tend à Z = R. Au sommet du cercle, la pulsation correspond à l'inverse de la constante de temps du circuit égale à ω = 1/RC (figure 3.31). Par contre, le tracé de Nyquist de l'admittance est une droite verticale, l'intersection avec l'axe des réels correspond au point Y = 1/R pour une fréquence tendant vers zéro (figure 3.31).

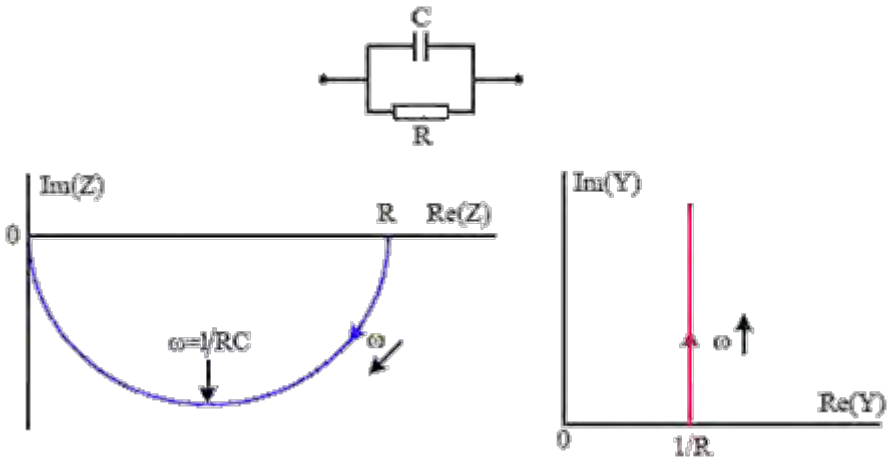


Figure 3.31 : Diagramme de Nyquist de l'impédance (gauche) et de l'admittance (droite) d'un circuit RC parallèle

4.5.5. Circuit Rs en série avec RC parallèle (modèle de Randles)

L'impédance équivalente d'un circuit composé d'une résistance Rs en série avec des éléments RC parallèle est :

$$Z(\omega) = Rs + \frac{R}{1+R^2C^2\omega^2} - j\frac{R^2C\omega}{1+R^2C^2\omega^2} \qquad \text{Équation 3.43}$$

Le tracé de cette impédance dans le plan de Nyquist correspond à un demi-cercle de centre (R_s + R/2, 0) et de rayon R/2 (figure 3.32). A basse fréquence, l'impédance tend vers R_s + R, à haute fréquence, elle tend vers R_s, la résistance de la membrane et des connexions.

Le maximum de l'effet capacitif correspond au point (R_s + R/2, -R/2) et est obtenu pour :

$$R.C.\omega = 1 \qquad \text{Équation 3.44}$$

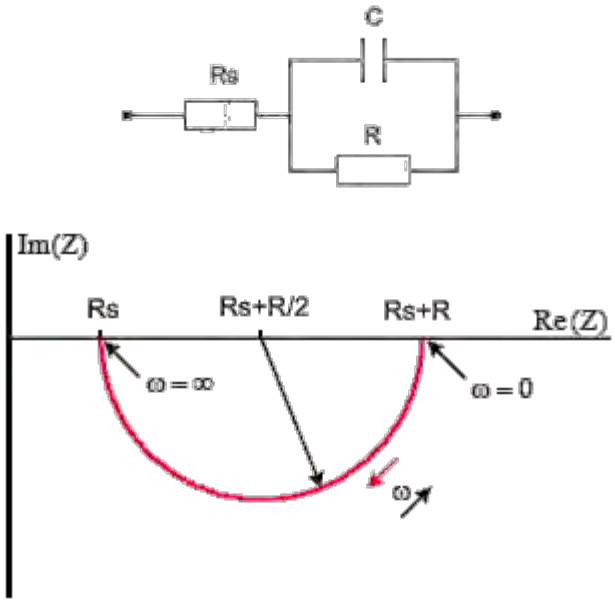


Figure 3.32 : Impédance d'un circuit Rs en série avec RC parallèle

4.5.6. Schéma simplifié d'une pile à combustible

On peut généraliser pour une pile à combustible le schéma électrique issu du modèle de Randles de la réaction d'oxydoréduction sur une électrode. Il suffit pour cela d'introduire l'impédance faradique déterminée pour une couche de diffusion finie, la résistance R et le terme $Z_{W\delta}$ de la figure 3.33 [BRU09].

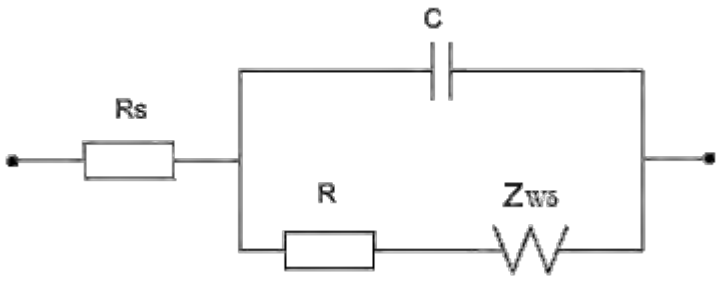


Figure 3.33 : Schéma électrique d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible

Le montage contient une capacité de double couche C, une résistance R qui caractérise les phénomènes de transfert de charges aux électrodes et une impédance

de diffusion convection Z_{W6}. La résistance R_s représente la membrane et les différentes résistances de contact.

5. Modélisation dynamique en VHDL-AMS

5.1. Le langage VHDL-AMS

Le langage VHDL est un langage de description de systèmes électroniques numériques. Il a été récemment étendus au domaine de l'électronique analogique (A.M.S. : Analog and Mixed-Signal).

Le langage VHDL est à l'origine un outil de synthèse logique de circuit numérique. Le niveau d'abstraction est de ce fait assez élevé. VHDL-AMS est un résultat de recherches associant industriels et chercheurs qui ont eu la nécessité de décrire des systèmes complexes avec un objectif de synthèse à long terme.

Ce langage de description comportemental est très puissant dans ses possibilités. Il permet de décrire un système sous différents aspects et à plusieurs niveaux d'abstraction : le modèle comportemental n'a pas besoin d'être décrit sous forme d'équations physiques primaires, seule sa fonction peut être interprétée. Il offre la possibilité de combiner les blocs séparément et ainsi donner à l'utilisateur un choix quasi-infini de choix structurels.

Sa méthode de résolution des équations consiste à apporter une solution dans tous les cas possibles. Bien que la norme englobe énormément d'aspects, ce n'est pas le cas pour les outils de simulations développés jusqu'à ce jour (Simplorer Ansoft, Advance MS, SystemVision, Smash, etc…). L'évolution récente des logiciels (Simplorer et SystemVision) consiste à donner un interfaçage pour une meilleure lisibilité. Cependant, les modèles proposés dans les bibliothèques sont quasi-inexistants.

La pile à combustible est un système multidisciplinaires faisant intervenir de l'électronique, de la mécanique, de la thermique, etc… Il existe plusieurs approches de modélisation possible que nous avons abordée au paragraphe 2. Nous nous intéressons à l'approche macroscopique pour une modélisation de la pile au niveau électrique en dynamique. Une telle modélisation en dynamique n'ayant jamais été abordée avec VHDL-AMS, nous nous sommes donc intéressés à ce domaine pour la description du système pile à combustible.

Seule une modélisation en statique d'une cellule élémentaire en VHDL-AMS a été faite par l'équipe de Miraoui [MIR08]. Ils y modélisent toutes les couches structurelles d'une cellule avec les différents phénomènes pouvant apparaître. La comparaison des résultats de modélisation est faite avec ceux obtenus sur une pile Nexa d'une puissance de 1.2kW.

Avec le langage VHDL-AMS, il convient d'établir les déclarations en fonction de la nature du système étudié. La connexion des blocs se fait au moyen de *Terminaux* dont la nature physique doit correspondre d'un bloc à l'autre. Une tension et un courant électriques sont associés aux types Voltage et Current qui sont vus comme des nombres réels par les compilateurs. La sémantique de description d'un élément est référencée dans le standard IEEE.1076.1999. Elle comporte trois aspects :

1. La déclaration qui identifie un élément par un nom
2. Les ports ou Terminaux qui établissent un canal de communication dynamique entre l'élément et son environnement
3. L'Architecture qui est le corps de l'élément. Les équations de description comportementale de l'élément sont écrites avec une syntaxe rigoureuse mais qui offre une flexibilité et une multitude de réponse à l'écriture d'équations complexes.

Le regroupement des éléments composants un système global est réalisé au moyen d'un TestBench dans lequel les éléments sont associés graphiquement si l'outil de simulation le permet de manière syntaxique en déclarant chaque élément par un nom prédéfini. Les options de simulation (régime temporel : Trans, ou fréquentiel AC) sont paramétrées via les commandes des logiciels de simulation.

5.2. Approche de modélisation mise en œuvre

Dans notre étude, nous nous intéressons particulièrement au comportement dynamique de la pile au travers du modèle électrique de cette dernière. Deux approches sont possibles pour développer le modèle dynamique d'une pile à combustible. La première approche consiste à faire une étude fluidique en ne tenant compte que des gaz à l'entrée et en sortie. Cette approche sera très brièvement décrite mais sans la développer.

La deuxième approche consiste à ne tenir compte que des paramètres électriques, elle est appelée approche macroscopique. Elle est basée sur des données expérimentales spécifiques à notre application.

Ci-dessous, nous présentons une étude fluidique de la pile à combustible sans entrer dans sa modélisation. Le but est d'informer le lecteur que la modélisation de la pile à combustible Nexa peut se faire de deux manières, mais que nous avons privilégié le côté macroscopique et non fluidique pour des raisons de comparaison entre les résultats de simulation et expérimentaux.

5.2.1. Proposition d'étude fluidique

Le modèle présenté ici est une proposition faisant intervenir les différents constituants chimiques de la pile telle que l'hydrogène, l'oxygène, l'humidification des gaz, la température, etc…. Ce type de modèle fait intervenir les différentes équations multi paramètres telle que l'équation de Nernst. Il est constitué d'entrée de gaz (oxygène et hydrogène), de sortie de production d'eau, de tension, de courant et de température.

Un premier schéma électrique d'une cellule est proposé. A partir du modèle de la cellule et l'assemblage de 47 cellules on aboutit au modèle du stack. En tenant compte du fait que la première cellule fournit à travers ses paramètres de sortie les entrées de la suivante.

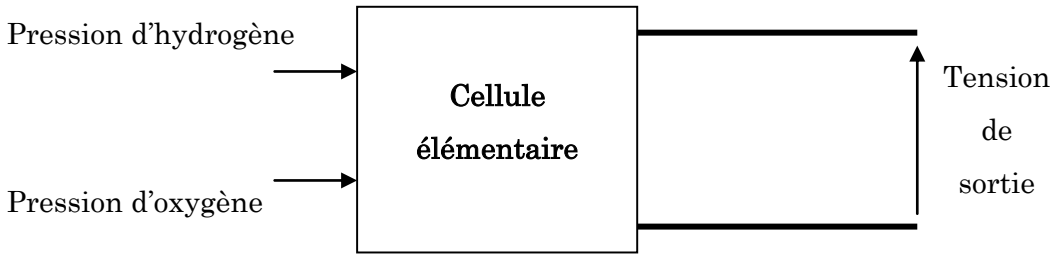


Figure 3.34 : Proposition de schéma d'une cellule élémentaire

Dans un premier temps, le fonctionnement d'une cellule en régime statique est proposé. En considérant ce mode de fonctionnement, on néglige toute la phase de démarrage. Le schéma, que nous considérons en premier lieux, introduit une tension de sortie en fonction des pressions d'oxygène et d'hydrogène en entrée du système.

Pour un fonctionnement en régime statique, les hypothèses à considérer sont :

- Nous nous plaçons dans les conditions standards de température ambiante (25°C) et de pression atmosphérique (1bar), ce qui donne après calcul, une tension de sortie idéale de 1,229V.
- Nous considérons le changement d'entropie standard. L'entropie est une grandeur thermodynamique qui caractérise le degré d'organisation d'un système. Tout système physique a tendance à évoluer vers un état de moindre organisation : on dit que son entropie augmente.
- En régime établi, la température interne de la PàC est fonction de la charge en sortie.
- Les gaz d'entrée de la pile, hydrogène et oxygène, sont considérés purs.

Ainsi, avec ces hypothèses, la tension de sortie délivrée ne dépend plus que des pressions d'alimentation d'hydrogène et d'oxygène, comme le montre la formule ci-dessous.

$$Vc = 1{,}229 - 0{,}085.10^{-3} *(T - K_0) + 4{,}3085.10^{-5}.T.(\ln P_{H2} + 0{,}5\ln P_{O2}) \quad \text{Équation 3.45}$$

Avec Vc : la tension en sortie en Volts

T : la température interne de la pile en Kelvin

K_0 : Température de 298,15 K

P_{H2} : la pression d'entrée de l'hydrogène en atmosphère

P_{O2} : la pression d'entrée d'oxygène en atmosphère

Un premier raffinement permet d'intégrer les débits de sortie de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'eau.

D'après la demi-équation décrivant la réaction électrochimique à la cathode, on déduit le débit d'oxygène :

$$D_{O2} = 8{,}29.10^{-8} . Ic \quad \text{Équation 3.46}$$

Avec D_{O2} : le débit d'oxygène en sortie de pile en kilogrammes par seconde

Ic : le courant de sortie demandé par la charge en Ampères

D'après la demi-équation décrivant la réaction électrochimique à l'anode, on déduit le débit d'hydrogène :

$$D_{H2} = 1{,}05.10^{-8} . Ic \quad \text{Équation 3.47}$$

Avec D_{H2} : le débit d'hydrogène en sortie de pile en kilogrammes par seconde

Ic : le courant de sortie demandé par la charge en Ampères

D'après l'équation électrochimique de la réaction chimique entre l'hydrogène et l'oxygène, on constate qu'une mole d'eau est produite pour deux électrons. Le débit d'eau est donné par la formule :

$$D_{H2O} = 9{,}34.10^{-8} . Ic \qquad \text{Équation 3.48}$$

Avec D_{H2O} : le débit d'eau en sortie de pile en kilogrammes par seconde
Ic : le courant de sortie demandé par la charge en Ampères

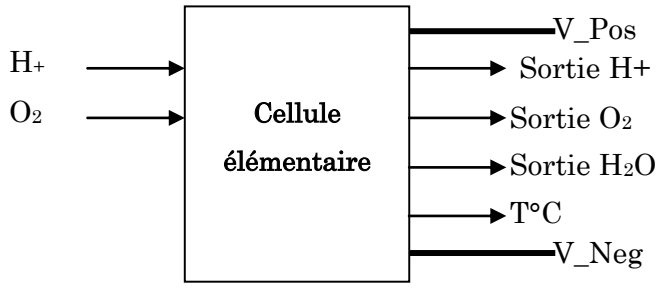


Figure 3.35 : Première amélioration du modèle de la cellule élémentaire proposé en figure 3.34

Une amélioration supplémentaire est effectuée pour introduire la variation interne de la température. La quantité de chaleur produite lors de la réaction électrochimique dépend essentiellement du courant demandé par la charge et est déduite du rendement de la pile. L'énergie qui n'est pas convertie en électricité est dégagée sous forme de chaleur. Cette production de chaleur est donnée par :

$$Q = Ic.(E_{fic} - Vc) \qquad \text{Équation 3.49}$$

Avec Q : quantité de chaleur en Joule
Ic : courant de sortie demandé par la charge en Ampères
E_{fic} : tension obtenue si toute l'énergie était transformée en électricité
Vc: la tension en sortie en Volts

Cependant, la température doit être exprimée en degrés Kelvin, d'où la conversion de l'expression ci-dessus par la formule suivante :

$$\delta T = (-1/ k*S).dQ/dt \qquad \text{Équation 3.50}$$

Avec dQ : variation de la quantité de chaleur en Joule
k : le coefficient de conductivité thermique de la substance
S : la surface de l'élément en mètre carré
δT : la chute de température en degrés Kelvin
dt : la variation temporelle en seconde

La conception d'un stack se fait par la mise en série ou parallèle d'un certain nombre de cellules. Cette partie est la modélisation d'un assemblage de cellule élémentaire.

Dans notre cas, pour modéliser la Pile à Combustible Ballard, l'assemblage doit être une mise en série de N cellules délivrant une tension totale de sortie N*Vc. La tension est obtenue par l'ajout successif des tensions de chacune des cellules.

La pile Ballard est un assemblage de 47 cellules élémentaires.

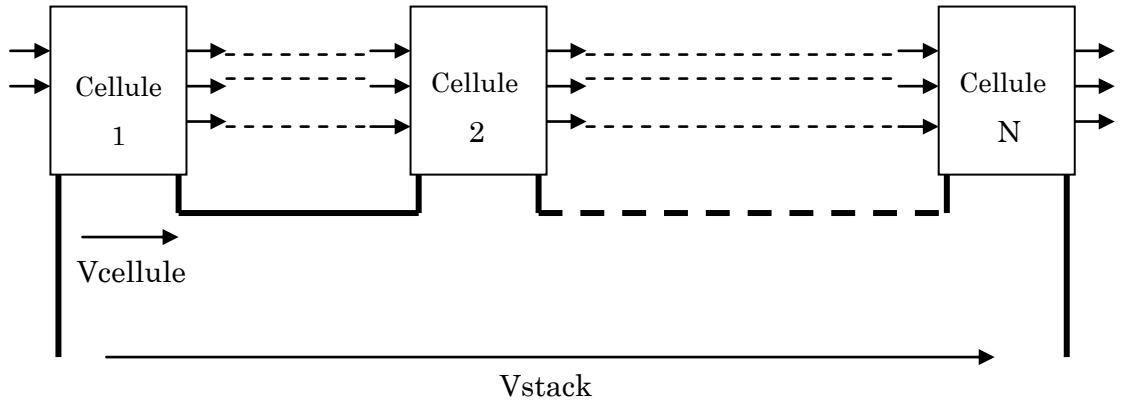


Figure 3.36 : Proposition du modèle stack complet

D'autres assemblages sont envisageables, modifiant les propriétés ou caractéristiques de la pile. Par exemple, la mise en parallèle de cellules ***augmente*** l'intensité du courant de sortie délivré à la charge alors qu'une mise en série ***augmente*** la tension de sortie.

5.2.2. Etude macroscopique

Pour cette approche, nous ne nous sommes pas intéressés aux paramètres dits extérieurs tels que les gaz, la température, etc…, ce type de modélisation étant déjà

traité par de nombreuses équipes. Bautista et Al. [BAU04] ont travaillé sur un modèle de PEMFC prenant en compte le côté hydraulique. Le modèle qu'ils ont proposé prédit les courbes de polarisation et les tableaux d'impédances correspondants pour une petite membrane serrée entre deux plaques bipolaires. Le modèle tient compte du transport de masse de l'eau à travers la membrane et de l'eau produite dans les canaux. Baschuk et Al. [BAS99] ont travaillé sur la modélisation d'une PEMFC à divers degrés d'inondation. Le modèle qu'ils ont développé prend en compte les différents procédés électrochimiques principaux se produisant dans l'électrolyte de la membrane, la couche catalyseur de la cathode, le support d'électrode et les canaux. Usman et Al. [USM06] ont développé un modèle dynamique d'une PEMFC utilisant des dérivées partielles et prenant en compte les éléments de la cellule (Anode, Cathode, Membrane). Miraoui et Al. [MIR08] ont caractérisé une pile à combustible en VHDL-AMS au niveau statique. Leur approche de modélisation permet aux équipes de conception de découper le travail en plusieurs partie (ingénierie en simultané) et de valider chaque partie indépendamment.

De notre côté, nous avons privilégié le côté électronique indépendamment des autres domaines entrant dans le fonctionnement de la pile. Le modèle fait intervenir l'assemblage de cellules élémentaires en connexion avec une charge électronique.

Le modèle dynamique contrairement au modèle statique [MIR08] permet de caractériser le fonctionnement de la pile en régime transitoire, la pile faisant partie d'un système complet comprenant des bouteilles de gaz, ainsi que la charge. La pile est modélisée dans un état de fonctionnement permanent.

5.3. Modélisation dynamique de la pile Nexa 1.2kW

La mesure de l'impédance de la pile à combustible peut donner deux types d'informations : les différentes pertes électrochimiques, et leur évaluation par un graphe de Nyquist.

Pour l'intégration dans un circuit électrique, elle donne des informations indispensables au dimensionnement des convertisseurs et filtres concernant l'impédance d'entrée et la stabilité du système complet. Pour la modélisation, des valeurs d'impédance peuvent aider à l'identification de quelques paramètres de la pile (pertes ohmiques, d'activation, …) qui ne sont pas accessibles lors des mesures stationnaires à courant continu.

Les différentes couches de la pile peuvent être décrites par un schéma équivalent électrique valable pour de petits signaux. Quand il s'agit de couches conductrices, leur comportement est décrit par une résistance. Le modèle décrit en VHDL-AMS est un modèle équivalent électrique extrait des mesures d'impédances expérimentales. Les graphes de Nyquist relevés par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique nous ont permis de définir pour chaque cellule un schéma équivalent reflétant des phénomènes électrochimiques ayant lieu à l'intérieur de la pile.

Le système de purge, propre à la pile Nexa, cyclique et variable suivant la puissance est également pris en compte dans la modélisation. L'inondation des deux dernières cellules remarquée lors des mesures expérimentales est également prise en compte. Les cellules numérotées 1 à 45 sont des cellules ayant des caractéristiques identiques. Les cellules 46 et 47 sont des cellules où l'accumulation de l'eau produite fait chuter la tension de la cellule et permet ainsi la purge. Le système pile à combustible complet est l'ensemble de ces cellules mises en série. La charge est représentée par une résistance. La méthode de la Spectroscopie d'impédance Electrochimique est modélisée par un générateur de signaux qui fournit un signal sinusoïdal d'une amplitude de 20mV, sur une plage de fréquences allant de 8mHz à 12,4kHz. Cette plage est identique à celle utilisée lors de l'expérimentation.

5.3.1. Représentation schématique de la pile Nexa 1.2kW

Pour une meilleure lisibilité, nous avons représenté la pile Nexa sous forme de cellules mises en série. Le stack n'est pas isolé du reste de la pile. Les mesures expérimentales ainsi que le modèle que nous étudions tiennent compte des auxiliaires de la pile (compresseur, humidificateur, carte électronique etc…)

La numérotation des cellules permet de définir l'ordre et faire apparaitre les cellules dites normales de celles où l'accumulation d'eau a une influence sur la tension délivrée.

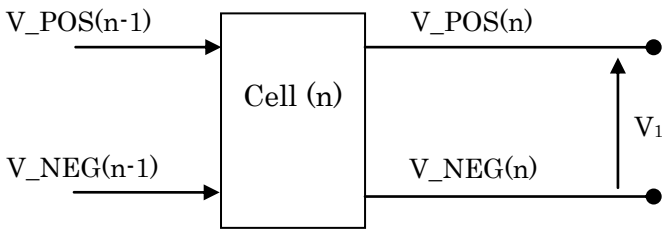


Figure 3.37 : Modèle de la cellule élémentaire proposée et modélisée en AMS

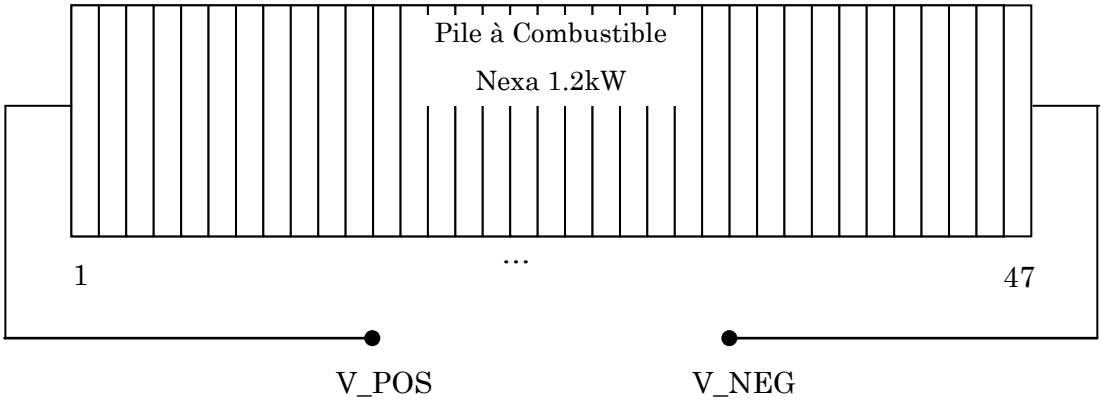


Figure 3.38 : Stack complet 1.2kW Nexa

L'assemblage en série des 47 cellules représente le stack complet. A cela s'ajoute les auxiliaires tel que le compresseur, l'humidificateur, la carte de contrôle, etc… pour former la pile à combustible. Ces différents termes (pile, stack, cellule) sont très importants. En effet les mesures et la modélisation sont réalisées sur une pile qui comprend un stack en plus de ses auxiliaires. Les graphes de Nyquist obtenus prendront donc en compte le stack + les auxiliaires.

5.3.2. Modèle d'une cellule élémentaire (cellule 1 à 45)

Les données du modèle électrique d'une cellule sont extraites des résultats obtenus durant la phase expérimentale.

L'expérimentation a permis de définir les caractéristiques et le comportement de la pile en dynamique et au repos. Les mesures électriques expérimentales effectuées sur la pile ont permis de déterminer la caractéristique tension-courant de la pile Nexa. Les mesures d'impédance nous ont montré les phénomènes électrochimiques ayant lieu à l'intérieur de cette dernière et nous ont amené vers un schéma équivalent représentant au mieux le comportement de la cellule. Les cellules n°1 à n°45 sont des cellules qui ne sont pas affectées par l'excès d'eau. Elles ont un comportement quasi normal et dont la tension nominale varie suivant la puissance demandée. La tension cellule est représentée par un générateur de tension continu VDC (V_1), dont la valeur est variable suivant les équations polynômiales ci-dessous.

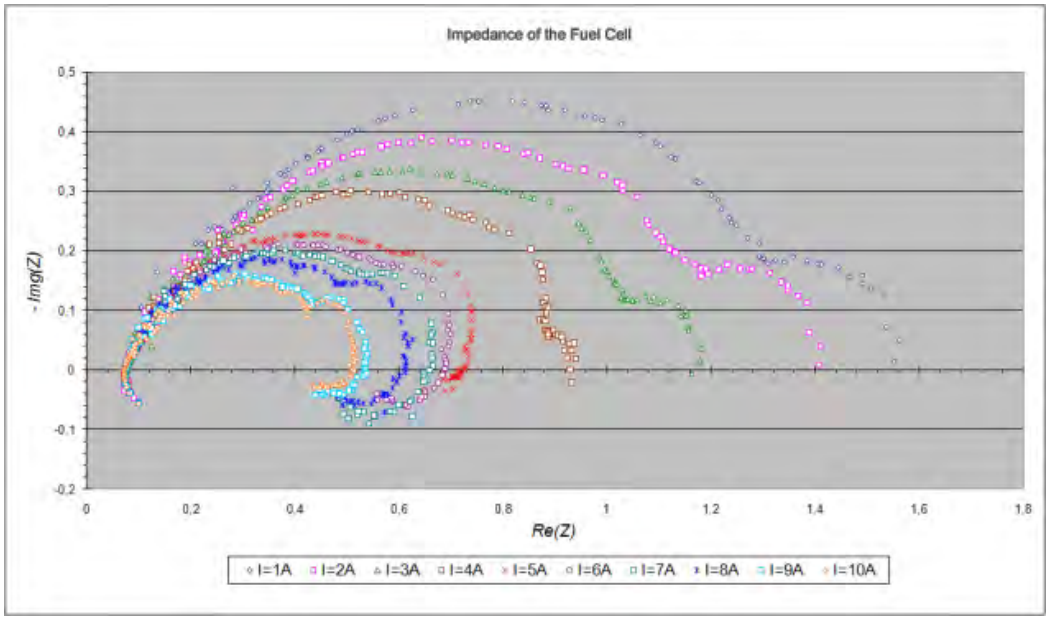


Figure 3.39 : Graphes de Nyquist expérimentaux

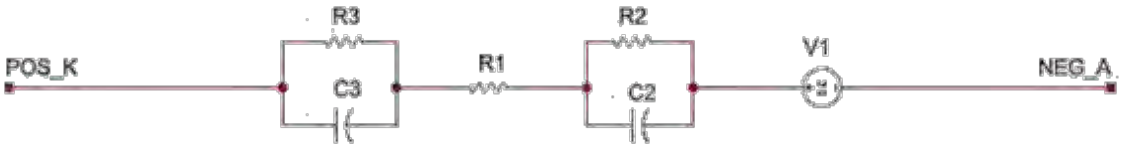


Figure 3.40 : Schéma électrique des cellules 1 à 45 (VHDL-AMS)

Cette tension est une tension nominale et est fonction de la charge. Elle fournit la tension de la cellule qui est comprise entre 0.8V et 1V suivant la puissance demandée.

La figure 3.39 représente les graphes de Nyquist de l'impédance de la pile Nexa obtenus expérimentalement. Les mesures ont été faites sur une plage de courant allant de 1A à 10A et sur une bande de fréquence partant de 8mHz à 12,4kHz. L'allure de ces courbes démontre des phénomènes de perte ohmique, perte d'activation au niveau de l'anode et de la cathode. Les pertes d'activation anodique sont plus importantes que celle cathodique (variables suivant le courant). Les pertes ohmiques sont identiques pour l'ensemble de la plage de courant (0,073Ω).

La résistance R_2 en parallèle à la capacité C_2 représente les pertes d'activation au niveau de l'anode. La résistance R_3 en parallèle à la capacité C_3 représente les pertes d'activation au niveau de la cathode. Les pertes Ohmiques au niveau de la

membrane sont représentées par la résistance R_1 qui est identique pour tout les courants.

Les capacités C_2 et C_3 sont des capacités de double couche, elles sont relatives à la surface de l'électrolyte. La cellule est ainsi représentée par sa tension nominale, ainsi que les phénomènes de pertes au niveau de l'anode, la cathode et la membrane.

La tension cellule est la tension nominale moins les trois pertes citées ci-dessus. Les valeurs des composants électriques sont extraites à partir de mesures expérimentales réalisées sur la pile Nexa par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique et représentées par le graphe de Nyquist en figure 3.39.

Courant (A)	Résistance Rc (Ω)	V_1 (V)	R_1 (Ω)	R_2 (Ω)	R_3 (Ω)	C_2 (F)	C_3 (F)
1	39,75	39,75	0,073	1,227	0,250	0,06501	3,14577
2	19,50	39,00	0,073	1,117	0,210	0,05872	14,97505
3	12,92	38,75	0,073	0,957	0,130	0,05865	20,35113
4	9,45	37,80	0,073	0,807	0,040	0,04972	58,54775
5	7,42	37,19	0,073	0,517	0,136	0,03751	0,97012
6	6,10	36,60	0,073	0,487	0,130	0,03566	1,38054
7	5,14	36,00	0,073	0,447	0,130	0,03221	1,27237
8	4,46	35,65	0,073	0,407	0,130	0,02839	1,08451
9	3,89	35,00	0,073	0,367	0,090	0,02889	1,34582
10	3,43	34,30	0,073	0,357	0,080	0,02628	1,91566

Tableau 3.4 : Valeurs expérimentales des composants R_1, R_2, R_3, C_2, C_3 et V_1 extraites de la figure 3.39

La bande de courant sur laquelle les mesures ont été faites varie de 1A à 10A. La charge électronique en notre possession supportant une puissance de 600 Watts (Agilent N3301A) nous limite à cette valeur de courant.

Une équation polynômiale entrée dans le code VHDL-AMS modifie les valeurs de chaque composant suivant la valeur de la charge Rc et indirectement de la valeur du courant demandé.

Ces équations polynômiales sont obtenues à partir de la commande Polyfit de Matlab® (p = polyfit (x, y, n)). Cette commande trouve les coefficients d'un polynôme p(x) de degré n qui « fit » les données, p (x (i) à y (i)), par la méthode des moindres carrés. Le résultat p est un tableau de vecteurs de longueur n+1 contenant les coefficients polynômes dans un ordre décroissant.

Dans notre cas, le terme x représente les données expérimentales de la charge Rc pour dix courants et y représente les valeurs expérimentales des composants V1, R2, R3, C2 et C3.

Cette technique nous permet de voir l'influence de la charge sur la puissance de la pile et sur le comportement de chaque cellule individuellement.

A partir des résultats expérimentaux, et notamment les valeurs de chaque élément V_1, R_2, R_3, C_2 et C_3, nous avons extrait les équations polynomiales permettant de recalculer ces valeurs théoriquement.

Ces équations nous serviront pour le calcul des valeurs dans notre modèle pour notre plage de courant. La valeur de chaque élément varie suivant la valeur de la résistance de charge Rc.

Pour chaque élément, deux zones de Rc apparaissent (Rc < 8Ω et Rc > 8Ω), cela est dû à la discontinuité des courbes de chaque élément en fonction de Rc. Dans chaque zone, l'équation polynomiale est calculée et recoupe ainsi les valeurs expérimentales.

- <u>Pour Rc > 8 ohms (1A à 4A)</u>

$V_1 = -0{,}00001694906249.Rc^6 + 0{,}001286679010676.Rc^5 - 0{,}030101114762954.Rc^4 + 0{,}228646921362738.Rc^3$

$R_2 = -0{,}000000291940253.Rc^6 + 0{,}000022488206763.Rc^5 - 0{,}000540316366655.Rc^4 + 0{,}004300372144613.Rc^3$

$R_3 = 0{,}000000032632292.Rc^6 - 0{,}000002218862001.Rc^5 + 0{,}000041001951056.Rc^4 - 0{,}000169458690104.Rc^3$

$C_2 = -0{,}00000001729298.Rc^6 + 0{,}000001345182074.Rc^5 - 0{,}000032739987908.Rc^4 + 0{,}000263106583682.Rc^3$

$C_3 = -0{,}000051758127312.Rc^6 + 0{,}003773769767519.Rc^5 - 0{,}082111995576409.Rc^4 + 0{,}552007592898537.Rc^3$

- **Pour Rc < 8 ohms (5A à 10A)**

$V_1 = -0{,}011968720815261.Rc^6 + 0{,}311337013132124.Rc^5 - 3{,}21021564217159.Rc^4 + 16{,}645650556015.Rc^3 - 45{,}32215176555.Rc^2 + 61{,}7535204147669.Rc$

$R_2 = -0{,}00086733514535.Rc^6 + 0{,}023476407521358.Rc^5 - 0{,}250677860168841.Rc^4 + 1{,}31983191271413.Rc^3 - 3{,}43298156298451.Rc^2 + 3{,}62960948237375.Rc$

$R_3 = -0{,}002335675550337.Rc^6 + 0{,}061294574804674.Rc^5 - 0{,}631079466642485.Rc^4 + 3{,}18427860401586.Rc^3 - 7{,}87077400662304.Rc^2 + 7{,}64861008905437.Rc$

$C_2 = 0{,}000314478628454.Rc^6 - 0{,}008265288403961.Rc^5 + 0{,}08526989332006.Rc^4 - 0{,}431424088961396.Rc^3 + 1{,}06945432908184.Rc^2 - 1{,}03121303080299.Rc$

$C_3 = 0{,}00544838639153 3.Rc^6 - 0{,}12632454070509.Rc^5 + 1{,}08524505580626.Rc^4 - 4{,}11751361284664.Rc^3 + 5{,}95268764027962.Rc^2 - 0{,}312247068026684.Rc$

Courant (A)	Résistance Rc (Ω)	V_1 (V)	R_1 (Ω)	R_2 (Ω)	R_3 (Ω)	C_2 (F)	C_3 (F)
1	39,75	39,749998	0,073	1,227	0,250	0,06502	3,146
2	19,50	39,000000	0,073	1,117	0,210	0,059	14,975
3	12,92	38,750000	0,073	0,957	0,130	0,059	20,351
4	9,45	37,800000	0,073	0,807	0,040	0,050	58,548
5	7,42	37,190000	0,073	0,517	0,136	0,038	0,970
6	6,10	36,600000	0,073	0,487	0,130	0,036	1,381
7	5,14	36,000000	0,073	0,447	0,130	0,032	1,272
8	4,46	35,650000	0,073	0,407	0,130	0,028	1,085
9	3,89	35,000000	0,073	0,367	0,090	0,029	1,346
10	3,43	34,300000	0,073	0,357	0,080	0,026	1,916

Tableau 3.5 : Valeurs de modélisation des composants R_1, R_2, R_3, C_2, C_3 et V_1 calculées à partir des équations ci-dessus

		Pourcentage d'erreur entre modélisation et expérimental (%)					
Courant (A)	Résistance Rc (Ω)	V_1 (V)	R_1 (Ω)	R_2 (Ω)	R_3 (Ω)	C_2 (F)	C_3 (F)
1	39,75	0	0	0	0	0,021	0,007
2	19,50	0	0	0	0	0,474	0
3	12,92	0	0	0	0	0,591	0
4	9,45	0	0	0	0	0,560	0
5	7,42	0	0	0	0	1,315	0,012
6	6,10	0	0	0	0	0,948	0,033
7	5,14	0	0	0	0	0,650	0,028
8	4,46	0	0	0	0	1,359	0,045
9	3,89	0	0	0	0	0,373	0,013
10	0,00	0	0	0	0	1,082	0,017

Tableau 3.6 : Erreur en pourcent entre les valeurs des composants l'expérimental et la simulation

Le tableau 2.5 montre les résultats de R_2, R_3, C_2, C_3 et V_1 calculés à partir des équations polynomiales. Le tableau 3.6 montre l'erreur en pourcent entre les valeurs expérimentales et celles calculées. L'erreur la plus grande est inférieure à 1.5%, ce qui nous donne une bonne corrélation et similitude entre la théorie et la pratique.

Le code VHDL-AMS d'une telle cellule est fournit ci-dessous. Le langage décrit le modèle électrique de la cellule figure 3.40.

```
library edulib;
library ieee;
use ieee.electrical_systems.all;
use ieee.fluidic_systems.all;
use ieee.mechanical_systems.all;
use ieee.radiant_systems.all;
use ieee.std_logic_1164.all;
use ieee.thermal_systems.all;
use work.all;

entity CELLULEN is
  port( terminal NEG_A :  ELECTRICAL;
        terminal POS_K :  ELECTRICAL );
end entity CELLULEN;

architecture arch_CELLULEN of CELLULEN is
  terminal \$1N7\: ELECTRICAL;
  terminal \$1N9\: ELECTRICAL;
  terminal \$1N11\: ELECTRICAL;
```

```
    begin

        R3 : entity EDULIB.RESISTOR(IDEAL)
generic map ( RES => {VALIF(RC>8.0,{(0.000001597874123*RC*RC*RC)-
(0.000124962284571*RC*RC)+(0.003034233335263*RC)-(0.017518575345807)},{(-
0.000362151533406*RC*RC*RC*RC*RC)+(0.009414505354131*RC*RC*RC*RC)-
(0.096190472003511*RC*RC*RC)+(0.482555971173741*RC*RC)-
(1.187638648736846*RC)+(1.149815267737408)})} )
port map ( P1 => POS_K, P2 => \$1N7\ );

        R2 : entity EDULIB.RESISTOR(IDEAL)
generic map ( RES => {VALIF(RC>8.0,{(0.000000987929544*RC*RC*RC)-
(0.000082883762632*RC*RC)+(0.002283660116801*RC)+(0.004314985935028)},{(
0.000075475718934*RC*RC*RC*RC)-
(0.001614090259277*RC*RC*RC)+(0.012513836572457*RC*RC)-
(0.040549423534645*RC)+(0.054719753607209)})} )
port map ( P1 => \$1N9\,P2 => \$1N11\ );

        C3 : entity EDULIB.CAPACITOR(IDEAL)
generic map ( CAP => {VALIF(RC>8.0,{(0.004782262918525*RC*RC*RC) +
(0.092931103468158*RC*RC)-(6.432110445370492*RC)+(59.3606671477449)},{(-
0.153494566348301*RC*RC*RC*RC*RC)+(3.785522113128438*RC*RC*RC*RC)-
(36.60495707725541*RC*RC*RC)+(173.831579313096*RC*RC)-
(405.74608705981706*RC) + (374.14748508455034)})} )
port map ( P1 => POS_K, P2 => \$1N7\ );

        C2 : entity EDULIB.CAPACITOR(IDEAL)
          generic map ( CAP => {VALIF(RC>8.0,{(0.000072348063276*RC*RC*RC)-
(0.002538292801281*RC*RC)+(0.026216771620695*RC)-(0.05400956044906)},{(-
0.000954552760154*RC*RC*RC*RC*RC)+(0.020878625999222*RC*RC*RC*RC)-
(0.16895918193496*RC*RC)+(0.631329506282525*RC)-(0.828238847245709)})} )
          port map ( P1 => \$1N9\,
                     P2 => \$1N11\ );

        VCELL : entity EDULIB.V_CONSTANT(IDEAL)
          generic map ( LEVEL => 1.0 )
          port map ( POS => \$1N11\,
                     NEG => NEG_A );

        R1 : entity EDULIB.RESISTOR(IDEAL)
          generic map ( RES => 0.001507447 )
          port map ( P1 => \$1N7\,
                     P2 => \$1N9\ );

    end architecture arch_CELLULEN;
```

Figure 3.41 : Code source VHDL-AMS des cellules 1 à 45

5.3.3. Modèle des deux dernières cellules (cellule 46 et 47)

Le modèle électrique des deux dernières cellules 46 et 47 est identique à celui des cellules 1 à 45 au niveau des paramètres R_1, R_2, R_3, C_2 et C_3. Seule la tension de cellule V_1 diffère.

En effet, au niveau des deux dernières cellules, l'accumulation d'humidité amène une purge automatique intervenant périodiquement, et cela en fonction de la puissance demandée à la pile

Plus la puissance demandée est grande, plus le temps de purge diminue. Elle permet d'évacuer l'humidité excédentaire, à travers les gaz H_2 et O_2, s'accumulant au niveau des membranes.

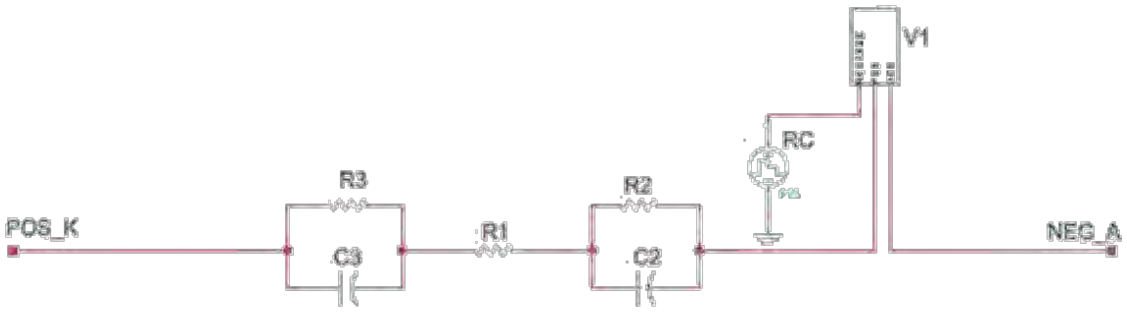


Figure 3.42 : Schéma électrique des cellules 46 et 47 (VHDL-AMS)

Le système de purge sur les piles à combustible permet d'évacuer l'excédent d'eau produite par cette dernière pour éviter une inondation des cellules et ainsi détériorer de façon irréversible la pile. En effet, l'engorgement en eau des électrodes ou des canaux de distribution est généralement obtenu en fin de pile où la quantité d'humidité disponible est importante. Côté cathode, l'eau produite par la pile dans la zone active doit être rapidement évacuée vers les canaux d'alimentation.

Sinon, en s'accumulant dans l'électrode, on constate un gonflement et ceci gêne la conductivité et donc la circulation du courant, ce qui rend la pile moins efficace. Cette accumulation d'humidité gêne également la diffusion des gaz vers les sites catalytiques et limite la réaction de réduction de l'oxygène en eau. Le composant V_1 codée en VHDL-AMS fournit la tension cellule et prend en compte ce paramètre purge. La figure 3.43 représente la mesure de purge effectuée et mesurée expérimentalement. En effet le modèle électrique développé prend en compte ce paramètre temps.

Courant de mesure (A)	Puissance (W)	Temps de purge
1	77	5 min
2	115	4 min 40
3	152	4 min
4	186	3 min 20
5	227	3 min
6	264	2 min 42
7	300	2 min 18
8	338	2 min 06
9	372	1 min 50
10	410	1 min 40

Tableau 3.7 : Temps de purge en fonction de la puissance demandée (expérimentale)

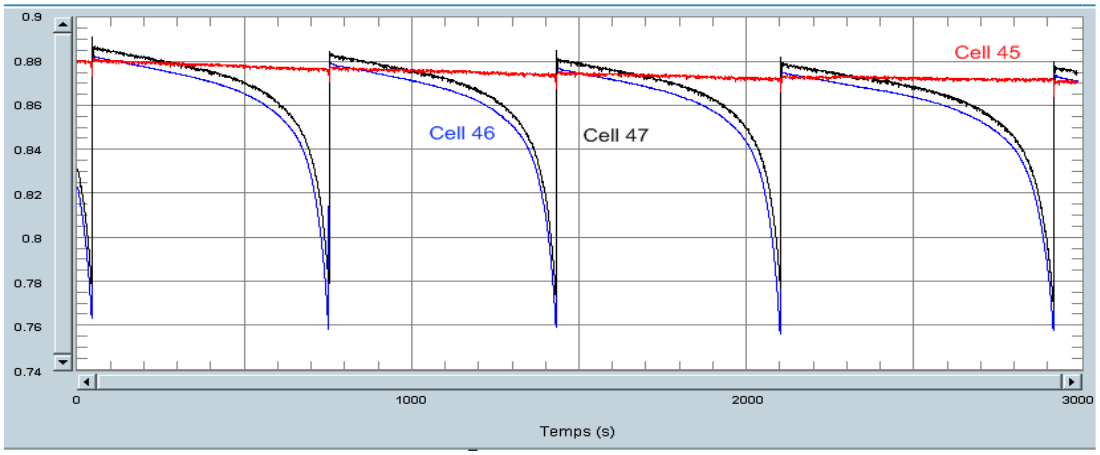


Figure 3.43 : résultats expérimentaux de la purge

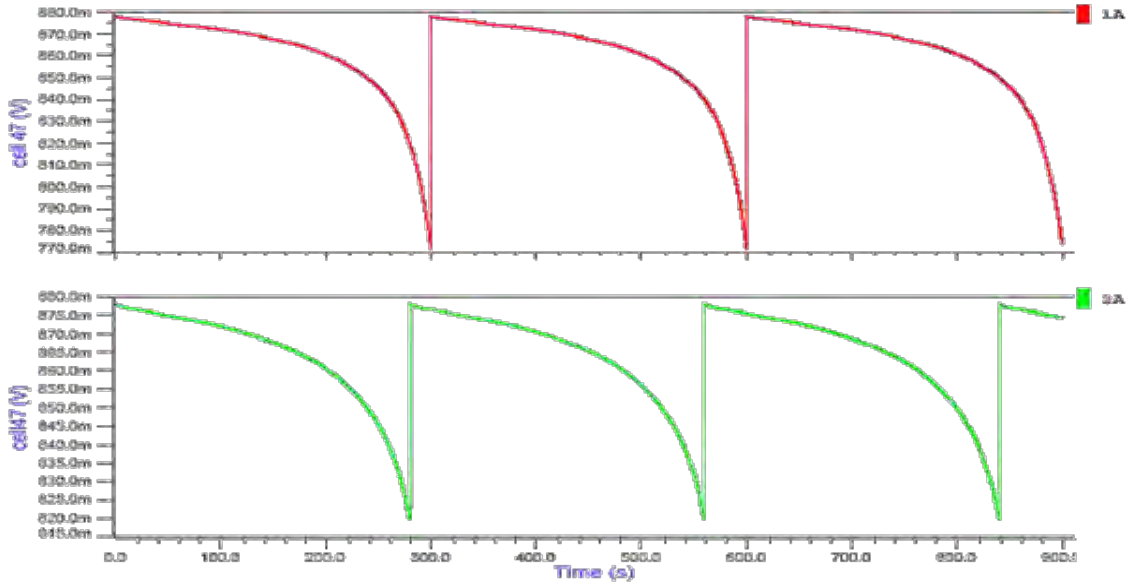


Figure 3.44 : résultats de modélisation de la purge

Nous pouvons également observer la concordance des temps et cycle de purge. Le lecteur pourra comparer ces résultats avec ceux du tableau 2.7 qui reprend les temps de purge en fonction de la puissance demandée à la pile à combustible.

Pour chaque courant, un nouveau temps de purge est recalculé et redéfini par un programme. Les courbes représentées sont les tensions cellules. Elles diminuent en fonction du temps suivant l'inondation que la cellule subit. Arrivée à un seuil de détection prédéfinie par le programme, le système de purge se met en route pour évacuer l'excédent d'eau et ainsi retrouver des performances adéquates au niveau de la cellule. Le cycle se répète tant que la pile est en fonctionnement. Le code VHDL-AMS des cellules 46 et 47 est quasi identique à celui des cellules 1 à 45. La seule différence réside dans l'équation de l'élément V_{DC} qui fournit la tension cellule. En effet, cet élément prend en compte la purge pour ces deux cellules.

5.3.4. Modèle de la pile complète

Le modèle électrique équivalent de la pile complète est la mise en série de l'ensemble des cellules 1 à 45 et des deux dernières où la gestion de la purge est prise en compte. L'ensemble du stack est relié à une charge représentée par une résistance qui varie. La méthode de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique est représentée par un générateur de fonction qui fournit un signal sinusoïdal balayant la plage de fréquence (8mHz à 12.4kHz) à une amplitude de 20mV.
L'inductance des câbles est prise en compte pour une meilleure représentation du système.

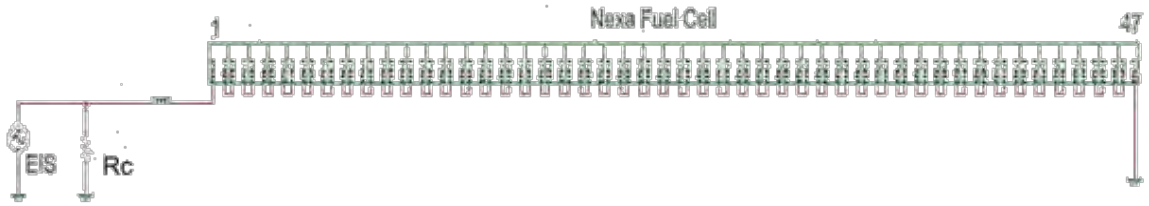


Figure 3.45 : Schéma électrique de la pile complète (VHDL-AMS)

5.3.4.1. Résultats en DC

Une simulation en mode DC du modèle VHDL-AMS développée a été faite. Elle nous a permis de voir le comportement de la pile à différentes variations de palier de courant. Le mode DC est une variation temporelle de la charge pour obtenir une caractéristique tension/courant sans intervention de fréquence. La figure 3.46

montre la corrélation entre les mesures pratiques et ceux résultant du modèle. Nous pouvons remarquer la concordance des résultats et cela aux divers paliers de courant. Le modèle répond assez bien au changement de puissance. Aucune constante de temps ou temps de montée n'est observée lors des changements. Chaque courant est maintenu sur une durée d'une minute. Nous pouvons remarquer l'apparition de la purge et l'influence des deux dernières cellules sur la tension totale de la pile et ce au niveau des courants 6A et 3A correspondant chacun à l'intervalle 240-300s et 440-600s. Cette influence apparait sur l'allure de la courbe de tension qui devient décroissante.

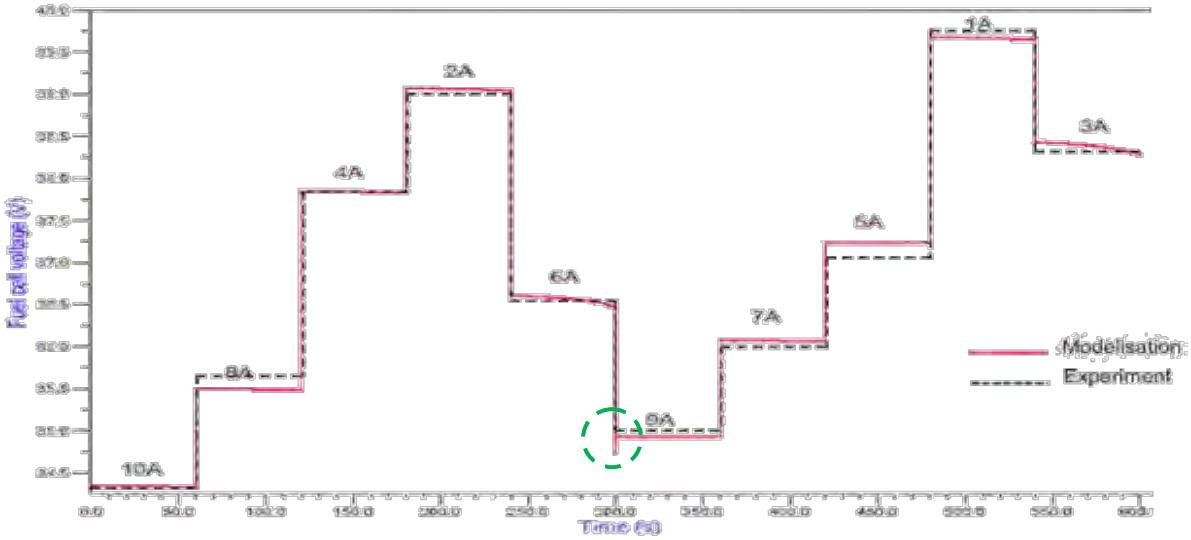


Figure 3.46 : résultats DC pile Nexa (profil de courant)

L'apparition de la purge fait également apparaître un «pic» (entouré en vert). Ce «pic» est dû à l'évacuation de l'eau qui est faite et à la remontée des tensions cellules 46 et 47 qui se répercute sur la tension totale de la pile.

5.3.4.2. Résultats en AC

Les résultats en mode AC par la méthode de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique nous a permis d'obtenir les graphes de Nyquist du stack complet sur la plage de courant définie précédemment.

Les pertes d'activation (c'est-à-dire la résistance de polarisation) sont extrêmement élevées, car une température de 36°C est une température relativement faible pour le fonctionnement des piles à combustible de type PEM.

La résistance de polarisation est la somme des pertes d'activation au niveau de l'anode et des pertes d'activation au niveau de la cathode. Cette résistance augmente

avec le nombre de cellule. Elle est égale à la somme de chaque résistance de polarisation de l'ensemble des cellules. La résistance ohmique ne varie pas, elle est identique pour l'ensemble des 10 courants.

La résistance de polarisation diminue avec l'augmentation du courant. Elle est de 1,477 Ohms à un courant de 1A et de 0,425 Ohms à un courant de 10A.

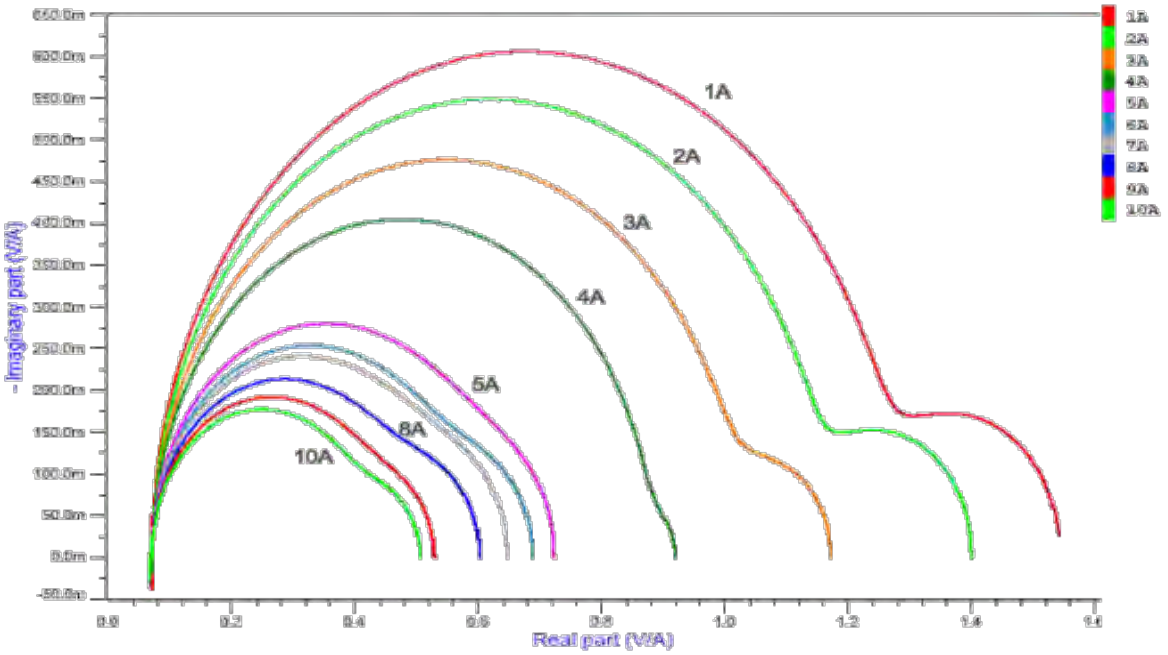


Figure 3.47 : résultats AC pile Nexa

L'inductance des câbles apparaît aux hautes fréquences. Elle est représentée dans le schéma global du système (figure 3.45) par une inductance de 0.5µH.

5.3.5. Code source du modèle complet

Le code source ci-dessous est le testbench du modèle complet de la pile à combustible. Il est la mise en série de l'ensemble des cellules présentées ci-dessus (cellules 1 à 45 et cellules 46 et 47). Le générateur de fonction représente la méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique, l'inductance L1 représente l'inductance des différents câbles de mesures et la résistance R_charge simule la charge électronique Agilent. Elle est variée de façon à avoir les mêmes conditions de mesures que pour l'expérimentale.

```
    * Models for Eldo<->VHDL-AMS data conversion
    .model a2d_eldo a2d mode=std_logic
    .model d2a_eldo d2a mode=std_logic
    .defhook a2d_eldo
    .defhook d2a_eldo

    * Definition du projet CELLULEN
    .SUBCKT CELLULEN NEG_A POS_K
    YR3 RESISTOR(IDEAL) GENERIC:
    + RES={VALIF(RC>8.0,{(0.000001597874123*RC^3)-
(0.000124962284571*RC^2)+(0.003034233335263*RC)-(0.017518575345807)},{(-
0.000362151533406*RC^5)+(0.009414505354131*RC^4)-
(0.096190472003511*RC^3)+(0.482555971173741*RC^2)-
(1.187638648736846*RC)+(1.149815267737408)})} PORT: POS_K N1N7

    YR2 RESISTOR(IDEAL) GENERIC:
    + RES={VALIF(RC>8.0,{(0.000000987929544*RC^3)-
(0.000082883762632*RC^2)+(0.002283660116801*RC)+(0.004314985935028)},{(0.
000075475718934*RC^4)-
(0.001614090259277*RC^3)+(0.012513836572457*RC^2)-
(0.040549423534645*RC)+(0.054719753607209)})} PORT: N1N9 N1N11

    YC3 CAPACITOR(IDEAL) GENERIC:
    + CAP={VALIF(RC>8.0,{(0.004782262918525*RC^3)+
(0.092931103468158*RC^2)-(6.432110445370492*RC)+(59.3606671477449)},{(-
0.153494566348301*RC^5)+(3.785522113128438*RC^4)-
(36.60495707725541*RC^3)+(173.831579313096*RC^2)-
(405.74608705981706*RC)+(374.14748508455034)})} PORT: POS_K N1N7

    YC2 CAPACITOR(IDEAL) GENERIC:
    + CAP={VALIF(RC>8.0,{(0.000072348063276*RC^3)-
(0.002538292801281*RC^2)+(0.026216771620695*RC)-(0.05400956044906)},{(-
0.000954552760154*RC^4)+(0.020878625999222*RC^3)-
(0.16895918193496*RC^2)+(0.631329506282525*RC)-(0.828238847245709)})}
PORT: N1N9 N1N11

    YVCELL V_CONSTANT(IDEAL) GENERIC:
    + LEVEL={VALIF(RC>15.0,((0.004587914746*RC*RC)-(0.27849040604*RC) +
(45.581006003953675))/47,((-0.000024076613701*RC^10)
+(0.001109254999698*RC^9)-(0.020770233751745*RC^8)
+(0.201604134351991*RC^7)-(1.04995541061476*RC^6)+
(2.518375775279482*RC^5)-(9.673964697626154*RC^3)+
(43.49234184627417*RC))/47)} PORT: N1N11 NEG_A

    YR1 RESISTOR(IDEAL) GENERIC: RES=YR1.RES PORT: N1N7 N1N9
    * CROSS-REFERENCE 1
    * GND = 0
    .ENDS
```

```
*  Definition du projet CELLULE_46
.SUBCKT CELLULE_46 NEG_A POS_K

YR1 RESISTOR(IDEAL) GENERIC: RES=YR1.RES PORT: N1N3 N1N1
YVCELL VDC_46(IDEAL) PORT: N1N2 NEG_A N1N16
V_PWLRC N1N16 0 AC 0 PWL ( 0 40.2 1000 40.2 )

YR2 RESISTOR(IDEAL) GENERIC:
+ RES={VALIF(RC>8.0,{(0.000000987929544*RC^3)-
(0.000082883762632*RC^2)+(0.002283660116801*RC)+(0.004314985935028)},{(0.
000075475718934*RC^4)-
(0.001614090259277*RC^3)+(0.012513836572457*RC^2)-
(0.040549423534645*RC)+(0.054719753607209)})} PORT: N1N1 N1N2

YR3 RESISTOR(IDEAL) GENERIC:
+ RES={VALIF(RC>8.0,{(0.000001597874123*RC^3)-
(0.000124962284571*RC^2)+(0.003034233335263*RC)-(0.017518575345807)},{(-
0.000362151533406*RC^5)+(0.009414505354131*RC*^4)-
(0.096190472003511*RC^3)+(0.482555971173741*RC^2)-
(1.187638648736846*RC)+(1.149815267737408)})} PORT: POS_K N1N3

YC2 CAPACITOR(IDEAL) GENERIC:
+ CAP={VALIF(RC>8.0,{(0.000072348063276*RC^3)-
(0.002538292801281*RC^2)+(0.026216771620695*RC)-(0.05400956044906)},{(-
0.000954552760154*RC^4)+(0.020878625999222*RC^3)-
(0.16895918193496*RC^2)+(0.631329506282525*RC)-(0.828238847245709)})}
PORT: N1N1 N1N2

YC3 CAPACITOR(IDEAL) GENERIC:
+ CAP={VALIF(RC>8.0,{(0.004782262918525*RC^3)+
(0.092931103468158*RC^2)-(6.432110445370492*RC)+(59.3606671477449)},
{(-0.153494566348301*RC^5)+(3.785522113128438*RC^4)-
(36.60495707725541*RC^3)+(173.831579313096*RC^2)-
(405.74608705981706*RC)+(374.14748508455034)})} PORT: POS_K N1N3
* CROSS-REFERENCE 1
* GND = 0
.ENDS


*  Definition du projet CELLULE_47
.SUBCKT CELLULE_47 NEG_A POS_K

YR3 RESISTOR(IDEAL) GENERIC:
+ RES={VALIF(RC>8.0,{(0.000001597874123*RC^3)-
(0.000124962284571*RC^2)+(0.003034233335263*RC)-(0.017518575345807)},{(-
0.000362151533406*RC^5)+(0.009414505354131*RC^4)-
(0.096190472003511*RC^3)+(0.482555971173741*RC^2)-
(1.187638648736846*RC)+(1.149815267737408)})} PORT: POS_K N1N14
```

```
    YC2 CAPACITOR(IDEAL) GENERIC:
    + CAP={VALIF(RC>8.0,{(0.000072348063276*RC^3)-
(0.002538292801281*RC^2)+(0.026216771620695*RC)-(0.05400956044906)},{(-
0.000954552760154*RC^4)+(0.020878625999222*RC^3)-
(0.16895918193496*RC^2)+(0.631329506282525*RC)-(0.828238847245709)})}
PORT: N1N13 N1N21

    YC3 CAPACITOR(IDEAL) GENERIC:
    + CAP={VALIF(RC>8.0,{(0.004782262918525*RC^3)+
(0.092931103468158*RC^2)-(6.432110445370492*RC)+(59.3606671477449)},
{(-0.153494566348301*RC^5)+(3.785522113128438*RC^4)-
(36.60495707725541*RC^3)+(173.831579313096*RC^2)-
(405.74608705981706*RC)+(374.14748508455034)})} PORT: POS_K N1N14

    YR1 RESISTOR(IDEAL) GENERIC: RES=YR1.RES PORT: N1N14 N1N13

    YR2 RESISTOR(IDEAL) GENERIC:
    + RES={VALIF(RC>8.0,{(0.000000987929544*RC^3)-
(0.000082883762632*RC^2)+(0.002283660116801*RC)+(0.004314985935028)},{(0.
000075475718934*RC^4)-
(0.001614090259277*RC^3)+(0.012513836572457*RC^2)-
(0.040549423534645*RC)+(0.054719753607209)})} PORT: N1N13 N1N21

    V_PWLRC N1N25 0 AC 0 PWL ( 0 40.2 1000 40.2 )
    YVCELL VDC_47(IDEAL) PORT: N1N21 NEG_A N1N25
    * CROSS-REFERENCE 1
    * GND = 0
    .ENDS

    X36 N1N67 N1N66 CELLULEN
    + YR1.RES=X36.YR1.RES
    X45 N1N113 N1N56 CELLULEN
    + YR1.RES=X45.YR1.RES

    YL_CABLE INDUCTOR(IDEAL) GENERIC: IND="0.5E-6" PORT: V_POS
N1N104

    X35 N1N66 N1N69 CELLULEN
    + YR1.RES=X35.YR1.RES
    X46 N1N116 N1N113 CELLULE_46
    + YR1.RES=X46.YR1.RES
    X47 0 N1N116 CELLULE_47
    + YR1.RES=X47.YR1.RES
    X34 N1N69 N1N68 CELLULEN
    + YR1.RES=X34.YR1.RES
    X33 N1N68 N1N71 CELLULEN
    + YR1.RES=X33.YR1.RES
```

```
R3 V_POS 0 TABLE(TIME)=(0 {1.0*RC})(60 {1.0*RC})(60 {1.2828*RC})(120
+ {1.2828*RC})(120 {2.6968*RC})(180 {2.6968*RC})(180 {5.6705*RC})(240
+ {5.6705*RC})(240 {1.7493*RC})(300 {1.7493*RC})(300 {1.1283*RC})(360
+ {1.1283*RC})(360 {1.4839*RC})(420 {1.4839*RC})(420 {2.1283*RC})(480
+ {2.1283*RC})(480 {11.7201*RC})(540 {11.7201*RC})(540 {3.6793*RC})(600
+ {3.67932*RC})

X32 N1N71 N1N70 CELLULEN
+ YR1.RES=X32.YR1.RES
X31 N1N70 N1N73 CELLULEN
+ YR1.RES=X31.YR1.RES
X30 N1N73 N1N72 CELLULEN
+ YR1.RES=X30.YR1.RES
X29 N1N72 N1N75 CELLULEN
+ YR1.RES=X29.YR1.RES
X28 N1N75 N1N74 CELLULEN
+ YR1.RES=X28.YR1.RES
X27 N1N74 N1N77 CELLULEN
+ YR1.RES=X27.YR1.RES
X37 N1N64 N1N67 CELLULEN
+ YR1.RES=X37.YR1.RES
X26 N1N77 N1N76 CELLULEN
+ YR1.RES=X26.YR1.RES
X25 N1N76 N1N79 CELLULEN
+ YR1.RES=X25.YR1.RES
X24 N1N79 N1N78 CELLULEN
+ YR1.RES=X24.YR1.RES
X23 N1N78 N1N81 CELLULEN
+ YR1.RES=X23.YR1.RES
X22 N1N81 N1N80 CELLULEN
+ YR1.RES=X22.YR1.RES
X21 N1N80 N1N83 CELLULEN
+ YR1.RES=X21.YR1.RES
X20 N1N83 N1N82 CELLULEN
+ YR1.RES=X20.YR1.RES
X19 N1N82 N1N85 CELLULEN
+ YR1.RES=X19.YR1.RES
X18 N1N85 N1N84 CELLULEN
+ YR1.RES=X18.YR1.RES
X17 N1N84 N1N87 CELLULEN
+ YR1.RES=X17.YR1.RES
X38 N1N65 N1N64 CELLULEN
+ YR1.RES=X38.YR1.RES
X16 N1N87 N1N86 CELLULEN
+ YR1.RES=X16.YR1.RES
X15 N1N86 N1N89 CELLULEN
+ YR1.RES=X15.YR1.RES
X14 N1N89 N1N88 CELLULEN
+ YR1.RES=X14.YR1.RES
```

Définition de la charge électronique

Asemblage des différents élements constituants la pile

```
X13 N1N88 N1N91 CELLULEN
+ YR1.RES=X13.YR1.RES
X12 N1N91 N1N90 CELLULEN
+ YR1.RES=X12.YR1.RES
X11 N1N90 N1N93 CELLULEN
+ YR1.RES=X11.YR1.RES
X10 N1N93 N1N92 CELLULEN
+ YR1.RES=X10.YR1.RES
X9 N1N92 N1N95 CELLULEN
+ YR1.RES=X9.YR1.RES
X8 N1N95 N1N94 CELLULEN
+ YR1.RES=X8.YR1.RES
X7 N1N94 N1N97 CELLULEN
+ YR1.RES=X7.YR1.RES
X39 N1N62 N1N65 CELLULEN
+ YR1.RES=X39.YR1.RES
X6 N1N97 N1N96 CELLULEN
+ YR1.RES=X6.YR1.RES
X5 N1N96 N1N99 CELLULEN
+ YR1.RES=X5.YR1.RES
X4 N1N99 N1N98 CELLULEN
+ YR1.RES=X4.YR1.RES
X3 N1N98 N1N101 CELLULEN
+ YR1.RES=X3.YR1.RES
X2 N1N101 N1N100 CELLULEN
+ YR1.RES=X2.YR1.RES
X1 N1N100 N1N104 CELLULEN
+ YR1.RES=X1.YR1.RES
X40 N1N63 N1N62 CELLULEN
+ YR1.RES=X40.YR1.RES
X41 N1N60 N1N63 CELLULEN
+ YR1.RES=X41.YR1.RES
X42 N1N61 N1N60 CELLULEN
+ YR1.RES=X42.YR1.RES
X43 N1N58 N1N61 CELLULEN
+ YR1.RES=X43.YR1.RES
X44 N1N56 N1N58 CELLULEN
+ YR1.RES=X44.YR1.RES

.GLOBAL ELECTRICAL_REF
.model VDC_47(IDEAL) macro lang=vhdlams LIB=WORK
.model V_CONSTANT(IDEAL) macro lang=vhdlams LIB=EDULIB
.model RESISTOR(IDEAL) macro lang=vhdlams LIB=EDULIB
.model VDC_46(IDEAL) macro lang=vhdlams LIB=WORK
.model CAPACITOR(IDEAL) macro lang=vhdlams LIB=EDULIB
.model INDUCTOR(IDEAL) macro lang=vhdlams LIB=EDULIB
.END
```

Asemblage des différents élements constituants la pile

Figure 3.48 : Testbench de l'élément pile à combustible complète

6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rappelé les différentes approches de modélisation d'une pile à combustible. Nous avons établi un modèle d'impédance basé sur des éléments discrets tels que des résistances et des capacités. Le modèle ainsi que les équations polynomiales des éléments le constituant sont directement issus des résultats expérimentaux. Les résultats obtenus en mode DC et AC concordent avec ceux obtenus expérimentalement.

Le modèle prend en compte le système de purge. Le profil de courant choisi en mode DC montre la bonne réaction du système au changement des différents paliers de courant. Les résultats en mode AC font ressortir au travers des graphes de Nyquist les différents phénomènes se produisant à l'intérieur de la pile.

Le modèle proposé permet de connaitre le fonctionnement dynamique de la pile Nexa 1.2kW en charge au niveau électrique. Les résultats AC montrent une résistance de polarisation qui diminue avec l'augmentation du courant. Elle est de 1,477 Ohms à un courant de 1A et de 0,425 Ohms à un courant de 10A. Les résultats en DC montrent un modèle qui répond bien au changement de puissance. Aucune constante de temps ou temps de montée n'est observée lors des changements.

Le modèle complet permet de travailler et prédire le fonctionnement de la pile Nexa.

CHAPITRE IV

ETUDE EXPERIMENTALE

1. Introduction

Nous avons présenté dans le chapitre précédent, un modèle dynamique de la pile à combustible PEM en charge. Dans le présent chapitre, des mesures expérimentales seront faites. Pour cela, nous avons mis en place dans notre laboratoire un banc de tests qui permet de réaliser des mesures sur la pile à combustible. Tout d'abord, nous commencerons par une description générale de ce banc de tests et des différentes cartes d'instrumentation réalisées permettant de mener à bien les mesures effectuées. Puis nous discuterons et analyserons les résultats des mesures faites à vide et en charge.

Les discussions permettront de faire ressortir la corrélation d'une part entre la mesure de résistance de chacune des cellules et l'humidité et d'autre part entre l'impédance complexe de la pile et le taux d'humidité présent en sortie. Ceci nous amènera à une étude de l'influence de l'humidité sur le comportement de la pile à combustible.

2. Dispositif de mesure

Cette partie fera état des différents dispositifs de mesure mis en œuvre pour les relevés d'impédance, de résistance et d'humidité sur notre pile à combustible. Le principal banc de mesure est mis en œuvre autour de la pile à combustible Nexa de 1200 Watts et d'une charge électronique Agilent de 600W. A cela, vient s'ajouter une carte de mesure des tensions et résistances individuelles de chaque cellule, ainsi qu'un capteur d'humidité pour la partie gestion d'eau et la corrélation humidité-impédance et humidité-résistance.

2.1. Banc de mesure SIE

Le banc de mesure de l'impédance d'une pile à combustible en charge mis en œuvre est un banc de mesure développé autour d'une Pile à combustible. Il est constitué d'une charge électronique N3301A pouvant absorber une puissance de 600W. Un générateur de fonction permet de fournir le signal injecté à la pile en utilisant la méthode de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique. La charge électronique envoie ce signal et récupère la réponse en tension provenant de la pile sur la bande de fréquence définie par l'utilisateur.

Les mesures qui sont faites sont des mesures sur une pile à combustible complète comprenant le cœur de pile le stack, les auxiliaires (compresseur, etc…) ainsi que la carte électronique de contrôle.

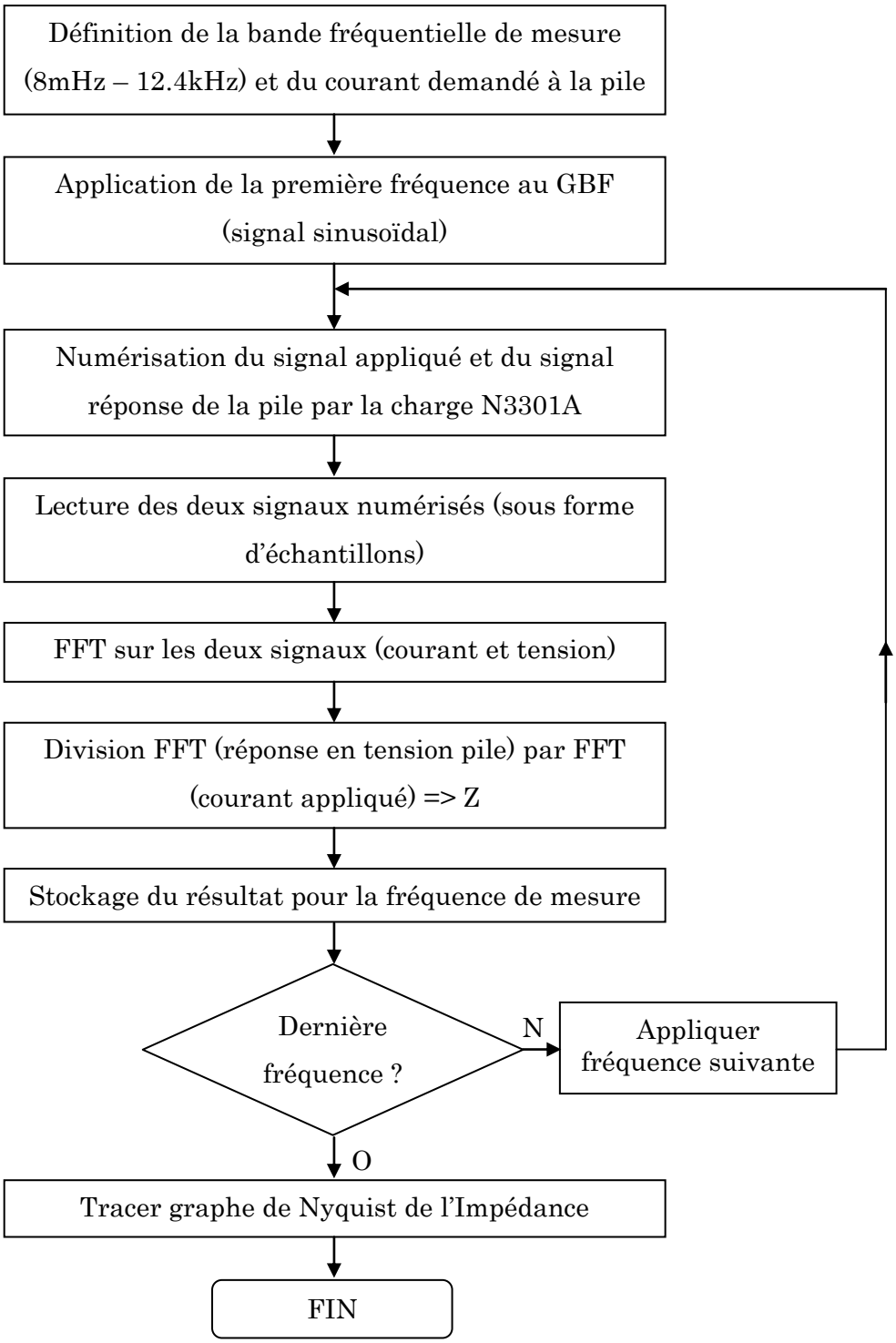


Figure 4.49 : Synoptique du banc de mesure mis en œuvre

Les données recueillies sont stockées et traitées par le programme de mesure développé sous Excel et présenté plus bas.

L'application du signal d'excitation permettant de mettre en œuvre la méthode de la Spectroscopie d'Impédance est faite par le GBF Agilent 33250A qui balaye la plage de fréquence désirée (8mHz à 12,4kHz).

La charge électronique N3301A permet d'une part d'absorber le courant fourni par la pile à combustible Nexa et d'autre part de numériser le signal appliqué et la réponse en tension provenant de la pile. Le processus de mesure commence par la stimulation de la pile à combustible avec un signal sinusoïdal de faible amplitude, à une fréquence choisie. Nous mesurons ensuite à la fois ce courant alternatif stimulant et la réponse en tension résultante de la pile. La charge électronique Agilent N3301A numérise ces deux grandeurs (signal courant imposé et réponse en tension de la pile) sous forme d'échantillons qui sont ensuite envoyés par liaison GPIB vers l'ordinateur équipé du programme de traitement de données développé pour le banc de mesure.

Une FFT est calculée sur ces deux signaux puis la FFT de l'impédance est obtenue en utilisant les outils mathématiques d'Excel. L'impédance complexe correspond à la transformée de Fourier de la tension divisée par la transformée de Fourier du courant et cela pour une fréquence de mesure donnée et pour laquelle le test est fait. En répétant ce processus, avec un certain nombre de fréquences, un éventail de mesures d'impédance (avec une partie réelle et imaginaire) est produit. Ces impédances sont ensuite tracées sur un graphe de Nyquist (partie réelle en fonction de la partie imaginaire) qui représente l'impédance complexe de la pile sur la bande de fréquence voulue.

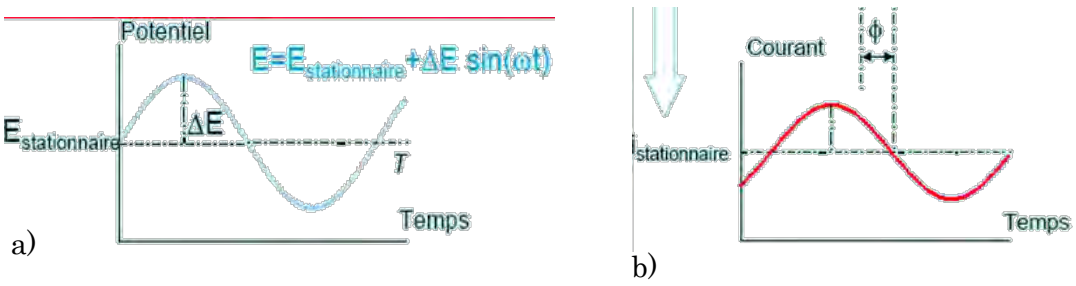


Figure 4.50 : a) Signal appliqué et b) réponse de la pile

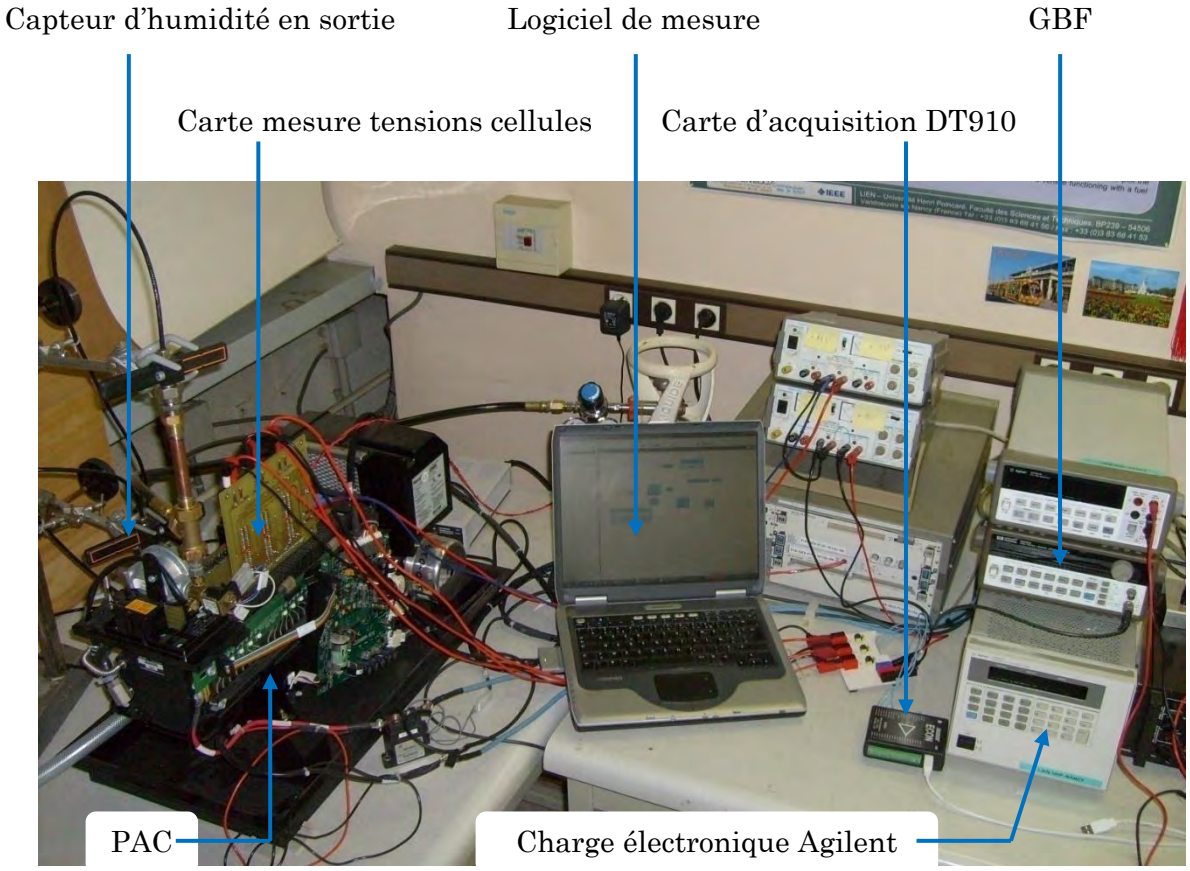


Figure 4.51 : Banc de mesure par SIE mis en œuvre au LIEN

2.2. Logiciel de commande du banc

Pour le programme de commande automatique, nous avons amélioré celui proposé par Agilent afin de l'adapter à notre banc de mesure. Les améliorations apportées ont notamment permis d'augmenter le nombre de points à relever, passant de 62 fréquences initialement à 161 fréquences, augmentant ainsi la précision des mesures et du tracé.

Ce logiciel permet également le contrôle des différents appareils de mesures (GBF, Charge électronique), le changement de fréquence automatique, ainsi que le relevé et le calcul de la transformé de Fourier, le stockage des valeurs acquises et enfin le tracé de l'impédance.

Le programme est développé en langage VBA, celui ci permet une meilleure flexibilité au niveau des calculs et du tracé de l'impédance sous Excel.

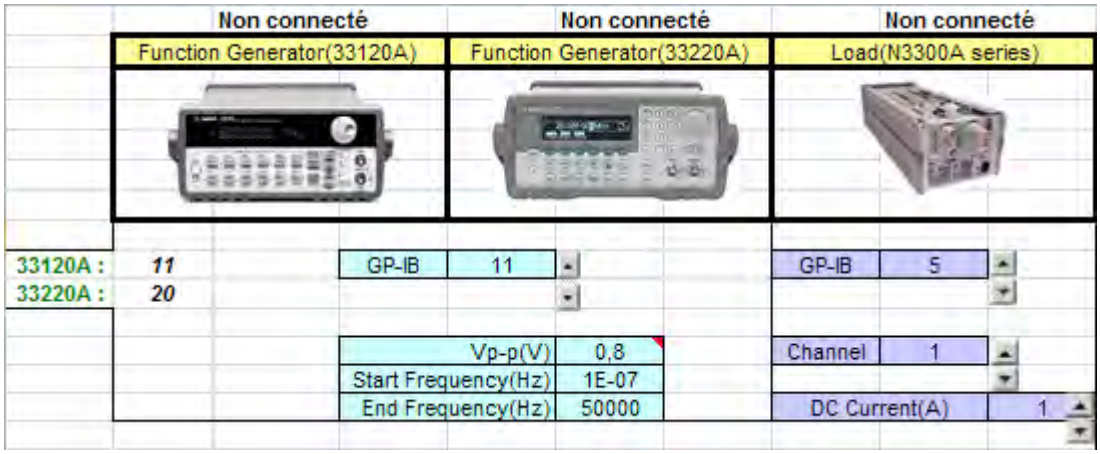


Figure 4.52 : Contrôle des appareils de mesure

Cette partie contrôle le bon raccordement des différents appareils de mesure : le GBF, ainsi que l'un des deux générateurs de fonctions (33120A ou 33220A).

Elle permet également d'entrer les adresses GPIB de ces appareils, de choisir le courant imposé à la charge et d'entrer la bande fréquentielle sur laquelle nous souhaitons faire nos mesures d'impédance.

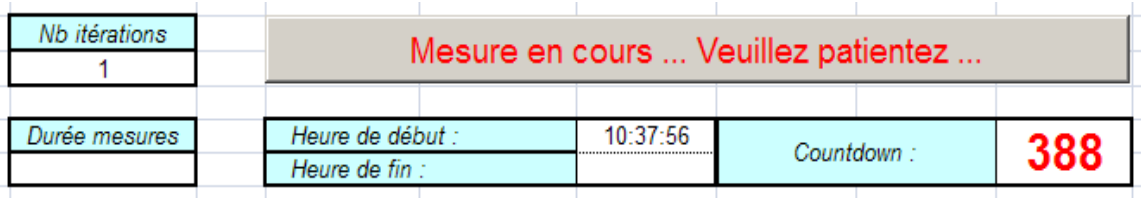


Figure 4.53 : Renseignements annexes

Le nombre d'itérations par fréquence peut être défini par l'utilisateur, le logiciel informe de l'heure de début et de fin des mesures, ainsi que la durée du relevé d'impédance total. Lors d'une phase de mesure, aucune intervention ne peut être envisagée, le logiciel bloque tout accès aux données entrées.

Données environnement de mesure	
Nom du fichier :	Mesure de Z à un I = 1A
Date de mesure :	25-août-08
Heure de mesure :	15:21
Température ambiante thérmométre :	26,5
Température ambiante fournie par PAC :	27,25
Température de la PAC :	27,6
Tension d'une cellule de la PAC :	0,84
Courant affiché sur écran :	0,97
Courant affiché sur Charge :	0,116
Pression Hydrogène :	3,433
Puissance affichée :	75
Cellule :	Stack

Figure 4.54 : Données des environnements de mesure

Cette partie du programme nous permet d'entrer des données de l'environnement dans laquelle la mesure a été faite, telle que les différentes températures, les courants, etc.…

		Tension		Courrant		Impedance	
Frequences	Module	Vreal	Vimg	Ireal	Img	Zreal	Zimg
12500,00000	0,01641	0,00107	-0,06370	3,15489	2,26250	-0,00934	-0,01349
8333,33333	0,01127	-0,01038	0,02594	0,60436	-2,40391	0,01117	0,00151
6250,00000	0,01118	-0,01816	-0,01816	2,29450	0,09587	0,00823	0,00757
5000,00000	0,00810	-0,02335	-0,00778	2,67900	1,43067	0,00799	-0,00136
4166,66667	0,00334	0,01834	-0,00215	-5,52006	-0,16478	0,00331	-0,00049
3571,42857	0,00435	0,01297	-0,00259	-2,26220	-2,03296	0,00260	-0,00348
3125,00000	0,00226	0,00626	0,01038	-5,13484	1,51347	0,00057	0,00219
2777,77778	0,00278	0,00778	0,00259	-1,91729	2,24865	0,00104	0,00257

Figure 4.55 : Tableau de mesures

Cette partie du programme affiche les fréquences de mesure, ainsi que les parties réelle et imaginaire de la tension et du courant.

Ces données sont récupérées après injection d'un courant modulé à la fréquence de mesure suivant la méthode de la spectroscopie d'impédance. Elles sont fournies par la charge qui s'occupe d'absorber le courant de mesure, d'appliquer le courant

modulé et de récupérer les parties réelles et imaginaires de la réponse en tension de la PAC. L'impédance de la PAC est calculée pour chaque fréquence en utilisant la loi d'ohm.

Fréquence en cours
27.7777777777778 Hz

Position
63 / 162

Impedance complexe	Phase		Temps d'acquisition
A+jB	Radians	Degrés	TakingTime
-0,00933665604193753-0,0134941766282841i	-2,17607	-124,67946	9,1796875
0,0111695002545855+0,00150818775346055i	0,13422	7,68999	18,265625
0,00822955059649835+0,00756988016073873i	0,74367	42,60913	27,359375
0,0079874032998397-0,00136072029535119i	-0,16874	-9,66800	36,44921875

Figure 4.56 : Impédance et phase

La partie la plus importante du programme est l'acquisition des données de courant et de tension de la charge N3301A.

3. Mesures à vide

3.1. Tensions cellules individuelles

3.1.1. Carte cellules individuelles

Une Pile à Combustible est un ensemble d'élément appelé cellule mise en série. Chaque élément délivre en théorie une tension comprise entre 0.6V et 1V. La tension totale de la pile est la somme des tensions de chaque élément. Pour étudier l'évolution et la variation de la tension de chaque cellule, nous avons développé une carte électronique permettant la mesure de cette grandeur. La carte est composée de 6 démultiplexeurs analogiques 16 voies permettant de faire la mesure de la tension aux bornes de chaque cellule.

La Pile à combustible est constituée de 47 éléments. Pour une meilleure analyse des grandeurs qui seront mesurées, nous avons découpé l'ensemble de la pile en trois zones (Zone A, Zone B et Zone C). Chaque zone est composée de 16 éléments correspondants aux 16 entrées des démultiplexeurs. Nous utilisons deux démultiplexeurs par zone, l'un permettant de connecter l'anode et l'autre la cathode.

Les sorties des démultiplexeurs (au nombre de six) sont connectées à une carte d'acquisition DT910 pour des mesures rapides (de l'ordre de la milliseconde). Le programme HPVEE fait le traitement des données pour avoir la tension cellule (différence de potentiel entre une anode et une cathode). Le schéma de la figure 4.56 permet une meilleure compréhension du circuit réalisé.

Le balayage des zones est également fait par le programme HPVEE. Un changement d'adresse des démultiplexeurs a pour effet de changer de cellule.

L'ensemble de la pile est balayé en 16 changements d'adresses, ces dernières vont de l'adresse binaire 0000 à 1111. Le tableau ci dessous donne l'adresse correspondante à la cellule balayée.

Les tensions des éléments, relevées au fur et à mesure par le programme, sont stockées dans un fichier .txt qui répertorie l'ensemble des tensions. Ces dernières sont ensuite rapatriées dans un fichier Excel qui trace la courbe de tension en fonction du numéro de l'élément correspondant. Il est également possible de déterminer la résistance de chacun des éléments et cela en passant par la loi d'Ohm, en divisant la tension de cellule mesurée par le courant demandé à la pile par la charge. Ces courbes de résistance en fonction de la cellule correspondante seront utiles pour la détermination de l'influence de l'humidité sur la résistance interne de chaque cellule.

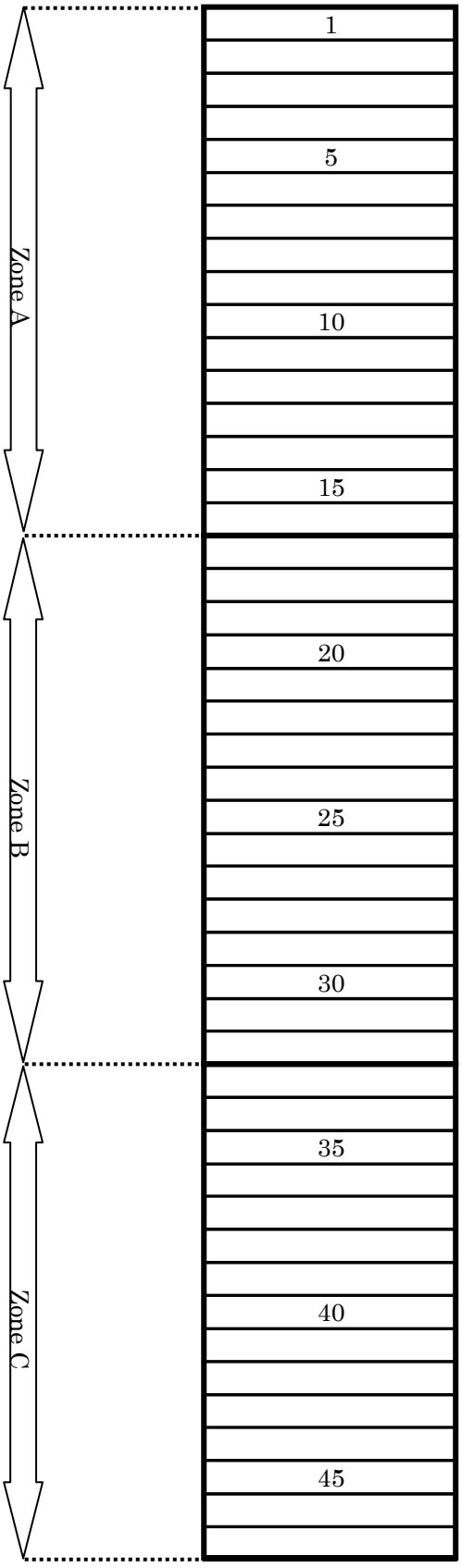


Figure 4.57 : Découpage de l'ensemble des éléments de la pile en trois zones

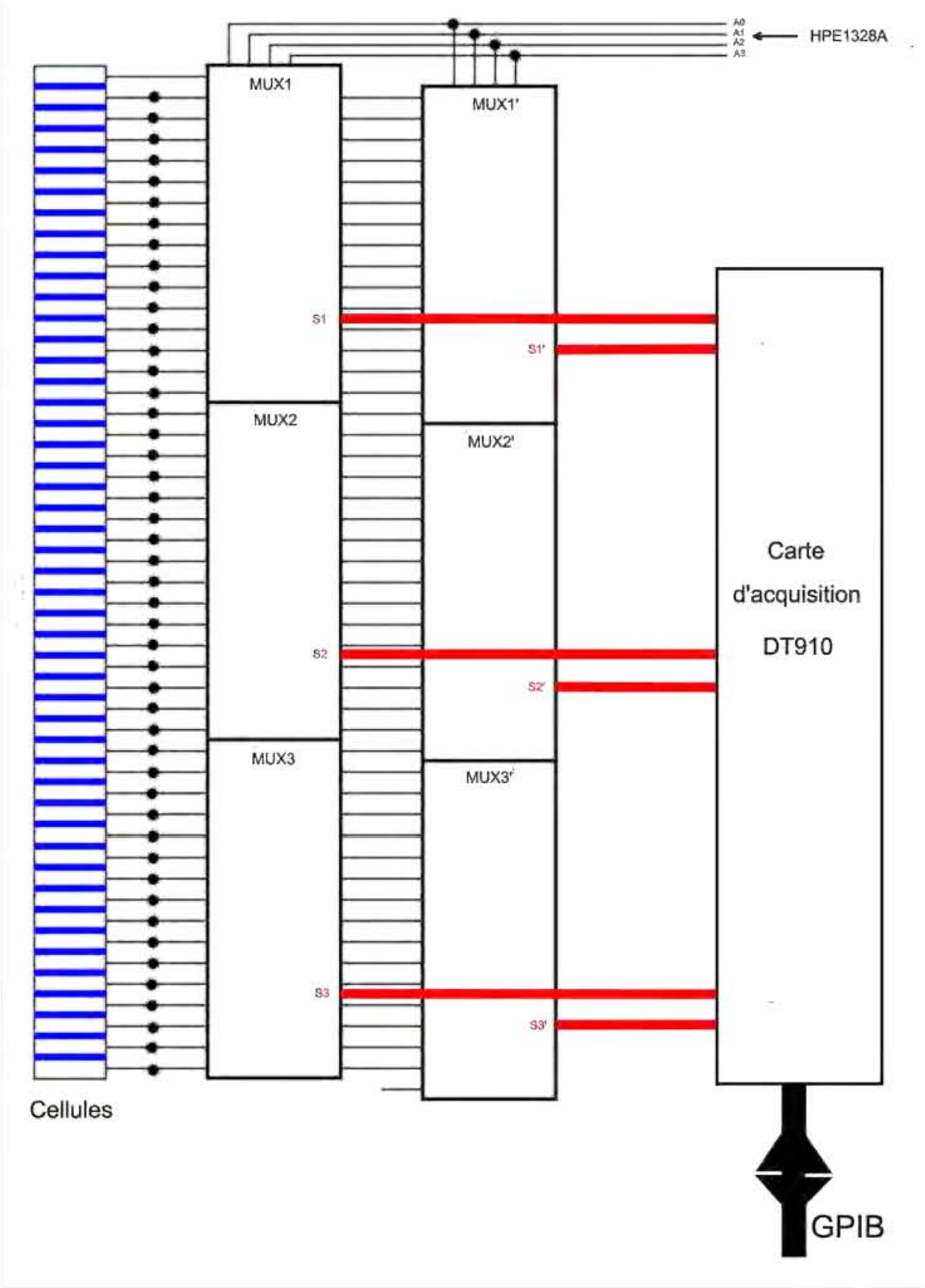


Figure 4.58 : Schéma du circuit réalisé pour l'acquisition des tensions individuelles de chaque cellule

Adresse	Numéro de cellules sélectionnées		
	Zone A	Zone B	Zone C
0000	1	17	33
0001	2	18	34
0010	3	19	35
0011	4	20	36
0100	5	21	37
0101	6	22	38
0110	7	23	39
0111	8	24	40
1000	9	25	41
1001	10	26	42
1010	11	27	43
1011	12	28	44
1100	13	29	45
1101	14	30	46
1110	15	31	47
1111	16	32	--

Tableau 4.8 : Tableau d'adressage pour la sélection et le balayage automatique des 47 cellules

Avec cette méthode de mesure, nous arrivons à acquérir en 16 changements d'adresse, l'ensemble des tensions des 47 éléments. Le programme réalisé sous HPVEE applique la première adresse, fait l'acquisition des 3 tensions des 3 premiers éléments des 3 zones, les stocke dans un fichier .txt et applique la seconde adresse, puis refait la même séquence pour les autres adresses.

Voici la séquence plus détaillée :

- Application de l'adresse 0000 (sélection des cellules 1, 17 et 33),
- Relevé des tensions de la carte d'acquisition,
- Stockage des trois valeurs dans un fichier .txt,
- Application de l'adresse 0001 (sélection des cellules 2,18 et 34),
- Relevé des tensions de la carte d'acquisition,
- Stockage des trois valeurs à la suite des précédentes,

.

.

.

- Application de l'adresse 1111 (sélection des cellules 16 et 32),
- Relevé des tensions de la carte d'acquisition,
- Stockage des trois valeurs dans un fichier .txt

En ce qui concerne la partie électronique de la carte, nous avons dû mettre des ponts diviseurs sur chaque entrée des démultiplexeurs. La raison de ces ponts diviseurs est toute simple, nos démultiplexeurs acceptent en entrée une tension maximale de V_{DD}, étant donné que nous les alimentons en +12V, ils supportent donc une tension V_{IN} de 12V. Notre Pile à Combustible peut délivrer une tension de 48V à vide, il est donc impossible de relier directement l'entrée des démultiplexeurs aux éléments de la pile au risque de les détériorer. Nous avons donc, pour réduire la tension de 48V à une tension acceptable pour les entrées des démultiplexeurs, ajouter ces ponts diviseurs. Daniel Webb et Steffen Holst [WMH01] proposent d'autres méthodes de mesure de la tension individuelle d'un élément de Pile à Combustible. Des mesures ont également été faites par Friede [FRI03] en utilisant la méthode des pointes de test associées à des optocoupleurs linéaires. Toutes ces méthodes donnent des résultats à peu près fidèles à ce qui peut être mesuré directement et manuellement sur la pile.

Les résistances sont choisies de façon à avoir un rapport de division par 5 et une tolérance d'erreur de 0.1%. Ce rapport est ensuite rétabli par le programme développé sous HPVEE.

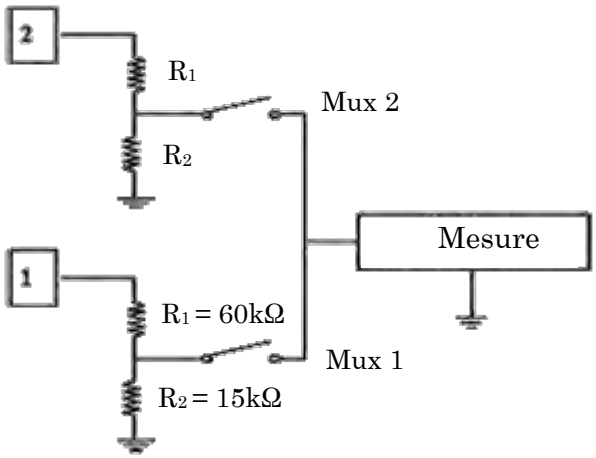


Figure 4.59 : Ponts diviseurs mis en entrée des six démultiplexeurs

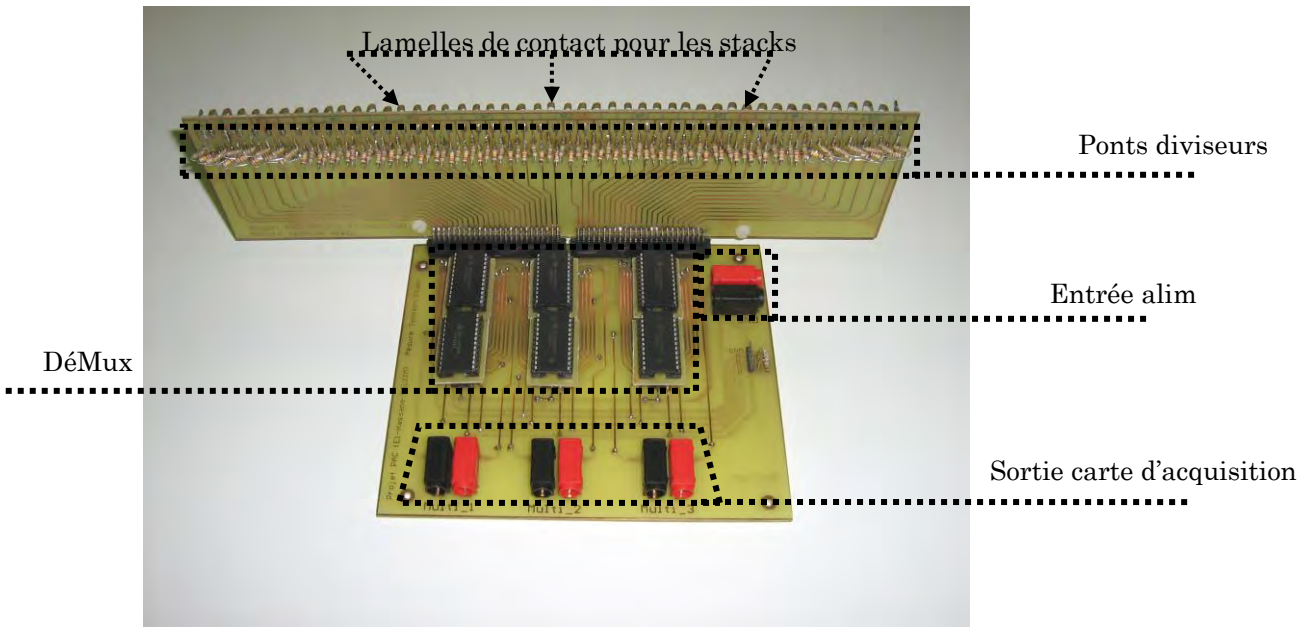


Figure 4.60 : Carte électronique pour la mesure des tensions individuelles

Pour l'adresse 1111, étant donné que nous n'avons que 47 éléments, et étant donné que la zone C ne comprend que 15 éléments, la valeur de la sortie 3 ne nous intéresse pas.

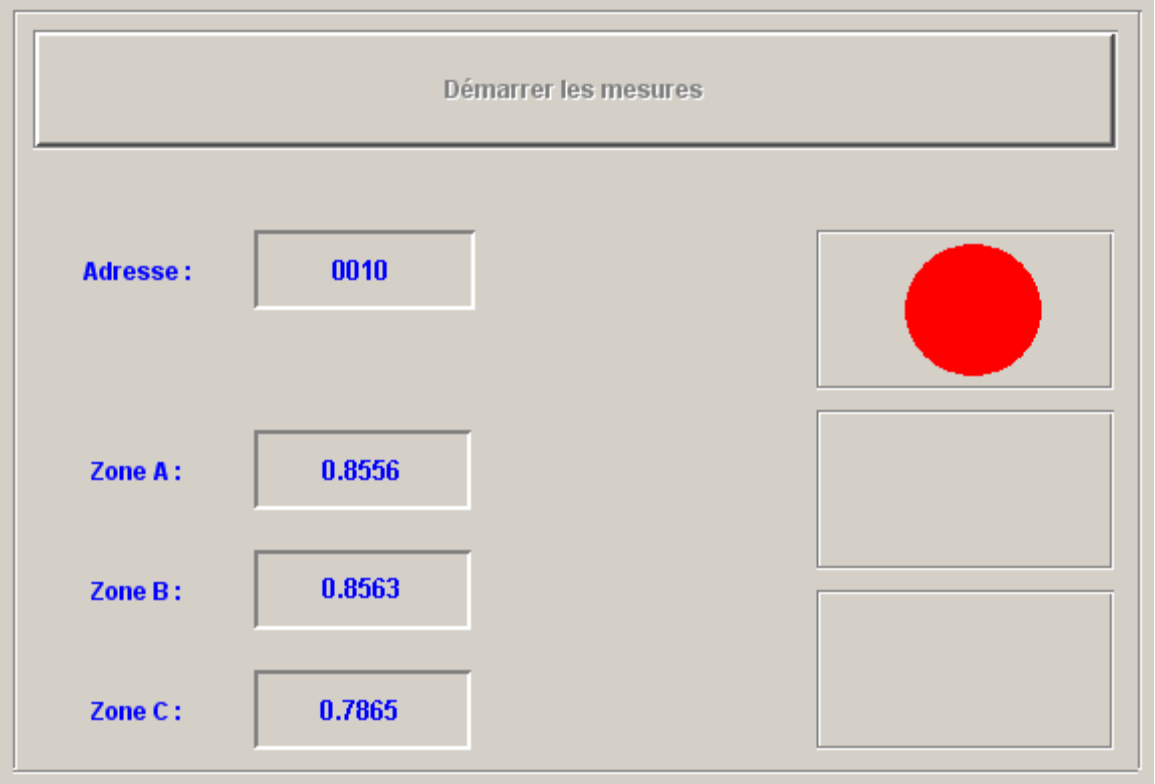


Figure 4.61 : Programme HPVEE® pour l'acquisition des tensions individuelles de chaque cellule

Les 47 tensions stockées dans le fichier .txt, sont ensuite rapatriées vers une feuille Excel contenant une macro pour le tracé de la courbe des tensions en fonction du numéro de l'élément. La feuille Excel contient au moment de la mesure, l'ensemble de l'environnement, notamment la date et heure des mesures, la température ambiante, température de la pile, tension totale, etc….

3.1.2. Résultats tension cellules individuelles

Les mesures sur les cellules individuelles nous ont permis d'observer une chute de tension de l'ordre de quelques centaines de mV sur les deux dernières cellules, proche de la sortie d'évacuation d'eau (46 et 47) et cela pour l'ensemble des paliers de courant pour lesquels les mesures ont été faites. Cette chute de tension est expliquée par l'excédent d'eau de ces cellules. Cet excédent d'eau est apporté par l'hydrogène qui pousse l'eau produite par l'ensemble des cellules vers la sortie. Les cellules 46 et 47 se trouvant être les dernières, elles sont ainsi plus inondées que les autres [MAR98].

Ci dessous les résultats obtenus manuellement cellule par cellule et les mesures obtenues PAC à vide avec la carte électronique pilotée par le programme HPVEE®.

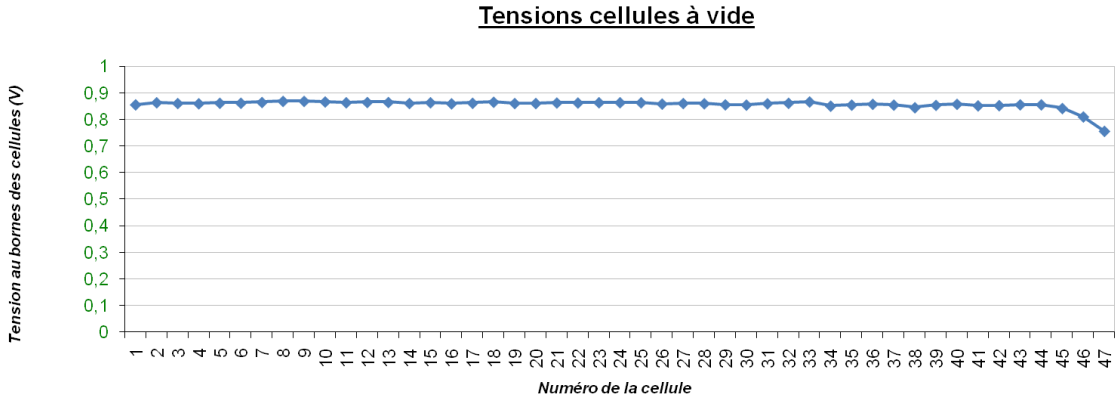
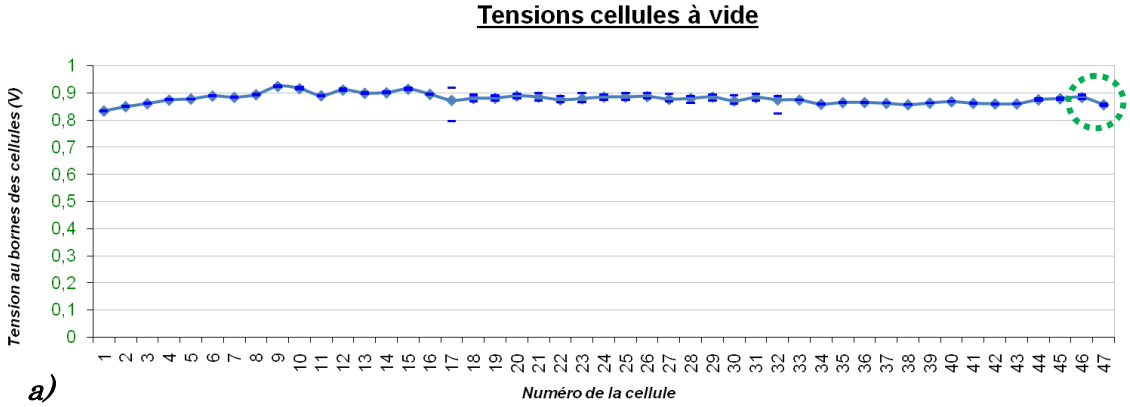


Figure 4.62 : Tension des cellules mesurée manuellement

Sur cette courbe qui représente les tensions individuelles de chaque cellule mesurées manuellement, nous pouvons remarquer que les dernières tensions des éléments 45, 46 et 47 sont plus faibles. Cela est dû à l'accumulation d'eau dans ces cellules, ce qui fait chuter la tension à des niveaux plus bas que ceux des tensions des autres cellules. Cette courbe prouve qu'il y a bien une influence de l'excédent d'eau sur la tension de l'élément.

Pour éviter de dégrader ces deux dernières cellules, le module Nexa purge cycliquement à un temps donné et à un seuil de détection défini par le logiciel qui gère le fonctionnement de la pile. Ce temps est appelé «temps de purge». Il diminue avec l'augmentation de la puissance demandée. Les cellules retrouvent leur tension optimale après chaque cycle de purge.



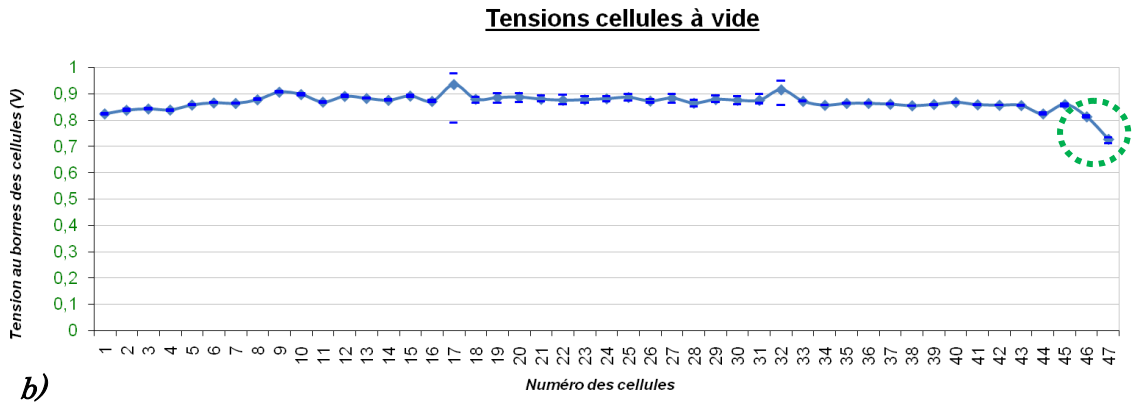


Figure 4.63 : Tension des cellules mesurée automatiquement avec le programme HPVEE®

a) Mesure après purge de la pile
b) Mesure avant purge de la pile

Les remarques que l'on peut faire sur ces courbes sont les suivantes :

- Les tensions des deux courbes sont à peu près identiques à celle relevées manuellement sauf pour les trois dernières cellules, car le relevé manuel a été fait avant la purge automatique de la pile,
- Les valeurs des tensions des cellules sont bien comprise dans la plage de valeur théorique prédite $0.6 < V_{cellule} < 1$,
- La somme des tensions de l'ensemble des cellules donne la tension totale de la pile. Elle est équivalente à quelques mV près à celle relevée manuellement,
- Les résultats sont reproductibles dans le temps, pour cela il faut laisser reposer la pile pour qu'elle se décharge complètement.
- Les tensions des cellules 46 et 47 avant le cycle de purge sont respectivement de 0.81V et de 0.8V.
- Les tensions des cellules 46 et 47 après le cycle de purge sont respectivement de 0.87V et 0.85V

Nous pouvons remarquer une perte de 50mV à 60mV entre l'état avant purge et l'état après purge. Nous ne remarquons pas cette chute de tension sur les autres cellules.

3.2. Mesure pression

La pression de fonctionnement a une influence sur le procédé d'humidification des réactifs, la consommation énergétiques des différents auxiliaires, la tension de fonctionnement de la pile et par conséquent sur le rendement de cette dernière.

Les mesures de tension globale faite à différents paliers de courant nous apportent des éléments sur l'influence et l'interaction de la pression sur la tension de la pile. Les mesures ont été faites sur un palier de pression allant de 2 à 11.6 Bars par pas de 2 Bars pour des courants de 1A, 5A et 10A. L'ensemble des pressions sont fournies et affichées en temps réel par le logiciel de la pile à combustible. La limite de 11.6 Bars est due à la limitation du détendeur en entrée de la pile à combustible qui empêche de monter au dessus de cette pression et ceci pour ne pas endommager la pile à combustible. En effet une trop forte pression pourrait détruire les membranes.

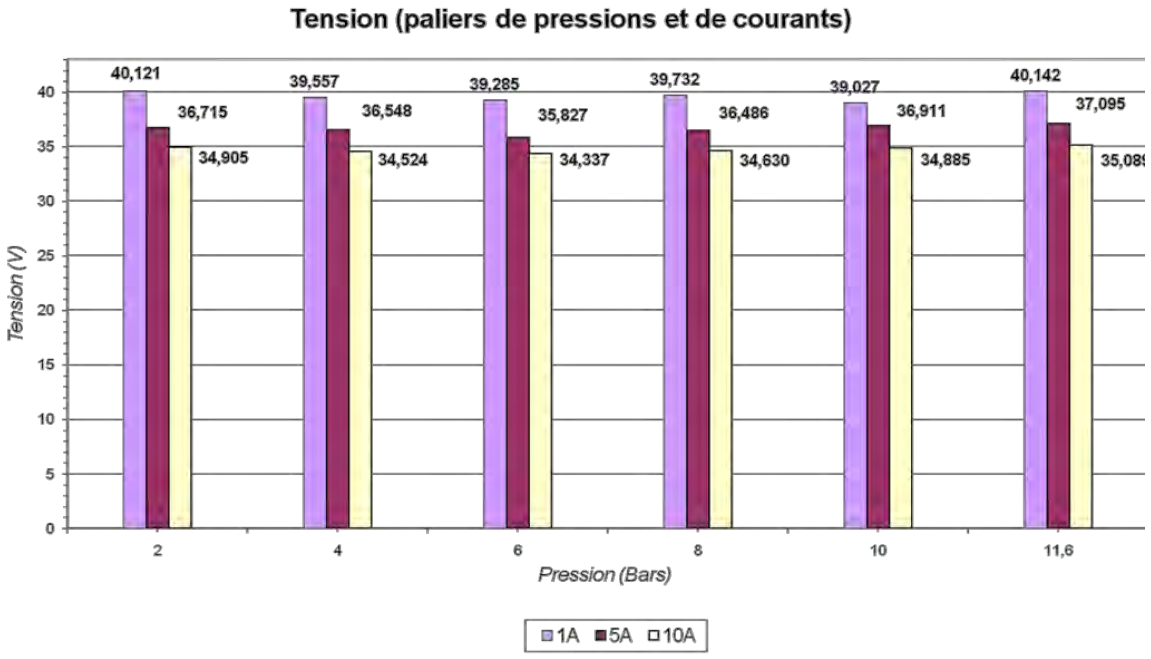


Figure 4.64 : Mesures de la tension globale à différents paliers de pression et de courant.

Comme nous pouvons le remarquer sur ces courbes, à pression élevée, la tension de sortie de la pile est plus élevée qu'à pression faible. Entre une pression de 2 Bars et de 11.6 Bars, nous avons un gain de tension de 0.021V pour un courant de 1A, de 0.38V pour un courant de 5A et de 0.184V pour un courant de 10A.

Pression / Courant	2	4	6	8	10	11.6
1	40.121	39.557	39.285	39.732	39.027	40.142
5	36,715	36.548	35.827	36.486	36.911	37.095
10	34.905	34.524	34.337	34.630	34.885	35.089

Tableau 4.9 : Tableau récapitulatif de la tension en fonction de la pression et du courant

Le tableau ci-dessus récapitule les différentes mesures faites entre la pression et la tension. Nous pouvons remarquer que pour un courant faible et une tension élevée (1A et 11.6 Bars), nous avons la tension la plus haute. Pour un courant élevé et une pression moyenne (10A et 6 Bars), nous avons la tension la plus faible.

Cette faible tension à courant élevé et à pression moyenne est due à la consommation des auxiliaires et plus particulièrement le compresseur. En effet, à lui seul, le compresseur peut consommer plus de 20% de l'énergie fournie par la pile : C'est le côté négatif d'une forte pression. Le côté positif se ressent à un faible courant et à une forte pression (1A / 11.6 Bars). A un tel niveau, la demande en courant étant plus faible, le compresseur ne tourne pas aussi vite qu'à un courant élevé, sa consommation devient négligeable.

4. Mesures en charge

Les mesures à vide nous ont permises de voir le comportement de la pile en régime statique, ce qui pourrait s'apparenter à un véhicule à l'arrêt. Nous avons également vu l'influence de la pression sur le comportement de la PAC et sur sa tension globale. Les mesures en charge nous permettent de voir la dynamique de la pile à combustible. En effet lors du fonctionnement réel de la pile dans un domaine transport, portable ou stationnaire, celle-ci débite généralement sur une charge

électronique qui peut être un moteur électrique dans le cas du domaine transport, l'alimentation de l'électronique d'un ordinateur dans le cas du portable ou de l'électroménager dans celui du stationnaire.

Chaque charge dans ces trois cas demande des puissances différentes, quelque Watts pour le portable, des Mégawatts pour le stationnaire et quelques Kilowatts pour le transport.

Pour simuler le domaine auquel nous nous intéressons, qui est celui du transport, nous avons acquis une charge électronique Agilent N3301A qui permet de faire des variations de paliers de courant et ainsi simuler des séquences d'arrêt démarrage brusques. Avec une telle charge, nous pouvons faire des mesures d'impédance en mode continu et alternatif, ainsi que des mesures d'humidités. L'impédance globale de la pile nous renseignera sur l'état général de cette dernière et l'impédance individuelle des cellules nous renseignera sur l'état de chaque membrane. L'humidité en sortie de la pile nous permettra de faire une corrélation entre la grandeur impédance et humidité et ainsi voir son influence sur les performances de la pile.

4.1. Mesures d'humidité

La gestion de l'humidité dans une pile à combustible PEMFC consiste à assurer la meilleure hydratation possible de la membrane tout en évitant l'engorgement en eau liquide des électrodes, ceci pour les différents points de fonctionnement de la cellule (la production d'eau est directement proportionnelle à l'intensité). Cette gestion de l'humidité est fortement liée à la gestion thermique du cœur de pile car la pression de vapeur saturante dépend de la température locale. Des variations de quelques degrés de la température de la pile peuvent dégrader ou améliorer sensiblement ses performances [REF].

Cette gestion de l'eau est cruciale pour les performances : trop d'eau noierait la membrane, trop peu l'assècherait. Dans les deux cas, le rendement serait faible. La gestion de l'eau est un sujet très pointu dans les systèmes PEM.

D'après Marielle Marchand [MAR98], il existe deux problèmes liés à la gestion de l'eau :

- L'assèchement des membranes,
- l'engorgement des canaux de distribution ou des électrodes.

4.1.1. Capteur d'humidité

L'installation et l'emplacement du capteur d'humidité ont été choisis de façon à avoir une grandeur qui représente l'humidité en sortie de la pile à combustible.

Nous avons donc placé un capteur en sortie au niveau de l'évacuation de l'excédent d'eau. Ce capteur mesure l'humidité des gaz sortants. La corrélation que nous souhaiterions aborder et celle de l'humidité en sortie de la pile par rapport aux résistances et impédances des cellules et de la pile.

Voici l'installation du capteur :

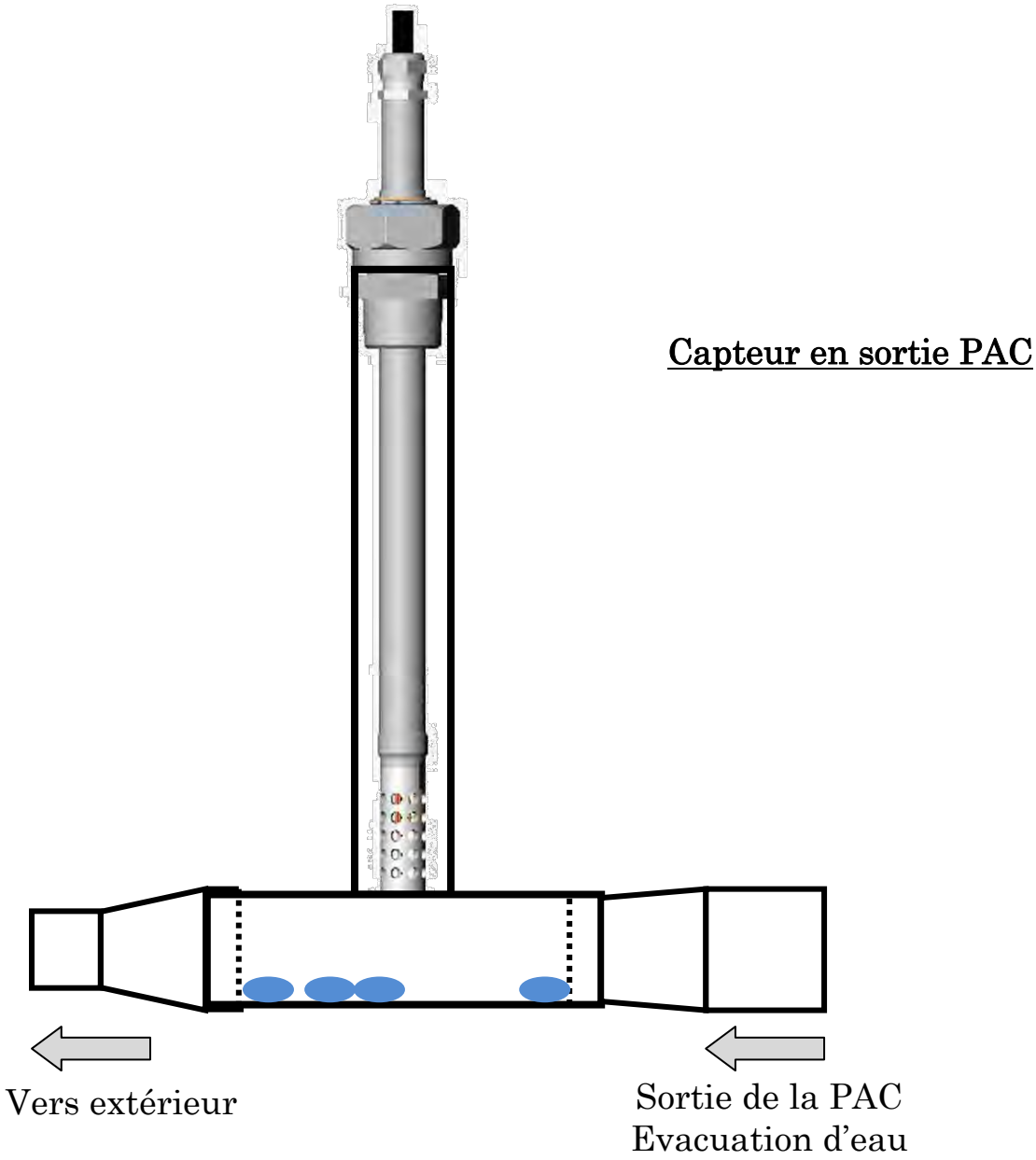


Figure 4.65 : Schématisation de l'installation du capteur d'humidité

Le capteur mis en place a été choisi suivant plusieurs spécifications permettant une mesure dans une zone à haute pression et permettant de recueillir en temps réel les données du capteur (figure 4.66).

Le capteur ainsi choisi est un Vaisala HMT310 avec une sonde HMT318 pouvant supporter une pression de 40bars et ayant une valve pour une installation rapide.

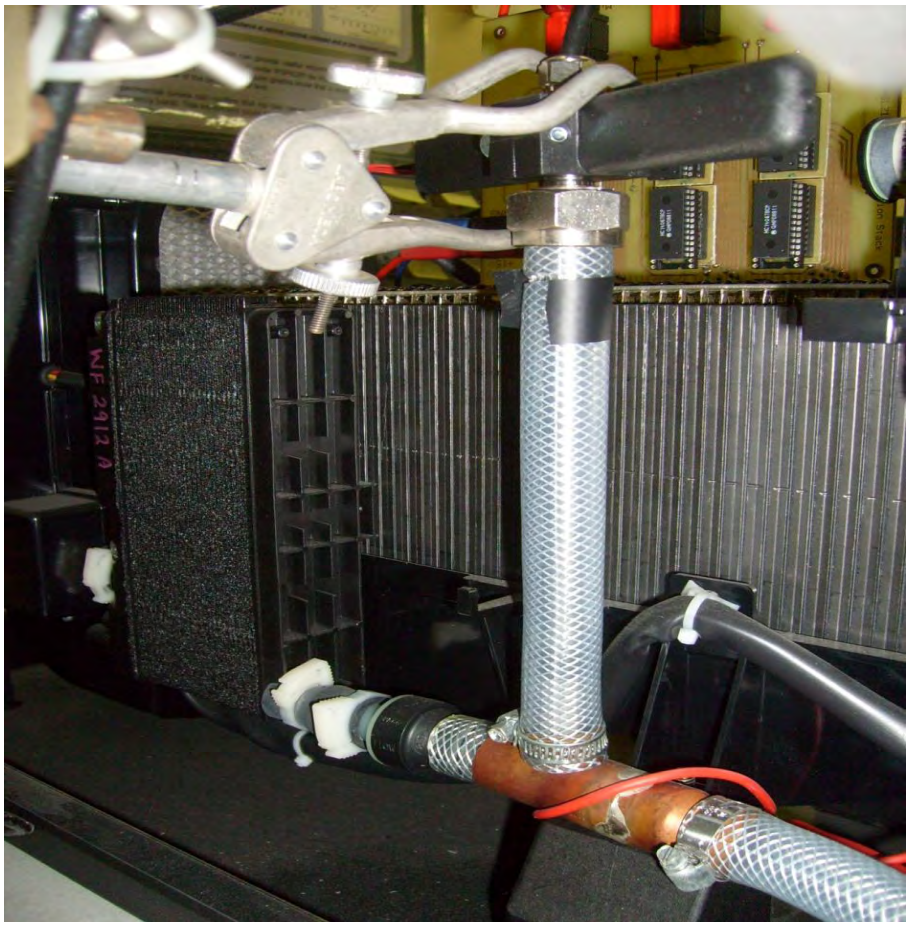


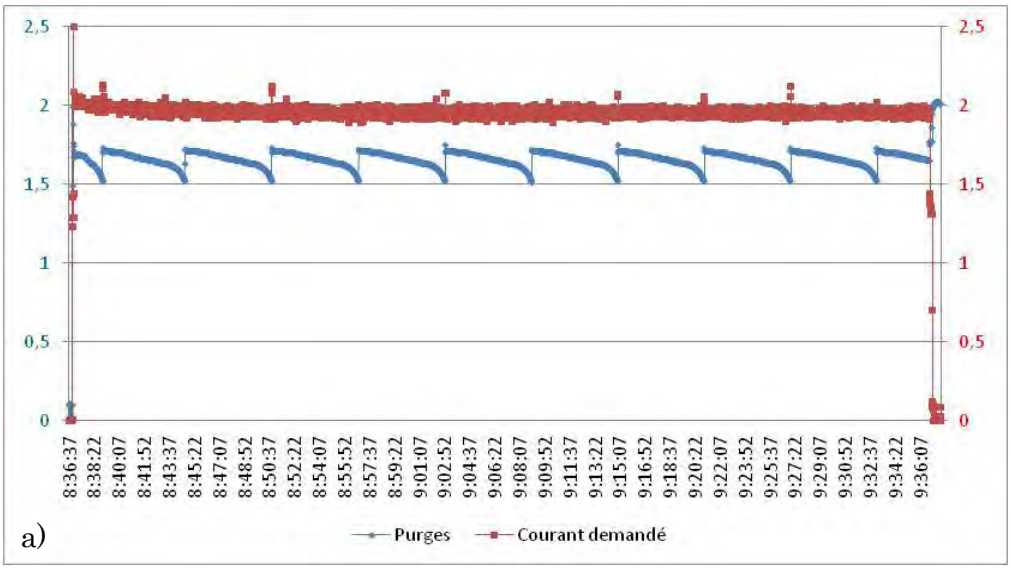
Figure 4.66 : Installation du capteur en sortie de la pile

Le transmetteur (Annexe A) peut être réglé de façon à envoyer les données vers le PC par liaison série toutes les 1s, l'heure et la date des mesures peuvent être programmées. Les grandeurs que nous relevons sont l'humidité relative RH (%RH), l'humidité absolue A (g/m^3) et la température T (°C).

4.1.2. Production d'eau à différents courants

Cette partie nous permet d'évaluer la production d'eau en fonction de la puissance demandée à la pile à combustible. Plus la demande de courant est élevée, plus il y a production d'eau.

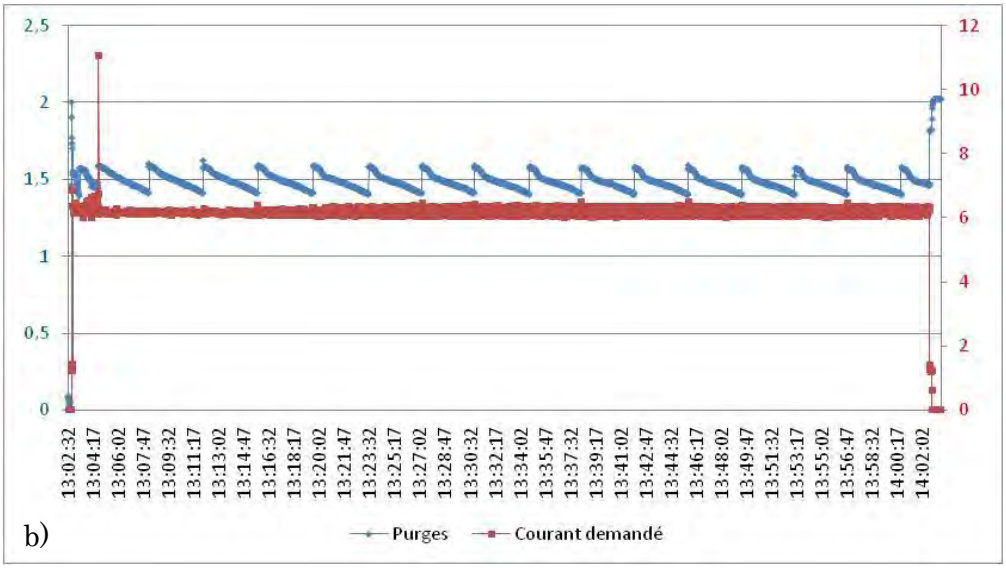
Les mesures ont été faites sur une durée d'une heure, phase de démarrage et d'arrêt compris, à des courants imposés de 1A, 5A et 10A.



a)



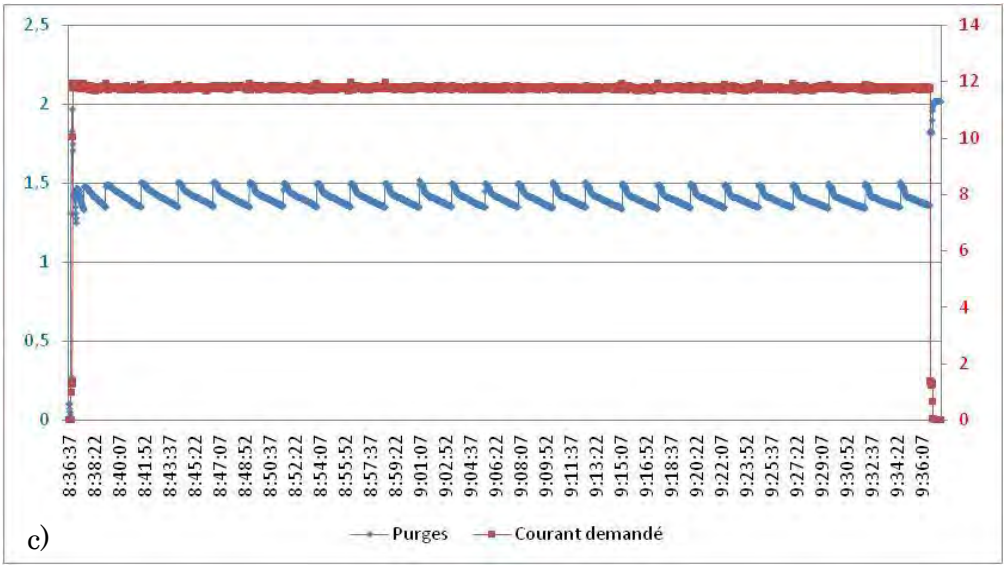
25 = 0.25 ml



b)



85 = 0.85 ml





150 = 1.5 ml

Figure 4.67 : Production d'eau à un courant de a) 1A, b) 5A et c) 10A.

Ces différentes courbes représentent l'évolution de la purge et du courant demandé en fonction du temps. La courbe bleu représente les cycles de purge, nous voyons que plus le courant demandé est fort, plus les cycles de purge se rapprochent pour l'évacuation de l'excédent d'eau accumulée dans la pile.

La courbe rouge, en revanche, représente le niveau de courant demandé. La production d'eau obtenue est une accumulation de condensation en sortie et de production d'eau de la pile lors de son fonctionnement.

Un colorant bleu à été rajouté à la l'eau produite par la pile pour les besoins de la photo.

4.1.3. Evolution de l'humidité par variation de courant

Pour faire une comparaison avec l'évolution de l'humidité à vide, nous avons fait des mesures d'humidité en charge et par palier de courant.

Nous avons fait varier la charge de sorte à balayer une plage de courant allant de 1A à 10A par palier de 1A. Nous avons ensuite mesuré l'humidité en sortie pour voir l'influence de la demande de courant sur l'humidité.

Voici les résultats obtenus :

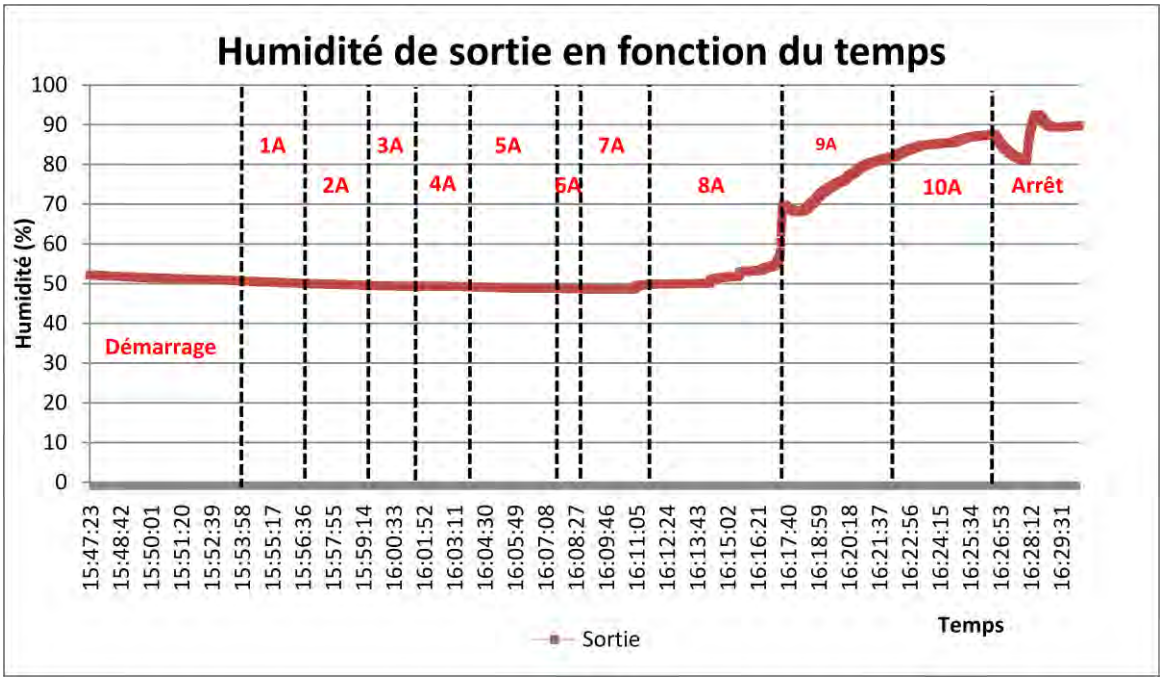


Figure 4.68 : Evolution de l'humidité en fonction du temps (pile en charge)

Nous remarquons que plus le courant demandé à la pile augmente, plus l'humidité en sortie augmente.

Cela est logique car la pile purge plus souvent lorsque celle-ci fournit plus de courant.

Le pic lors du changement de palier de courant de 8A à 9A est du à l'accumulation de la production d'eau qui sature l'air en sortie, la pile n'ayant pas assez produit d'eau durant tous les paliers 1A jusqu'à 8A pour assez humidifier l'air en sortie.

4.2. Mesures sur les cellules individuelles

4.2.1. Tensions et résistances des cellules individuelles

Les mesures de tensions cellules individuelles ont été faites après stabilisation de la température de la pile. Cela évite de fausser les mesures avec des relevés à température variable et non stable. Cette courbe représente les tensions des 47 cellules à différents paliers de courant. Nous pouvons remarquer que pour des courants élevés, la tension cellule est plus faible que pour des courants moins élevés. Ceci est dû à la courbe tension courant de la pile Nexa. La chute de tension des deux dernières cellules est visible pour l'ensemble des 10 valeurs de courants de mesure.

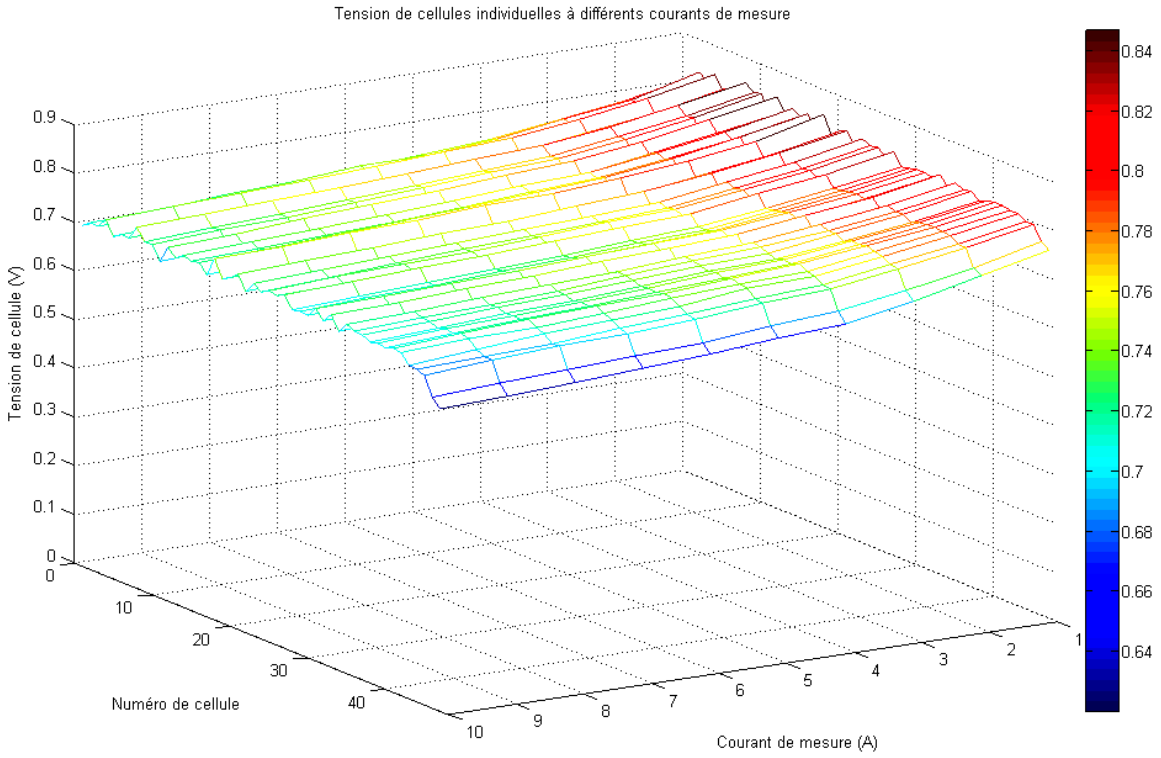


Figure 4.69 : Tensions de cellules individuelles à différents paliers de courants.

La résistance des cellules individuelles est le rapport entre la tension individuelle mesurée aux bornes d'une cellule et le courant débité par la pile.

La résistance individuelle permet de nous renseigner sur l'état de la cellule. Cela nous amène vers un diagnostic et une éventuelle défaillance de cette dernière.

Les mesures faites correspondent à des mesures de résistance des cellules individuelles en fonction du taux d'humidité relative en sortie de la pile.

Les mesures sont faites lorsque le module atteint une température stable et cela pour l'ensemble des paliers de courant. La carte électronique développée mesure la tension des cellules de l'ensemble du stack et la résistance est calculée par le logiciel de mesure. La charge électronique impose un niveau de courant en absorbant ce dernier.

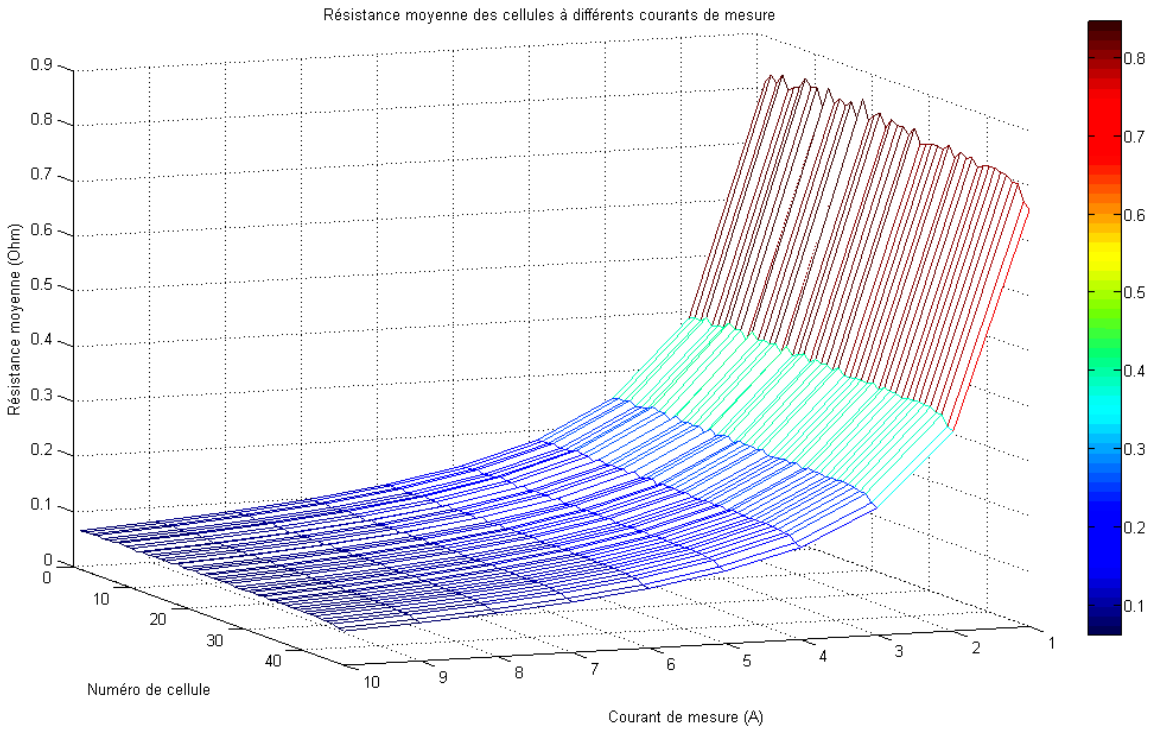


Figure 4.70 : Résistance de cellule individuelle à différents paliers de courant.

D'après les résultats que nous obtenons, nous remarquons une chute de la résistance pour des courants croissants. Cela est tout à fait normal puisque la puissance est directement reliée à la résistance des cellules. Plus la puissance augmente, plus il y a chute de tension. Comme le courant de mesure est fixe, la résistance chute. Ce que nous pouvons également observer est l'ordre de grandeur de ces résistances. Elles sont comprises entre 50mΩ et 800mΩ, ce qui recoupe les valeurs de la plupart des articles de la littérature scientifique [HAL04]. Le comportement des deux dernières cellules (proche de la sortie) 46 et 47 est tout à fait identique au comportement de leur tension mais plus accentué. En effet, plus le courant augmente, plus la résistante diminue, et ceci aux différents courants de mesure. Les résistances de cellules les plus élevées se retrouvent pour le courant le plus faible (1A). La limitation des courants de mesures, limité à 10A en raison des caractéristiques de notre charge électronique, ne nous permet pas de monter et de voir le comportement de la pile à des courants plus fort. Mais d'après l'allure de cette courbe, nous pouvons en déduire qu'elle suit bien l'allure d'une courbe de caractéristique tension-courant quelconque.

4.2.2. Influence de l'humidité sur les résistances individuelles

Le taux d'humidité mesuré est le taux d'humidité en sortie de la pile. Il est mesuré par le capteur Vaisala décrit plus haut. La contre réaction (figure 4.71 encadré bleu) au niveau de l'entrée de l'oxygène nous a empêchée de faire une mesure d'humidité en entrée. En effet, l'air filtré sur le module Nexa en entrée est ré-humidifié à partir de l'air de sortie au moyen d'un échangeur à membrane. Cet échangeur introduit une boucle de rétroaction dans le système.

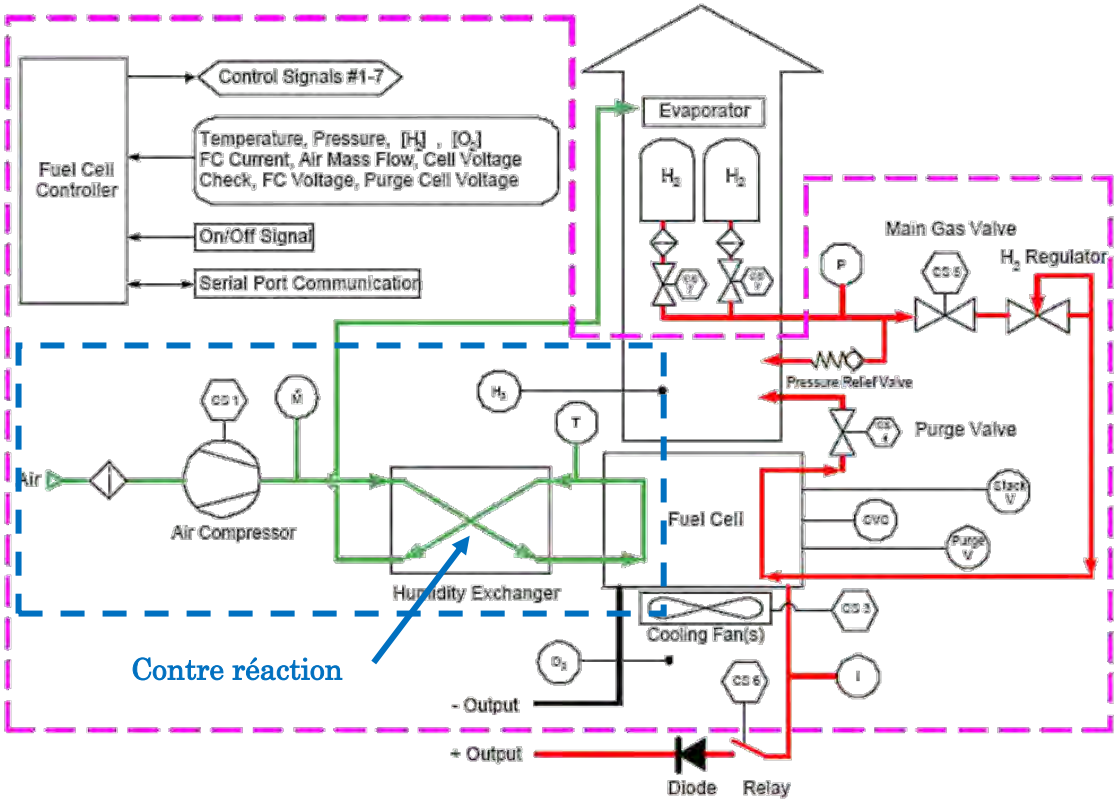


Figure 4.71 : Schéma du système Nexa

L'impossibilité d'obtenir des renseignements techniques sur cet échangeur, notamment auprès du fabricant, et l'impossibilité d'accéder physiquement à la sortie de l'humidificateur pour y placer un capteur de mesure, nous a amené à ne prendre en compte que l'humidité de sortie.

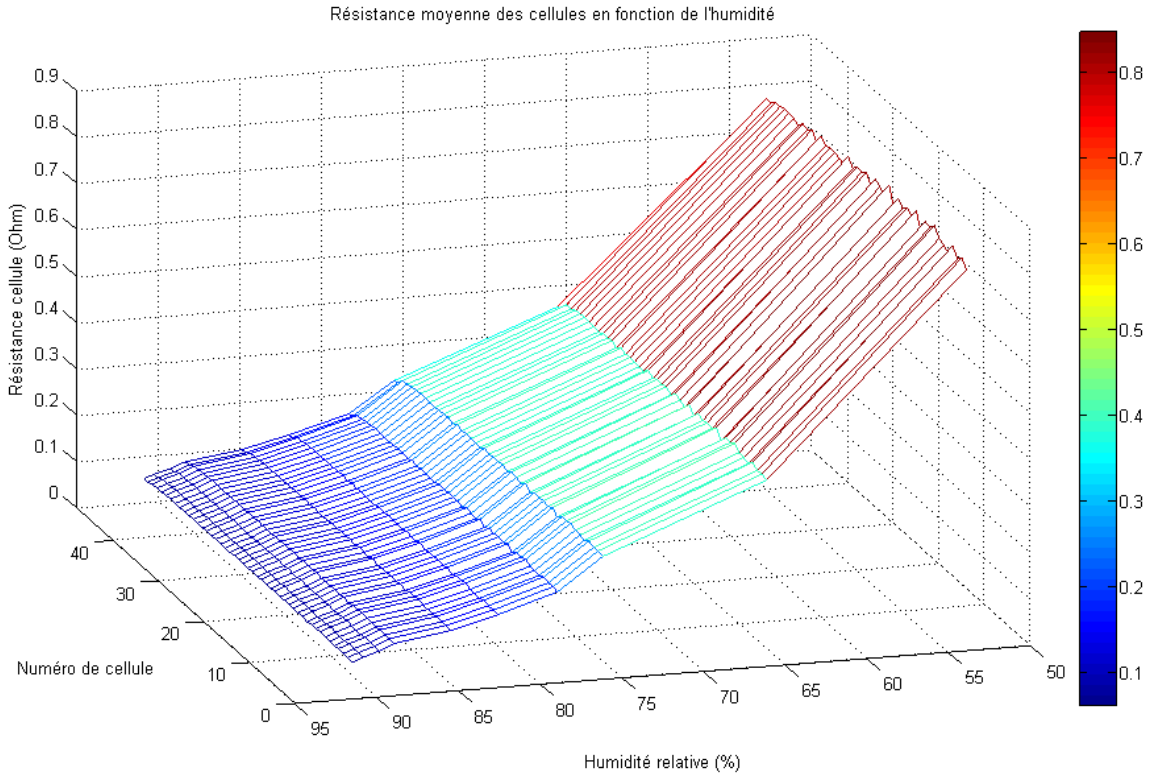


Figure 4.72 : Résistance de cellule individuelle en fonction de l'humidité et à différents paliers de courant

Le taux d'humidité produit par la pile (en sortie) varie entre 50% et 90%. La courbe ci-dessous nous montre l'influence de l'humidité sur la résistance des cellules.

Nous remarquons que plus l'humidité augmente, plus la résistance diminue. Cela est dû à la puissance demandée au module Nexa. En effet, la puissance est directement liée à la production d'eau dans la pile et donc de l'humidité ; et a ainsi une influence directe sur les résistances des cellules. Lorsque la pile produit plus d'énergie, elle consomme plus d'hydrogène et d'oxygène, qui en se consumant produisent de l'eau. La tension diminue et la résistance qui est proportionnelle à la tension diminue également.

L'inondation non contrôlée des cellules a un impact sur la tension et résistance de ces dernières et provoque une chute de la puissance et peut dégrader de façon irréversible la pile.

4.3. Mesures sur la pile complète

La mesure d'impédance trouve une application dans le suivi de l'état de dégradation des membranes de la PAC (par exemple augmentation de l'impédance

en cas de défaillance d'une membrane). L'intérêt de la mesure de l'impédance d'une Pile à Combustible est de mieux comprendre les effets physiques ayant lieu dans ce type de générateur. Ainsi, il est possible d'améliorer l'efficacité et le temps de vie en optimisant les composants comme par exemple la membrane, les électrodes ou le flux des gaz. Toutes les modifications sont valorisées par des mesures d'impédance. Cette démarche réduit considérablement le temps et le coût de développement par un diagnostic en temps réel du système.

Pendant son utilisation, les paramètres d'alimentation en gaz et de la gestion de l'eau doivent toujours être vérifiés et ajustés. Si cela n'est pas possible, les piles se dégradent très vite et sont moins efficaces. Pour augmenter la durée de vie et l'efficacité de la pile, des mesures d'impédances sont un outil envisagé. Dans ce cas spécial, la mesure d'impédance ne doit pas influer sur le déroulement normal du système dans lequel la pile se trouve. La mesure de l'impédance d'une Pile à Combustible peut se faire par différentes méthodes. La méthode choisie et mise en œuvre est celle de la spectroscopie d'impédance.

C'est une méthode qui a l'avantage de ne pas influencer sur le fonctionnement de la pile à combustible. Le principe repose sur l'application d'une faible tension sinusoïdale (perturbation) superposée à la tension nominale et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage du courant de réponse (Inversement le signal d'entrée peut être le courant et le signal réponse, le potentiel).

Le rapport des amplitudes tension / courant définit le module de l'impédance |Z| et le déphasage entre la tension et le courant complète l'information pour donner accès aux parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe Z. Lors des mesures, on balaye une gamme (généralement assez large) de fréquences ou spectre de fréquences. C'est de là que vient sa dénomination de méthode spectroscopique. L'impédance est représentée dans le diagramme de Nyquist.

Lors de précédentes mesures à vide sur les trois dernières cellules, nous nous sommes aperçus que les deux dernières cellules (proches de la cathode) sont les plus inondés, leur tension nominale chute lors d'une accumulation d'eau (purge toutes les 8 min 40). Ce temps se réduit lorsque la pile débite plus de courant.

Les mesures sont faites sur le stack complet avec la carte de contrôle. Cette carte gère la pile tant au niveau sécurité qu'au niveau relevé des données des différents capteurs intégrés en usine. La plage de courant utilisée par la pile varie de 1A à 10A par pas de 1A. Les relevés sont automatisés par un programme VBA sous Excel qui

permet la commande des différents appareils (GBF et Charge), le relevé des données, le calcul de l'impédance de la PAC et son tracé.

La plage fréquentielle utilisée varie de 8mHz à 10kHz. En effet, pour obtenir un spectre d'impédance, il est nécessaire de mesurer l'impédance complexe dans une bande de fréquences intéressantes. Pour une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC), le spectre est généralement choisi dans une bande de fréquences allant de 1Hz à 10Khz. Le nombre de points pris par décade varie entre 8 et 10 points. En effet, la résistance interne de la pile à combustible est donnée par l'intersection de l'arc hautes fréquences avec l'axe des réels (cette intersection intervenant généralement entre 2kHz et 5kHz), une marge de sécurité est alors ajoutée pour englober la plupart des piles à combustible.

4.3.1. Impédance de la pile à pression fixe

La mesure d'impédance sur le stack à été faite à deux valeurs d'amplitude pour le signal d'excitation (courant imposé) : 200mV et 1V.

Nous avons remarqué pendant les mesures avec une excitation de 200mV, que les résultats étaient bruités, ce qui peut impliquer un effet parasite sur la carte de contrôle sur les valeurs récupérées par la charge (figure 4.73).

Nous avons donc envisagé les mesures à un signal d'excitation ayant une amplitude de 1V, ce qui nettoie considérablement les résultats d'impédance finaux (figure 4.74). Une mesure à cette amplitude n'a aucun impact sur le système étant donné que l'on fait la mesure sur l'ensemble de la pile qui débite au maximum 50V.

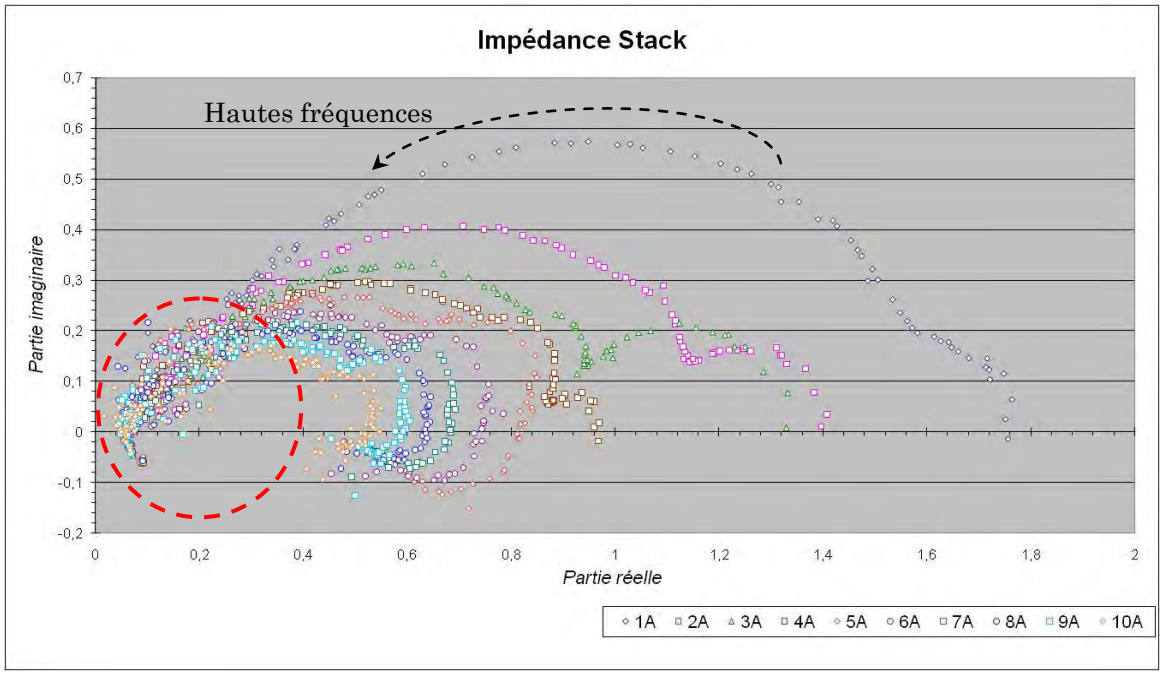


Figure 4.73 : Impédance stack (amplitude signal excitation 0.2V)

Sur la figure ci dessus, nous pouvons voir une perturbation aux hautes fréquences (gauche des courbes), ce qui peut provenir de la carte de contrôle qui est toujours reliées à la pile et cela pendant toute la phase des mesures. Cette carte envoie constamment des données sur le comportement de la pile via différents capteurs intégrés.

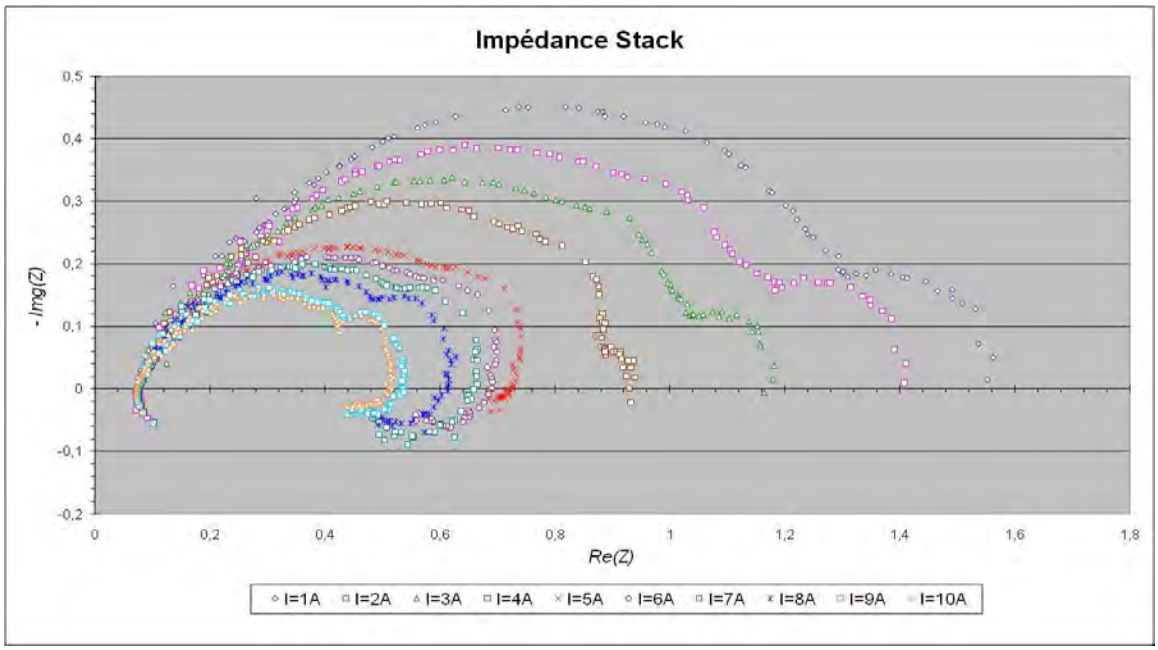


Figure 4.74 : Impédance stack (amplitude signal excitation 1V)

Sur la courbe ci-dessus, nous pouvons voir qu'à un signal d'excitation de 1V, les courbes aux hautes fréquences sont complètements assainies.

La carte de contrôle ne perturbe plus les mesures d'impédance.

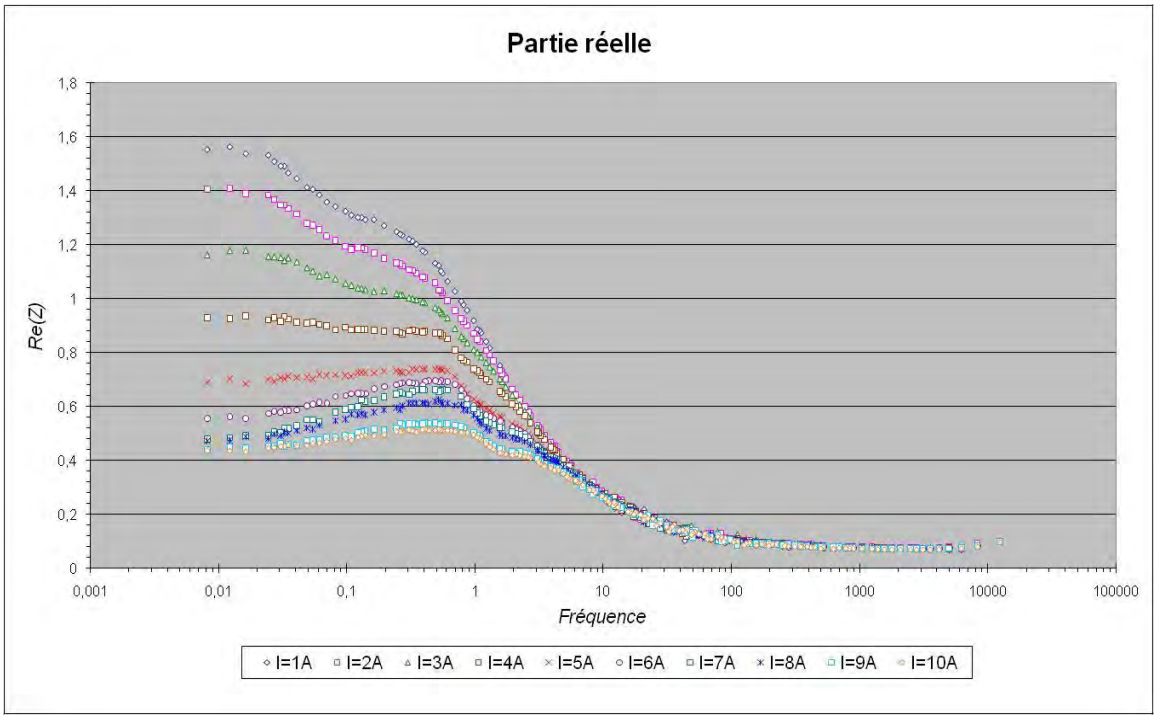


Figure 4.75 : Partie réelle en fonction de la fréquence

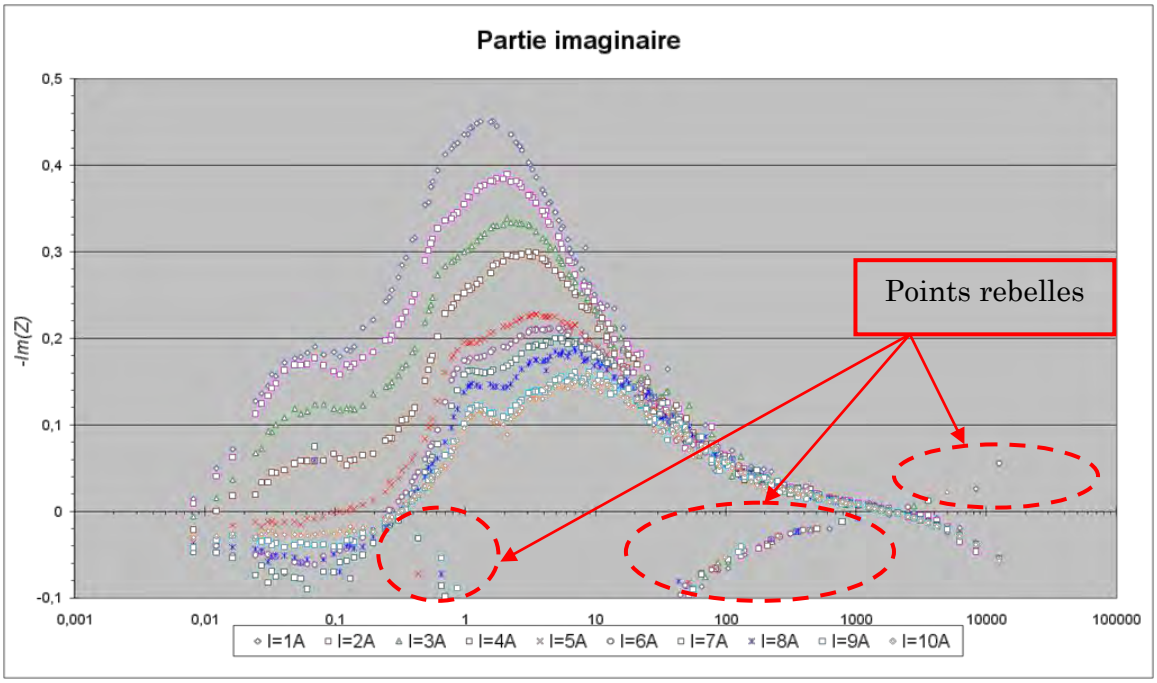


Figure 4.76 : Partie imaginaire en fonction de la fréquence

Sur la figure 4.76, nous pouvons remarquer certains points qui sortent de la continuité de la courbe (points rebelles). Ces quelques incohérences proviennent des quelques ratés de synchronisation entre les différents appareils de mesures qui peuvent apparaitre à certains moments.

Nous pouvons remarquer sur la figure 4.74, au niveau des formes du graphe de Nyquist qu'aux courants 1A, 2A, 3A et 4A nous avons une forme d'impédance représentée par 3 lobes et qu'aux courants 5A, 6A, 7A ,8A, 9A et 10A, l'impédance n'est plus représentée que par 2 lobes. Ces différents lobes correspondent à différentes régions d'effets opérants à l'intérieur de la pile à combustible. D'après [WEN07], le graphe de Nyquist d'une hypothétique pile peut être représenté sous la forme suivante :

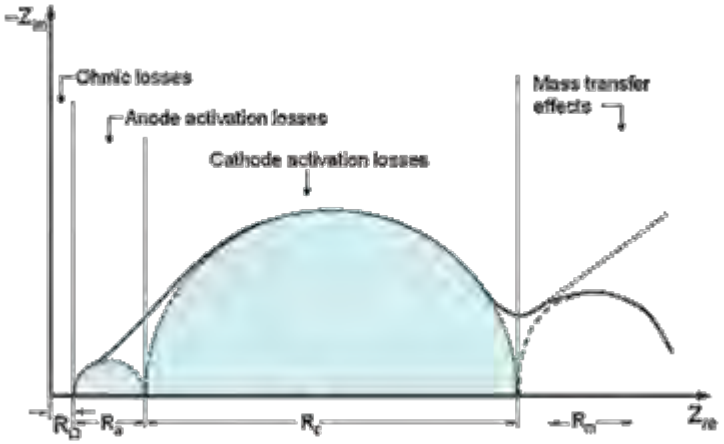


Figure 4.77 : Graphe théorique d'une pile à combustible

Les quatre régions représentent quatre pertes dans la pile à combustible, et la taille de chaque lobe est corrélée à l'amplitude de chaque perte.

La résistance R_Ω représente la résistance totale ohmique de la pile à combustible. Elle peut être exprimée comme la somme des résistances des fils/contacts et de la résistance ohmique de chaque cellule composant la pile. La résistance d'une seule cellule consiste dans la somme des résistances ohmique de la membrane, de l'anode, de la cathode, des plaques bipolaires et des différents contacts (électrode/membrane et électrode/plaque bipolaire).

Les deux résistances R_a et R_c représentent respectivement les pertes qui interviennent au niveau de l'anode et de la cathode. Dans notre cas, et suivant le

courant demandé, nous avons une résistance de polarisation R_p (somme de la résistance de l'anode R_a et de celle de la cathode R_c) qui est représentée par le grand lobe, la résistance R_m est représentée par le petit lobe en basses fréquences.

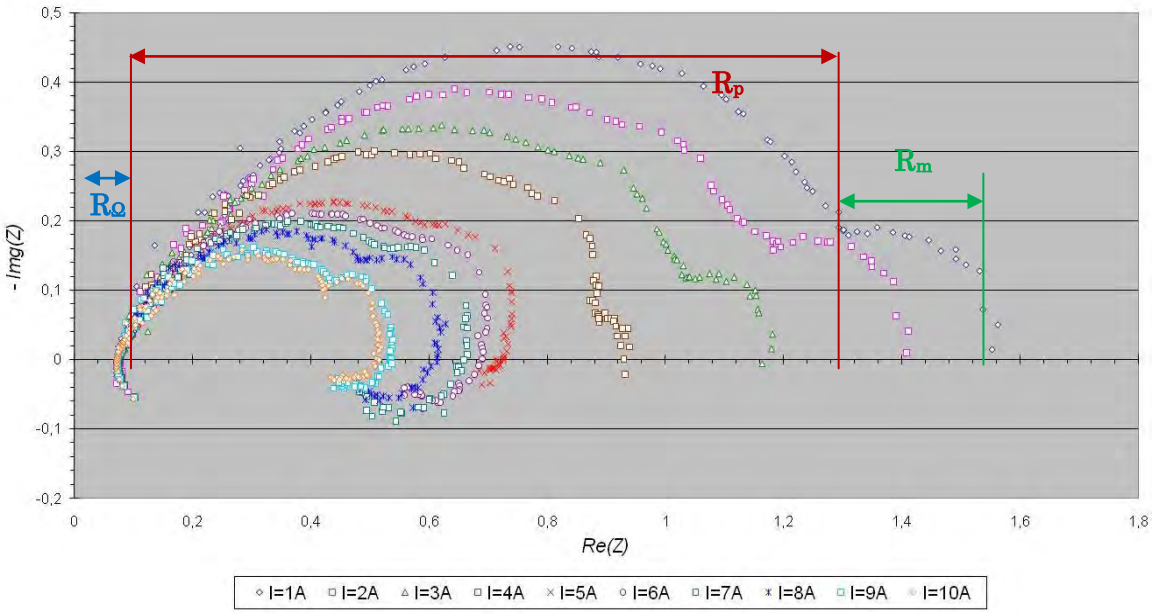


Figure 4.78 : Les différentes résistances sur les graphes de Nyquist

Voici les valeurs relevées pour les mesures d'impédance faites sur la pile Nexa :

Courant imposé (A)	Résistance ohmique R_Ω (Ω)	Résistance de polarisation R_p (Ω)	Résistance de transfert de masse R_m (Ω)
1	0.07	1.23	1.55
2	0.07	1.12	1.40
3	0.07	0.96	1.17
4	0.07	0.81	0.92
5	0.07	0.52	0.72
6	0.07	0.5	0.68
7	0.07	0.45	0.65
8	0.07	0.4	0.61
9	0.07	0.36	0.53
10	0.07	0.35	0.50

Tableau 4.10 : Valeurs des impédances en fonction du courant imposé

Nous remarquons d'après ces relevés d'impédances, que la résistance ohmique est identique pour les 10 courants mesurés.

Seules les résistances R_p et R_m diffèrent. En effet, suivant l'intensité demandée à la pile, les pertes au niveau de l'anode et de la cathode ne sont pas identiques, plus le courant demandé est grand, plus les pertes sont grandes et plus la résistance diminue.

La résistance Rp (qui est la somme de la résistance de l'anode Ra et de celle de la cathode Rc) influence directement sue la résistance de transfert de masse qui diminue également.

4.3.2. Impédance de la pile à pression variable

La mesure d'impédance à pression variable a été faite sur trois niveaux de courants (1A, 5A et 10A) et à des variations de pressions allant de 2bars à 11.6bars par pas de 2bars.

Les résultats obtenus nous indiquent une variation de l'impédance en fonction de la pression appliquée, plus la pression est forte, plus les impédances baissent.

Nous avons également fait des relevés de la tension de sortie de la pile en faisant varier la pression d'Hydrogène pour éventuellement déceler une influence de cette dernière sur la tension globale de la pile. Nous avons remarqué qu'il existe bien une variation de la tension lors d'une basse et haute pression. Pour une pression moyenne (4bars à 10bars), la tension redescend et est inférieure à celle relevée pour 2bars et 11.6bars.

Voici les résultats obtenus :

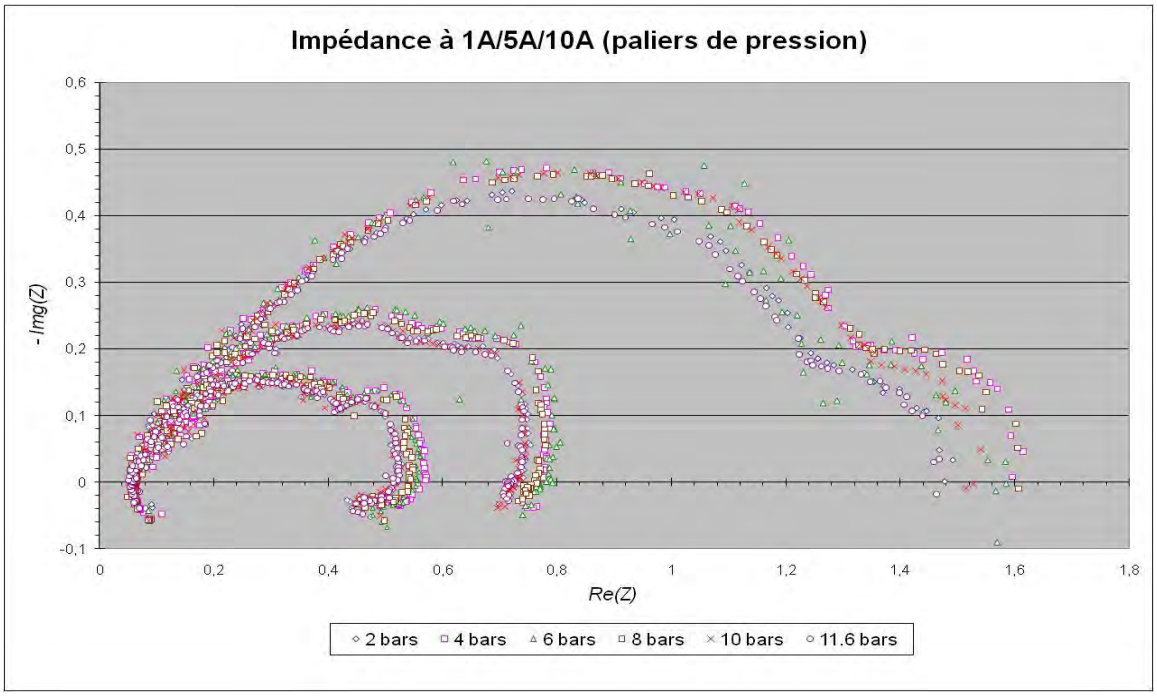


Figure 4.79 : Impédance à différentes pressions

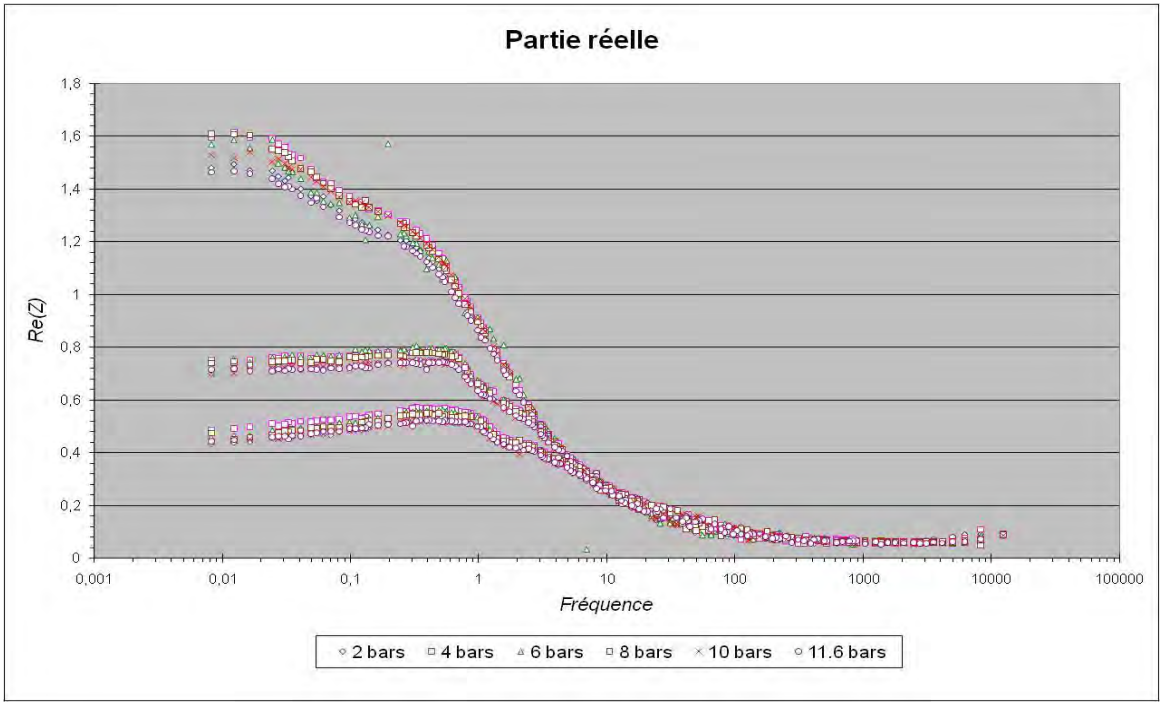


Figure 4.80 : Partie réelle en fonction de la fréquence à différentes pressions

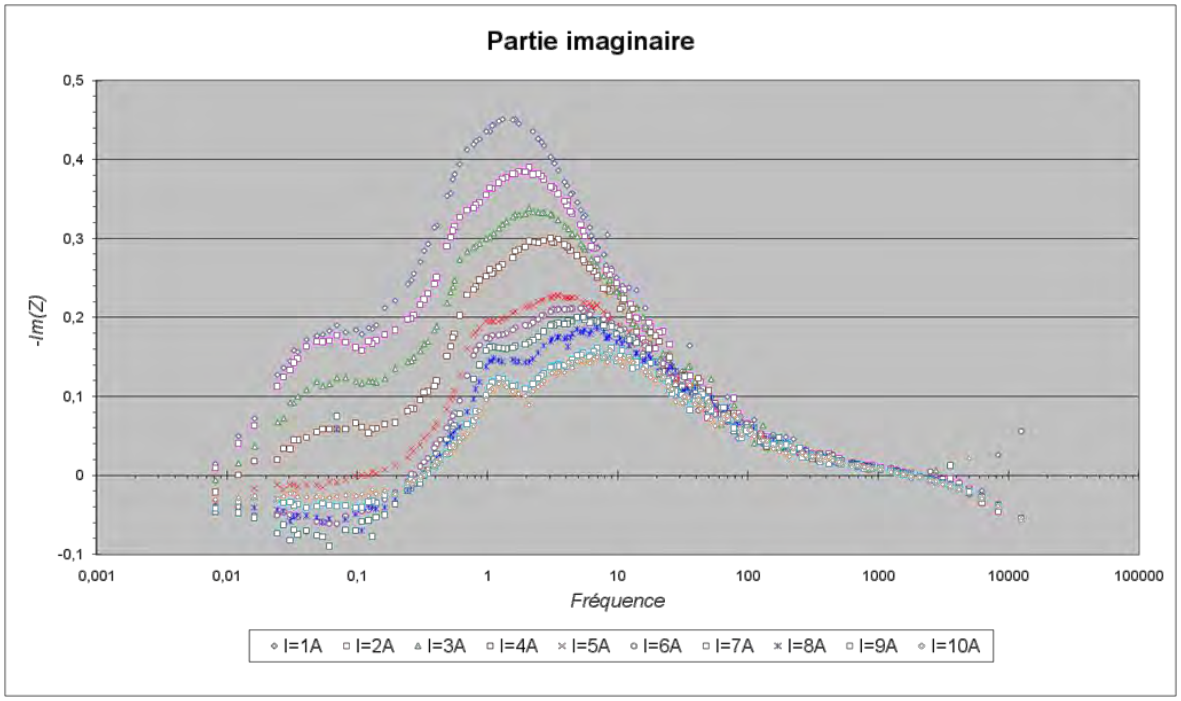


Figure 4.81 : Partie imaginaire en fonction de la fréquence à différentes pressions

Ces différentes courbes représentent l'impédance de la pile à trois niveaux de courant (1A, 5A et 10A) et cela à différentes pressions allant de 2 bars à 11.6 bars. Nous pouvons remarquer d'après les résultats, que lorsque la pression augmente, l'impédance diminue et cela quelque soit le courant demandé. Les avantages d'un fonctionnement à pression élevée sont une augmentation de la puissance de la pile. La pression influe directement sur l'équation de Nernst qui régit la tension de la cellule élémentaire.

Il subsiste quand même des inconvénients à travailler à pression élevée, un de ces inconvénients étant les pertes auxiliaires (au niveau du compresseur, etc…). En effet plus la pression est élevée, plus le compresseur est sollicité. Le débit en oxygène devient ainsi plus conséquent.

4.4. Influence de l'humidité sur l'impédance complexe du stack

Cette partie présentera les résultats obtenus lors de nos mesures d'humidité et d'impédance conjointes.

Des mesures d'humidité ont été faites en parallèle à celles d'impédance pour une corrélation entre ces deux grandeurs.

Pour cela, nous nous référons aux résultats d'impédance obtenus en charge, et plus précisément au tableau 3.10 qui récapitule les différentes impédances intervenant dans la pile à combustible suivant le courant demandé.

A cela, nous corrélons la différence de taux d'humidité relevé au sein de la pile.

Courant	Taux d'humidité moyen (%)	Résistance ohmique R_Ω (Ω)	Résistance de polarisation R_p (Ω)	Résistance de transfert de masse R_m (Ω)
1A	79.42	0.064	1.07	1.288
2A	78.6	0.064	0.912	1.11
3A	82.66	0.064	0.884	1.03
4A	84.14	0.064	0.83	0.93
5A	86.72	0.064	0.686	0.80
6A	88.39	0.064	0.525	0.688
7A	89.59	0.064	0.429	0.642
8A	90.79	0.064	0.385	0.586
9A	91.35	0.064	0.37	0.561
10A	91.68	0.064	0.346	0.533

Tableau 4.11 : Mesures d'impédances et d'humidités

Nous remarquons d'après ces résultats, que le taux d'humidité moyen en sortie de la pile augmente avec le courant. Plus la pile débite, plus il y a fabrication d'eau et donc concentration d'humidité dans la pile.

La résistance ohmique ne varie pas pour les même raisons évoquées précédemment. L'influence de l'humidité sur la résistance est visible. Plus le courant augmente, plus l'humidité augmente et plus la résistance diminue.

Le taux d'humidité moyen que produit la pile est compris entre 79% et 92% à des températures constantes. Par rapport au résultat du tableau 3.11 qui sont les mesures d'impédances faites mais à un taux d'humidité plus faible, nous pouvons remarquer que la valeur de la résistance ohmique a diminué (0.07Ω pour une humidité moyenne comprise entre 50% et 90% et 0.064 Ω pour une humidité moyenne comprise entre 79% et 92%). Les résistances de polarisation et de transfert de charges, quant à elles, augmentent. Plus le taux d'humidité augmente, plus ces

résistances augmentent. A sec, l'intersection gauche de la courbe se déplace vers la droite indiquant une augmentation de la résistance membranaire. La largeur du lobe augmente, ce qui signifie que la résistance de transfert de charge augmente aussi. Lors d'un taux d'humidité plus grand, la largeur du lobe diminue ce qui implique que la résistance de transfert de charge diminue également. Cet aspect peut être remarqué sur les valeurs du tableau 3.11, lorsque le courant débité augmente, il y a production d'eau plus conséquente, ce qui a pour effet de plus humidifier les gaz en sortie de la pile. Cette humidification des gaz implique la diminution de la résistance de charge qui passe de 1.288Ω à 533mΩ.

5. Conclusion

Nous avons décrit au travers de ce chapitre l'instrumentation mise en œuvre pour la mesure d'impédance et d'humidité de la pile Nexa. Nous avons également présenté l'instrumentation pour la mesure de résistances individuelles de chaque cellule.

Les mesures d'impédance et d'humidité nous ont permis de faire une corrélation entre ces deux grandeurs, nous avons remarqué qu'à sec, il existe une augmentation de la résistance membranaire et de la résistance de transfert de charge. Lors d'un taux d'humidité plus grand, ces deux résistances diminuent. Nous pouvons démontrer qu'il existe une chute de la résistance et donc de la tension globale lors d'une humidification trop grande.

Les mesures d'impédance et de résistances individuelles de chaque cellule montrent que le taux d'humidité produit par la pile (en sortie) varie entre 50% et 90%. Les différents résultats démontrent que plus l'humidité augmente, plus la résistance individuelle de la cellule diminue. Cela est dû à la puissance demandé au module Nexa.

Ces différentes constatations et corrélations humidité impédance et humidité résistance nous montrent qu'à un taux d'humidité très grand, ce qui s'assimilerait à une inondation, les différentes résistances (transfert de charge, membranaire) diminuent, ce qui a une incidence directe sur la tension globale de la pile et son rendement. A un taux d'humidité trop faible, la membrane sèche, ces résistances sont très élevées, ce qui implique un courant de sortie plus faible.

6. Perspectives

Les méthodes de diagnostics embarqués dans le domaine de l'automobile, «OBD pour On-Board Diagnostics», se développent très fortement pour la surveillance, l'anticipation de pannes, le profil de conduite ou le respect de législation liées à la pollution, en particulier sur les technologies émergentes autour de la pile à combustible. Les études conduites sur l'évolution des caractéristiques d'une PAC en fonctionnement s'orientent ainsi soit vers la mesure de tension délivrée par chacune des cellules élémentaires, soit vers la mesure de caractéristiques physiques globales au niveau d'un ensemble de cellules. Une des perspectives à ce travail de thèse serait de miniaturiser le banc de mesure développé pour en faire une carte électronique ou module embarquable « gestion de la pile » dans un véhicule pour la surveillance et l'anticipation de la dégradation de cellules ou du stack.

Je propose un réseau de capteurs intelligents qui apporterait un complément d'information sur l'état de la pile, notamment les différentes températures (stack, ambiante, etc…), les différentes pressions des gaz, les tensions, courants, etc… Toutes ces grandeurs mesurées en temps réel transiteraient via le bus CAN du véhicule et seraient traitées par le module « gestion de la pile ». Ainsi, le conducteur sera avertit en temps réel du fonctionnement et de l'état de son moteur. Des données initiales « pile neuve » seront stockées sur une mémoire. Ci-dessous une proposition d'intégration de notre banc de mesure au sein d'un véhicule :

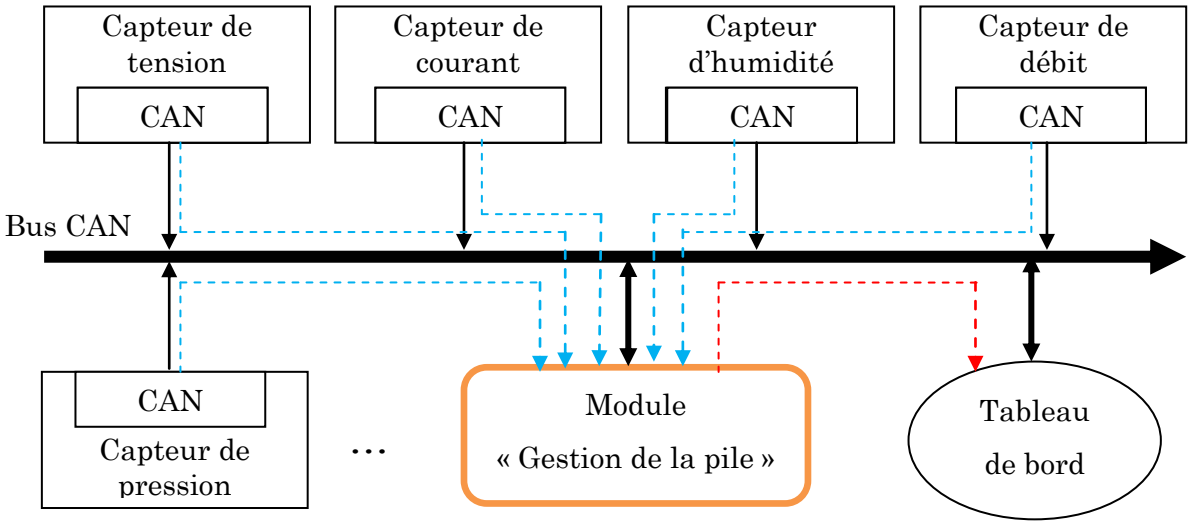


Figure 4.82 : Proposition d'architecture intégrant le banc de mesure

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

La pile à Combustible constitue une des alternatives à l'énergie fossile à moyen terme dans le domaine du transport. Un certain nombre de paramètres empêchent, pour l'instant, son développement. Parmi ces freins, nous citerons l'usure rapide des membranes. Cette usure est en partie due à une mauvaise gestion de l'humidité dans la PAC. Si les gaz réactifs entrent secs dans la pile à combustible, ils vont assécher la membrane en venant en son contact.

Pour éviter ce problème, les gaz sont préalablement humidifiés avant d'entrer dans la pile. En revanche, la réaction se produisant au niveau de la cathode entre l'oxygène et l'hydrogène produit de l'eau ; ceci peut engendrer l'inondation des membranes. L'assèchement ou l'inondation jouent un rôle négatif dans la conductivité électrique des membranes ce qui réduit leur performance et augmente l'usure des membranes.

La Spectroscopie d'Impédance est un outil d'analyse des limitations par le transport de matière aux électrodes et plus précisément à la cathode de la PEMFC fonctionnant sous air (influence des conditions opératoires : température, débit, pression, humidité des membranes). En effet, les variations de l'impédance complexe en fonction de la fréquence permettent de remonter à des caractéristiques comportementales complexes d'un système. Le comportement fréquentiel fait également apparaître des singularités spécifiques de certains phénomènes. La mesure d'impédance trouve une application dans le suivi de l'état de dégradation des membranes de la PAC (par exemple augmentation de l'impédance en cas de défaillance d'une membrane). Une approche système a été choisie, et qui vise à mesurer l'impédance globale de la PAC en fonction de la fréquence afin d'en déduire un modèle électrique de la pile en charge.

La modélisation dynamique de la pile à combustible par VHDL-AMS nous a permit de caractériser la pile Nexa au niveau électrique. Nous distinguons les cellules, de la première à la 45ème de celles 46ème et 47ème, pour faire apparaître le rôle de l'humidité dans les mesures. Nous avons utilisé les résultats expérimentaux dans ce travail de modélisation pour que celui-ci soit au plus près de la réalité du fonctionnement de la PAC. Au niveau des résultats DC, le modèle répond assez bien au changement de puissance. Aucune constante de temps ou temps de montée n'est

observée lors des changements. L'apparition du système de purge et l'influence des deux dernières cellules sur la tension totale de la pile est visualisable au niveau des courants 6A et 3A correspondant chacun à l'intervalle 240-300s et 440-600s. Cette influence a un impact direct sur l'allure de la courbe de tension qui devient décroissante. Les résultats en AC démontrent des pertes d'activation extrêmement élevées, car une température de 36°C est une température relativement faible pour le fonctionnement des piles à combustible de type PEM. La résistance de polarisation augmente avec le nombre de cellule. Elle est égale à la somme de chaque résistance de polarisation de l'ensemble des cellules. La résistance ohmique ne varie pas, elle est identique pour l'ensemble des 10 courants. La résistance de polarisation diminue avec l'augmentation du courant. Elle est de 1,477 Ohms à un courant de 1A et de 0,425 Ohms à un courant de 10A.

La partie expérimentale, de ce mémoire porte sur les mesures effectuées sur la pile. L'étude de l'influence de la pression sur la tension globale de la pile fait apparaitre à pression élevée une tension de sortie de la pile plus élevée qu'à pression faible. Entre une pression de 2 Bars et de 11.6 Bars, nous avons un gain de tension de 0.021V pour un courant de 1A, de 0.38V pour un courant de 5A et de 0.184V pour un courant de 10A.. Les résultats de mesures d'impédance et de résistances individuelles de chaque cellule montrent que le taux d'humidité produit par la pile (en sortie) varie entre 50% et 90%. Les différents résultats démontrent que plus l'humidité augmente, plus la résistance individuelle de la cellule diminue. Cela est dû à la puissance demandé au module Nexa. Les résultats d'impédances complexes obtenues à différents courants montrent que la résistance ohmique est identique pour les 10 courants mesurés. Seules les résistances R_p et R_m diffèrent. En effet, suivant l'intensité demandée à la pile, les pertes au niveau de l'anode et de la cathode ne sont pas identiques, plus le courant demandé est grand, plus les pertes sont grandes et plus la résistance diminue. La résistance Rp (qui est la somme de la résistance de l'anode Ra et de celle de la cathode Rc) influence directement sue la résistance de transfert de masse qui diminue également.

Les résultats, tant au niveau DC que AC, montrent une bonne corrélation entre la modélisation et l'expérimentation.

Les résultats obtenus dans chaque étape, tant théorique qu'expérimentale, seront mis à profit pour la suite de ce travail en vue d'arriver au diagnostic embarqué de la pile à combustible dans le domaine de l'automobile. Le banc de mesure développé pourra être miniaturisé sur une carte électronique comprenant un microcontrôleur pouvant remplacer l'ordinateur, un VCO remplaçant le générateur de fonction et une partie FPGA pour le traitement des données. Un réseau de capteurs intelligents installés sur la pile fournira ces différentes données. Une carte ou module permettra par la suite de faire du diagnostic et de la surveillance en temps réel par bus CAN d'une pile à combustible sur véhicule.

Tables des figures

Figure 1.1 : principe de fonctionnement d'une pile à combustible 5
Figure 1.2 : Première Pile à Combustible réalisée par W.Grove. 6
Figure 1.3 : vue éclatée d'une cellule élémentaire de pile à combustible..... 8
Figure 1.4 : Pile Nexa 1.2kW de BALLARD 20

Figure 2.5 : Réponse théorique d'une PAC lors d'une interruption de courant..... 24
Figure 2.6 : La tension mesurée lors d'une interruption de courant 25
Figure 2.7 : Dispositif de mesure utilisant la méthode du courant interrompu.... 25
Figure 2.8 : Indicateur de l'état d'humidité dans une Pile à Combustible 26
Figure 2.9 : Banc de mesure pour la méthode ampérovoltamétrie cyclique 27
Figure 2.10 : Balayages possibles pour la méthode ampérovoltamétrie cyclique . 28
Figure 2.11 : Circuit simulant un générateur fonctionnant sur une charge 29
Figure 2.12 : Circuit équivalent général d'une Pile à combustible 31
Figure 2.13 : Méthode potentiostatique 31
Figure 2.14 : Méthode modulation de charge 32
Figure 2.15 : Banc de mesure et équipements proposés par Agilent 33
Figure 2.16 : Courant en fonction du temps lors de la mesure du spectre 35
Figure 2.17 : Localisation des problèmes de gestion d'eau dans les PAC 38
Figure 2.18 : Installation des capteurs de courant et d'humidité dans la cellule.. 43
Figure 2.19 : Structure du capteur d'humidité..... 46
Figure 2.20 : Schéma de système et le placement du capteur 47
Figure 2.21 : Résultats de mesure thermocouple / microcapteur de température 47
Figure 2.22 : Emplacement des capteurs..... 48

Figure 3.23 : Rendement d'une pile H2/O2 comparé au rendement de Carnot..... 58
Figure 3.24 : Exemple expérimental d'impédance d'une Pile PEM Nexa 1.2kW .. 63
Figure 3.25 : Principe de linéarisation autour d'un point de fonctionnement..... 65
Figure 3.26 : Influence du paramètre n sur l'élément CPE..... 67
Figure 3.27 : Impédance de Warburg dans le plan Nyquist 68
Figure 3.28 : Impédances en série..... 68
Figure 3.29 : Impédances en parallèle 69

Figure 3.30 : Diagramme de Nyquist de l'impédance d'un circuit RC série 69
Figure 3.31 : Diagramme de Nyquist de l'impédance d'un circuit RC parallèle 70
Figure 3.32 : Impédance d'un circuit Rs en série avec RC parallèle 71
Figure 3.33 : Schéma électrique d'une cellule élémentaire d'une PAC.....71
Figure 3.34 : Proposition de schéma d'une cellule élémentaire 74
Figure 3.35 : Amélioration du modèle de la cellule élémentaire proposé 76
Figure 3.36 : Proposition du modèle stack complet.....77
Figure 3.37 : Modèle de la cellule élémentaire proposée et modélisée en AMS 79
Figure 3.38 : Stack complet 1.2kW Nexa.....80
Figure 3.39 : Graphes de Nyquist expérimentaux 81
Figure 3.40 : Schéma électrique des cellules 1 à 45 (VHDL-AMS) 81
Figure 3.41 : Code source VHDL-AMS des cellules 1 à 45 86
Figure 3.42 : Schéma électrique des cellules 46 et 47 (VHDL-AMS) 87
Figure 3.43 : résultats expérimentaux de la purge 88
Figure 3.44 : résultats de modélisation de la purge.....88
Figure 3.45 : Schéma électrique de la pile complète (VHDL-AMS) 89
Figure 3.46 : résultats DC pile Nexa (profil de courant) 90
Figure 3.47 : résultats AC pile Nexa 91
Figure 3.48 : Testbench de l'élement pile à combustible compléte 96

Figure 4.49 : Synoptique du banc de mesure mis en oeuvre 100
Figure 4.50 : a) Signal appliqué et b) réponse de la pile.....101
Figure 4.51 : Banc de mesure par SIE mis en œuvre au LIEN.....102
Figure 4.52 : Contrôle des appareils de mesure 103
Figure 4.53 : Renseignements annexes 103
Figure 4.54 : Données des environnements de mesure.....104
Figure 4.55 : Tableau de mesures 104
Figure 4.56 : Impédance et phase 105
Figure 4.57 : Découpage de l'ensemble des éléments de la pile en trois zones.....107
Figure 4.58 : Schéma du circuit réalisé pour l'acquisition des tensions cellules..108
Figure 4.59 : Ponts diviseurs mis en entrée des six démultiplexeurs.....111
Figure 4.60 : Carte électronique pour la mesure des tensions individuelles.....111
Figure 4.61 : Programme HPVEE® pour l'acquisition des tensions cellules 112
Figure 4.62 : Tension des cellules mesurée manuellement 113

Figure 4.63 : Tension des cellules mesurée automatiquement avec HPVEE® ... 114
Figure 4.64 : Tension globale à différents paliers de pression et de courant. 115
Figure 4.65 : Schématisation de l'installation du capteur d'humidité 118
Figure 4.66 : Installation du capteur en sortie de la pile..... 119
Figure 4.67 : Production d'eau à un courant de a) 1A, b) 5A et c) 10A. 121
Figure 4.68 : Evolution de l'humidité en fonction du temps (pile en charge) 122
Figure 4.69 : Tensions de cellules à différents paliers de courants..... 123
Figure 4.70 : Résistance de cellule individuelle à différents paliers de courant. 124
Figure 4.71 : Schéma du système Nexa 125
Figure 4.72 : Résistance de cellule en fonction de l'humidité et du courant..... 126
Figure 4.73 : Impédance stack (amplitude signal excitation 0.2V) 129
Figure 4.74 : Impédance stack (amplitude signal excitation 1V) 129
Figure 4.75 : Partie réelle en fonction de la fréquence 130
Figure 4.76 : Partie imaginaire en fonction de la fréquence..... 130
Figure 4.77 : Graphe théorique d'une pile à combustible 131
Figure 4.78 : Les différentes résistances sur les graphes de Nyquist 132
Figure 4.79 : Impédance à différentes pressions 134
Figure 4.80 : Partie réelle en fonction de la fréquence à différentes pressions ... 134
Figure 4.81 : Partie imaginaire à différentes pressions..... 135
Figure 4.82 : Proposition d'architecture intégrant le banc de mesure 138

Table des tableaux

Tableau 1.1 : Différents types de piles à combustibles [CEA01] 13
Tableau 1.2 : Caractéristiques de la PAC Nexa 1.2kW de Ballard 21

Tableau 2.3 : Avantages et inconvénients (mesure de l'impédance d'une PAC) 36

Tableau 3.4 : Valeurs expérimentales des composants 82
Tableau 3.5 : Valeurs de modélisation des composants.....84
Tableau 3.6 : Erreur en pourcent entre les valeurs expérimental et simulation ...85
Tableau 3.7 : Temps de purge en fonction de la puissance.....88

Tableau 4.8 : Sélection et balayage automatique des 47 cellules.....109
Tableau 4.9 : Tension en fonction de la pression et du courant 116
Tableau 4.10 : Valeurs des impédances en fonction du courant imposé.....132
Tableau 4.11 : Mesures d'impédances et d'humidités.....136

Références

[AGIL] «Making Fuel Cell AC Impedance Measurements Utilizing Agilent N3300A Series Electronic Loads». Agilent Technologies

[AMP96] «A model predicting transient responses of proton exchange membrane fuel cells», J. C. Amphlett, R. F. Mann, B. A. Peppley, P. R. Roberge et A. Rodrigues,Journal of Power Sources, vol. 61, p. 183– 183, 1996.

[BAL03] «Nexa Power Module User's Manuel », Ballard Power Systems, 2003

[BAS99] «Modelling of Polymer electrolyte membrane fuel cells with variable degrees of water flooding», JJ. Baschuk, Xianguo Li, 86, Journal of Power Sources, p.181-196, October 1999.

[BAU04] «Polymer electrolyte membrane fuel cell modelling : d.c. and a.c. Solutions», Bautista M., Bultel Y., Ozil P.,Chemical Engineering Research and Design, vol 82, p. 907-917, 2004.

[BER91] «Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte», D. M. Bernardi et M. W. Verbrugge, AIChE Journal, vol. 37, no 8, p. 1151–1163, 1991.

[BEV97] «Simulation for a polymer electrolyte fuel cell electrode», D. Bevers, M. WØhr, Yasuda et K. Oguro, Journal of Applied Electrochemistry, vol. 27, p. 1254– 1264, 1997.

[BIC06] Bic communiqué de presse, 10 mai 2006

[BLE03] «Transport réactif en milieu poreux : surface effective», L. Bletzacker, M. Prat et M. Quintard, dans 16e congrès fran¸cais de m´ecanique, Nice, 2003.

[BRO97] «Modelling the pem fuel cell cathode», K. Broka et P. Ekdunge, Journal of Applied Electrochemistry, vol. 27, p. 281–289, 1997.

[BRU09] «PEM fuel cell testing by electrochemical impedance spectroscopy», Carmelo Brunetto, Antonino Moschetto, Giuseppe Tina Electric Power Systems Research, 2009

[BUL98a] «Modelling the mode of operation of pemfc electrodes at the particle level : influence of ohmic drop within the active layer on electrode performance», Y. Bultel, P. Ozil et R. Durand, Journal of Applied Electrochemistry, vol. 28, p. 269–276, 1998.

[BUL98b] «Modified thin film and agglomerate models for active layers of p.e. fuel cells », Y. Bultel, P. Ozil et R. Durand, Electrochimica Acta, vol. 43, pp. 1077–1087, 1998.

[CEA01] «Le principe de la Pile à Combustible», clefs CEA, N° 44 Hiver 2000/2001

[CEA05] «Comment fonctionne une Pile à Combustible», clefs CEA, N° 50/51 Hiver 2004/2005 (partie C)

[CHI08] «Embedded flexible micro-sensors in MEA for measuring temperature and humidity in a micro-fuel cell», Chi-Yuan Lee, Wei-Jung Hsieh, Guan-Wei Wu, Journal of Power Sources, 2008

[CIU03] «PEM fuel cells as membrane reactors: kinetic analysis by impedance spectroscopy», M. Ciureanu, S.D. Mikhailenko, S. Kaliaguine, Catalysis Today 82, p.195–206, 2003

[DGL02] «Modélisation de piles à combustibles par spectroscopie d'impédance électrochimique», J-P. DIARD, N.GLANDUT, P.LANDAUD, B. le GORREC, 5éme colloque V-VELEC, Grenoble, 2002

[DIA96] «Cinétique électrochimique», J-P. Diard, B. Gorrec et C. Montella, Hermann, 1996.

[EIK99] «Electrochemical impedance of the cathode catalyst ayer in polymer electrolyte fuel cells», Eikerling M., Kornyshev A. A, Journal of Electroanalytical Chemistry, vol 475, n°2, p. 107-123, 1999.

[FC05] «Comparison of fuel cell electrolyte, resistance measurement techniques», The Magazine of Fuel Cell Business and Technology, Avril/Mai 2005

[FRI03] «Modélisation et caractérisation d'une Pile à Combustible du type PEM», Wolfgang Friede, thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2003

[GAB06] «An algorithm for estimation of membrane water content in PEM fuel cells», H. Görgün, M. Arcak, F. Barbir, Journal of Power Sources, 157, p. 389–394, 2006

[GAB96] «Mesures d'impédance», C. Gabrielli, Techniques de l'Ingénieur, traité analyse et caractérisation, PE 2 210 – 1 : 20.

[GIN69] «The mechanism of operation of the teflon-bonded gas diffusion electrode : a mathematical model», J. Giner et C. Hunter, Journal of the Electrochemical Society, vol. 116, p. 1124–1130, 1969.

[GLO98] «An evaluation of a macro-homogenous and agglomerate model for oxygen reduction in pemfcs», F. Gloaguen, P. Convert, S. Gamburzev, O. A. Velev et S. Srinivasan, Electrochimica Acta, vol. 43, no 24, p. 3767–3772, 1998.

[GUR02] «Cold start effects on performance and efficiency for vehicle fuel cell system», S. Gurski, Master thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, 2002.

[HAL04] «Pile à Combustible à membrane polymère», Jean Hamelin, Marie Andrée Leduc, Institut de Recherche sur l'Hydrogène Trois-Rivières, Québec, présentation, 2004

[HAR04] «Evaluating pem fuel cell system models », K. Haraldsson et K.Wipke, Journal of Power Sources, vol. 126, p. 88–97, 2004.

[HIN09] « Novel in situ measurements of relative humidity in a polymer electrolyte membrane fuel cell », G. Hinds, M. Stevens, J. Wilkinson, M. de Podesta and S. Bell, Journal of Power Sources, 2009

[JOH01] «Modelling of a proton exchange membrane fuel cell system for automative applications », K. Johansson, Master thesis, Royal Institue of Technology, 2001.

[MAC87] «Impedance spectroscopy », J. Ross Macdonald, Wiley, 1987.

[MAG01] «Modelling polymer electrolyte fuel cells : an innovative approach », G. Maggio, V. Recupero et L. Pino, Journal of Power Sources, vol. 101, p. 275–286, 2001.

[MAN00] «Development and application of a generalized steady-state electrochemical model for a pem fuel cell», R. F. Mann, J. C. Amphlett, M. A. Hooper, H. M. Jensen, B. A. Peppley et P. R. Roberge, Journal of Power Sources, vol. 86, p. 173–180, 2000.

[MAR98] «Gestion de l'eau dans les Piles à Combustible», Marielle Marchand, thèse INPG, 1998

[MEN00] «Design and experimental characterization of polymer electrolyte membrane fuel cells », T. Mennola, Thesis for the degree of licentiate of technology, Helsinki University of Technology, 2000.

[MHM02] «Hardware Development for Impedance Spectroscopy on a 4-Cell PEMFC Stack Under Load», W. Mérida, D. Harrington, G. F. McLean et N. Djilali, Proceedings of the XIV Canadian Hydrogen Conference, Canada, 2002

[MIK01] «Experimental studies on polymer electrolyte membrane fuel cell stacks», Mikko Mikkola, these, Université de Technologie d'Helsinki, 2001

[MIR08] «Modelling of fuel cell using multi domain VHDL-AMS language», B. Blunier, A. Miraoui, 177, Journal of Power Sources, Issue 2, p. 434-450, March 2008

[NEW75] «Porous-electrode theory with battery applications», J. Newman et W. Tiedemann, AIChE Journal, vol. 21, no 1, p. 25–41, 1975.

[NKS06] «Measurements of humidity and current distribution in a PEFC», H. Nishikawa, R. Kurihara, S. Sukemori, T. Sugawara, H. Kobayasi, S. Abe, T. Aoki, Y. Ogami, A. Matsunaga, Journal of Power Sources, 155, p. 213–218, 2006

[OKA96] « Theory of water management at the anode side of polymer electrolyte fuel cell membranes », Okada T ., Xie G. and Tanabe Y.,Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol . 413, p. 49-65, 1996.

[PRI99] « Les piles à combustibles – état du développement », Michel Prigent, 1999

[PRO01] «The birth of the fuel cell – But who is the father ?», Don Prohaska, Boston/USA, 2001

[RAP03] «Fuel Cell magazine – Performing AC impedance measurements on fuel cells», Gary RAPOSA – Agilent Technologies, 2003

[SAD04] «Electronique de Puissance du Futur'04 », I. Sadli, S. Raël et B. Davat, Toulouse, 2004.

[SAI04] «Contribution à l'étude systémique de dispositifs énergétiques à composants Electrochimiques», R. Saisset, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2004.

[SCH04] «Systèmes de processus légers : concepts et exemples», P. Schott, dans France Deutchland Fuel Cell Conference FDFC'04, p. 384–388, Belfort, 2004.

[SPR96] «Characterization of polymer electrolyte fuel cells using AC impedance spectroscopy », Springer T. E., Zawodzinski T. A., Wilson M. S. and Gottesfeld S., J. Electrochem. Soc., Vol. 143, N° 2, p. 587-599, 1996.

[SQU99] «An empirical equation for polymer electrolyte fuel cell behaviour », G. Squadrito, G. Maggio, E. Passalaqua et F. L. A. Patti, Journal of Applied Electrochemistry, vol. 29, p. 1449–1455, 1999.

[STEV98] «Piles à Combustibles», Philippe STEVENS, Frédéric NOVELCATTINA, HAMMOU, C. LAMY, M. CASSIR, Techniques de l'ingénieur, 1998

[SUI99] «Modeling and optimization of a pemfc catalyst layer», P. C. Sui, L. D. Chen, J. P. Seaba et Y. Wariishi, dans SAE (The Engineering Society for Advancing Mobility Land Sea Air and Space) Congress, Detroit, Michigan, 1999.

[USM06] « Dynamic modeling of proton exchange membrane fuel cell using non integer derivatives», M. Usman Iftikhar, 160, Journal of Power Sources, p.1170-1182, March 2006.

[VIA06] «VIASPACE Files Patent Application on Hydrogen Fuel Cell Humidity Measurement Instrument», VIASPACE, 2006

[VLA04] « Secondary differential impedance analysis – a tool for recognition of CPE behavior », D. Vladikova, Z. Stoynov, Journal of Electroanalytical Chemistry 572, p. 377–387, 2004

[WAL01] « Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique de piles à combustible à membrane échangeuse de protons », rapport DEA électrochimie INPG, Stéphanie WALKIEWICZ, 2001

[WEN07] «PEM stack test and analysis in a power system at operational load via ac impedance», Wenhua H. Zhu, Robert U. Payne, Bruce J. Tatarchuk, Journal of Power Sources, 169, p. 211–217, 2007

[WMH01] «Measuring individual cell voltages in fuel cell stacks», D. Webb, S.M. Holst, Journal of Power Sources, 103, p. 54–60, 2001

[XIE95] « Water transport behavior in Nafion 117 membranes », Xie G. and Okada T., J. Electrochem. Soc., Vol. 142, N°9, p. 3057-3062, 1995.

[YOK04] «Application note: fuel cell impedance measurements (HFR or EIS)», YOGOKAWA, 2004

Publications

- **Publications avec comité de lecture (Articles de revue)**

E-H Aglzim, A. Rouane, « **Mesure automatique de l'impédance complexe d'une pile à combustible en charge** », REE Revue de l'Electricité et de l'Electronique, N°10, Novembre, pp 25-28, ISSN 1265-6534, 2008

E-H. Aglzim, A. Rouane, M. Nadi , D. Kourtiche, « **Signal Processing for the Impedance Measurement on an Electrochemical Generator** », Sensors and Transducers Journal, vol 90, April, pp 150-159, ISSN 1726-5479, 2008

E-H. Aglzim, A. Rouane, R. El-Moznine, « **An electronic measurement instrumentation of the impedance of a loaded fuel cell or battery** », Sensors Journal, vol 7, octobre, pp 2363-2377, ISSN 1424-8220, 2007

E-H. Aglzim, A. Rouane and B. Kraemer, « **Instrumentation électronique pour la mesure de l'impédance d'une pile à combustible en charge** », Hermes Lavoisier, Vol1, Octobre, pp 229-236, ISBN 978-2-7462-1928-1, 2007

- Communications nationales et internationales avec acte (Articles de congrès)

E-H. Aglzim, A. Rouane, B. Kraemer and M. Nadi, « **Signal processing for the impedance measurement of a fuel cell on load** », ICST2007, November 26-28, 2007, Palmerston North, New Zealand.

E-H. Aglzim, A. Rouane, B. Kraemer and R. El-Moznine, « **Characterization of the resistance of a fuel cell on load by Electrochemical Impedance Spectroscopy**», IEEE EPQU'07, October 9-11, 2007, Barcelona, Spain.

E-H. Aglzim, A. Rouane, B. Kraemer and R. El-Moznine, « **Impedance measurement of a fuel cell on load** », IEEE EUROCON2007, September 9-12, 2007, Warsaw, Poland.

ANNEXE A

DATASHEET DU CAPTEUR D'HUMIDITE VAISALA® HMT 310

RESUME :

Ce travail de thèse traite de la caractérisation par Spectroscopie d'Impédance de l'impédance d'une pile à combustible en charge et plus particulièrement de l'évaluation de l'influence de l'humidité sur les performances de la pile.

Après un état de l'art sur les différentes méthodes de caractérisation de l'impédance d'une pile et les différentes méthodes de mesure de l'humidité, la problématique est posée.

Nous modélisons la pile Nexa de 47 cellules de type PEMFC, en intégrant des mesures expérimentales au niveau du modèle. Le modèle dynamique décrit en VHDL-AMS est un modèle au niveau macroscopique prenant en compte le côté électrique des différentes cellules constituant la pile. Ce modèle prend en compte la caractéristique des deux dernières cellules qui présentent un phénomène d'inondation remarqué lors des mesures expérimentales. Le système de purge de la Nexa est également pris en compte dans le code.

L'étude expérimentale passe par la mise en place d'un banc de mesure pour la caractérisation de l'impédance de la pile Nexa par Spectroscopie d'Impédance, ainsi que la mesure de l'humidité en sortie de la pile. Les mesures d'impédances complexes corrélées à celles de l'humidité nous ont amenées à déterminer l'influence de l'humidité sur les performances de la pile. La concordance entre les résultats du modèle et ceux du banc de mesure, tant en DC que en AC, sont concluants. L'erreur constatée à l'issue de la comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux est inférieure à 1.5%.

Mots-clés : Pile à combustible en charge, Spectroscopie d'Impédance, Modélisation VHDL-AMS, Impédance complexe, humidité relative.

ABSTRACT :

This thesis deals with the characterization of the impedance of an on load fuel cell by Electrochemical Impedance Spectroscopy method and particularly the assessment of the humidity influence on the fuel cell performances.

After a state of the art on different methods to characterize the impedance of a fuel cell and different methods of measuring humidity, the problem is posed.

We model the PEM Nexa stack which consists of 47 cells, integrating experimental measurements. The dynamic model described in VHDL-AMS is a model at the macroscopic level, taking into account the electrical side of individual cells constituting the fuel cell. This model takes into account the characteristics of the last two cells exhibiting the phenomenon of flooding seen in experimental measurements. The purge system of the Nexa is also reflected in the code.

The experimental study involves the establishment of a Testbench for characterizing the impedance of the Nexa fuel cell by Impedance spectroscopy method, and measuring the humidity at the output of the stack. The complex impedance measurements correlated with those of humidity led us to determine the influence of humidity on the performance of the fuel cell. The correlation between the model results and those of the Testbench, both in DC than in AC, are conclusive. The error in between theoretical and experimental results is less than 1.5%.

Keywords : Fuel cell on load, Impedance Spectroscopy, VHDL-AMS modelisation, complex impedance, relative humidity.