



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

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

Discipline ou spécialité :
Génie Electrique

Présentée et soutenue par :
Benoît MORIN

le : mercredi 13 février 2013

Titre :

Hybridation d'une pile à combustible par des supercondensateurs :
vers une solution passive et directe

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

Unité de recherche :
Laboratoire LAPLACE - UMR 5213

Directeur(s) de Thèse :
Christophe TURPIN (Chargé de Recherche CNRS - HDR, LAPLACE, Toulouse)
Stéphane ASTIER (Professeur à l'Université de Toulouse (INPT), LAPLACE, Toulouse)

Rapporteurs :
Daniel HISSEL (Professeur à l'Université de Belfort (UTBM), FCLAB, Belfort)
Stéphane RAEL (Professeur à l'Université de Lorraine (INPL), GREEN, Nancy)

Membre(s) du jury :

Kodjo AGBOSSOU (Professeur à l'UQTR, IRH, Trois-Rivières– Québec)
Pierre-Louis TABERNA (Chargé de Recherche CNRS, CIRIMAT, Toulouse)
Olivier VERDU (Ingénieur, HELION Hydrogen Power, Aix-en-Provence)
Lucien PRISSE (Docteur-Ingénieur, AIRBUS, Toulouse)

Hybridation d'une pile à combustible par des supercondensateurs : vers une solution passive et directe

La faisabilité des applications à piles à combustible (PAC) a été largement démontrée à travers le monde. Les efforts de recherche portent actuellement sur l'amélioration de la durée de vie des PAC et la diminution de leur coût. A ce jour, une PAC ne tolère pas les variations rapides de charges qui entraînent très souvent son vieillissement prématuré. Pour pallier cette faiblesse, une hybridation avec un composant électrochimique de stockage (typiquement des supercondensateurs) est généralement proposée via un ou deux convertisseurs statiques, nécessitant l'implantation d'une gestion énergétique.

Une partie de ces travaux se situe dans le contexte aéronautique et fait suite au projet européen CELINA piloté par AIRBUS. Le projet européen CELINA (2005-2008) a posé la problématique du remplacement de l'éolienne (RAT) actuelle par une pile à combustible pour le réseau électrique de dernier secours sollicité en cas de perte totale des moteurs ou de la génération électrique. Il alimente les charges essentielles : auxiliaires de puissances presque constantes (calculateurs de bord, ...) et les actionneurs de vol (EHA, EMA) qui constituent les principaux consommateurs à caractères très intermittents. Cette étude a permis une classification de trois architectures, dont la validation expérimentale se situant dans le cadre du projet français ISS ayant débuté en 2010 sera exposée.

L'hybridation directe entre une PAC et des supercondensateurs présente les avantages de ne pas mettre en jeu de convertisseur statique et d'une autogestion énergétique naturelle. Partant du constat que toutes les applications embarquées utilisant des PAC sont hybridées et qu'un développement d'architecture et de stratégies est effectué pour chaque cas (mise au point de convertisseurs, lois de commande, etc.). Ceci représente un travail considérable et systématique, ce qui freine l'implantation des systèmes PAC dans les applications embarquées. L'objectif est alors d'étudier la faisabilité d'un composant hybride unique jouant le rôle de source de puissance et d'énergie dont la gestion énergétique est transparente pour l'utilisateur et ne nécessitant pas l'ajout d'une hybridation supplémentaire pour ces applications. Cette thématique fait l'objet de ces travaux de thèse en collaboration avec la société française HELION Hydrogen Power.

Après une présentation de l'introduction des systèmes PAC en aéronautique centrée autour de l'hybridation directe, la suite des travaux regroupe deux grandes thématiques :

- la première concerne l'étude des interactions entre PAC et supercondensateurs lors d'une association directe selon trois approches : théorique, expérimentale et par simulation.
- La seconde concerne la validation expérimentale de trois architectures d'hybridation d'un système PAC retenues pour un contexte aéronautique lors d'études précédentes au laboratoire : une architecture indirecte pour laquelle le stockage possède son convertisseur, une architecture indirecte avec stockage sur le bus DC et une architecture directe.

L'objectif de ces travaux étant d'augmenter le niveau de maturité technologique de ces concepts, ainsi que de comparer les différents moyens retenus pour parvenir à l'hybridation d'un système PAC suivant des critères précis.

Mots-clés : **Hybridation, Directe, Passive, Indirecte, Pile à Combustible (PAC), Supercondensateur, Stratégie de Gestion Energétique, Partage de Puissance**

Hybridization of a fuel cell with ultracapacitors: towards a passive and direct solution

The feasibility of fuel cell (FC) applications has been demonstrated throughout the world. Research efforts are currently focused on improving the lifetime of the FC and reducing their cost. Until today, a FC does not tolerate rapid variations of load that cause in most cases lifetime reducing. To reduce this defect, hybridization with electrochemical storage component (typically ultracapacitors) is generally suggested via one or two static converters, requiring the implementation of an energy management.

Aeronautic applications constitute the framework of these studies. They are the prolongation of studies initiated within the European project CELINA piloted by AIRBUS. The CELINA project (2005-2008) dealt with the replacement of the Ram Air Turbine (RAT) which is currently used for the last emergency electrical network in the case of total losses of engines or electrical generation. This emergency network has to supply the essential loads: the piloting auxiliaries (calculators...) consume a quasi-constant power, and the flight actuators (EHA, EMA) which are the main loads whose consumption is very intermittent. This study resulted in a classification of three architectures for which experimental validation in the framework of the French ISS project started since 2010 will be exposed.

The direct hybridization between a FC and ultracapacitors has the advantages of not involving static converter and provide a natural energy management. The statement of facts is that all embedded applications using FC are hybridized, architecture and strategies development is performed for each case (development of converters, control laws, etc.). This represents a significant and systematic work, which limits the implementation of FC in embedded applications. In this work, the objective is to study the feasibility of a single hybrid component acting as a power and energy source for which energy management is transparent to the user and does not require the addition of another hybridization. This work is part of collaboration with the French company HELION Hydrogen Power.

After a presentation of the insertion of FC in aeronautics centered on the direct hybridization, two major themes are approached:

- The first concerns the study of interactions between FC and ultracapacitors in a direct association according to three approaches: theoretical, experimental and simulation.
- The second concerns the experimental validation of three hybridization architectures for FC considered in previous studies in the laboratory: an architecture for which the indirect storage has its converter, an architecture with indirect storage on the DC bus and a direct hybridization architecture.

The objective of this work is to increase the level of technological Readiness level of these concepts, and to compare the different ways considered to achieve the hybridization of a fuel cell system according to specific standards.

Key-words: Direct, Passive, Indirect, Hybridization, Fuel Cell (FC), Ultracapacitor, Supercapacitor, Electrical Architecture, Energy Management, Power Sharing

REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire PLAsma et Conversion d'Énergie (LAPLACE) sur le site de l'École Nationale Supérieure d'Électrotechnique, d'Électronique, d'Informatique, d'Hydraulique et des Télécommunications (ENSEEIH) de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT) au sein du groupe Groupe Énergie Électrique et Systémique (GENESYS).

Mes premiers remerciements s'adressent à Monsieur Maurice Fadel, codirecteur du LAPLACE, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et à Monsieur Xavier Roboam, pour m'avoir permis de travailler dans son équipe, -dans de très bonnes conditions.

Je remercie également les membres du jury :

- Monsieur Kodjo Agbossou, Directeur de l'École d'ingénierie et Professeur titulaire du département de Génie Électrique et Génie Informatique à l'Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), membre de l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène à l'UQTR, pour avoir présidé le jury d'une manière remarquable.
- Monsieur Daniel Hissel, Professeur à l'Université de Belfort (UTBM), responsable de l'équipe "Systèmes hybrides et systèmes PAC" au FEMTO-ST (Franche-Comté Électronique, Mécanique, Thermique et Optique - Sciences et Technologies) et directeur de la fédération de recherche FCLAB (Fuel Cell Lab), pour avoir accepté la lourde tâche de rapporter ces 282 pages. Merci pour ses remarques pertinentes sur le manuscrit et les travaux et merci pour l'accueil chaleureux dont nous avons pu bénéficier lors de nos venues à Belfort.
- Monsieur Stéphane Raël, Professeur à l'Université de Lorraine (INPL) et chercheur au laboratoire GREEN (Groupe de Recherche en Électrotechnique et Électronique de Nancy), pour avoir été également rapporteur de ma thèse. Merci aussi pour ses idées et les discussions constructives autour de ces travaux.
- Monsieur Pierre-Louis Taberna, Chargé de recherche CNRS dans l'équipe Revêtements et Traitements de Surface (RTS) du CIRIMAT (Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux) pour avoir accepté d'examiner cette thèse.
- Monsieur Lucien Prisse, Docteur-Ingénieur à AIRBUS Operations et responsable du projet ISS (Innovative Solutions for Systems) dans lequel s'inscrit une partie de ces travaux, pour avoir été examinateur de ma thèse et pour nous avoir fourni une matière intéressante pour la recherche à travers ce projet ; j'espère que les collaborations et la confiance entre le LAPLACE et AIRBUS perdureront. Merci pour ses encouragements et pour m'avoir mis en confiance avant la soutenance.
- Monsieur Olivier Verdu, Ingénieur à HELION Hydrogen Power (nouvellement nommé AREVA Stockage d'Énergie) pour avoir été examinateur de cette thèse et pour avoir suivi ces travaux, pour nous avoir permis d'explorer toutes les pistes envisagées (même les plus farfelues) et pour s'être rendu disponible pour répondre à mes questions durant ces trois ans. Merci à HELION pour nous avoir fourni les piles à combustible testées

dans ce manuscrit et pour la confiance accordée à notre équipe. J'en profite aussi pour remercier André Rakotondrainibe, Docteur chez HELION, pour nous avoir fait passer une partie de ses grandes connaissances sur les monocellules et pour avoir été là pour changer rapidement les AME des cellules que j'ai pu casser lors de ces travaux. Enfin, je tiens à souligner l'excellent accueil dont nous avons pu bénéficier lors de nos venues à Aix-en-Provence.

- Monsieur Stéphan Astier, Professeur à l'Université de Toulouse (INPT), chercheur dans l'équipe GENESYS du LAPLACE et responsable de la filière Eco-Energie à l'INPT pour avoir co-encadré ces travaux. Merci pour son discours et ses idées toujours très riches, et pour nous transmettre sa passion autour des énergies et de leur impact. Je tiens à saluer la disponibilité dont il a su faire part lors de la relecture du manuscrit, les nuits blanches consacrées en valent la peine !
- Monsieur Christophe Turpin, Chargé de recherche CNRS au sein de l'équipe GENESYS du laboratoire LAPLACE, pour avoir encadré ces travaux. Tout d'abord, je dois le remercier de m'avoir accordé sa confiance dès le début de ces travaux malgré l'image d'une personne "distraite" que j'ai pu donner à l'équipe de recherche lors de mes études. Je voudrais souligner quelques aspects de l'encadrement qui ont permis de rendre ces travaux plutôt agréables et passionnants : d'un point de vue théorique, durant ces 3 années, j'ai toujours pu exprimer mes idées, les discuter longuement et remplir des tableaux jusqu'à trouver une opinion commune ; pour les manipulations, Christophe s'est démené jusqu'au bout pour nous permettre d'avoir des moyens d'essais honorables (et surtout des bâtiments). Enfin, merci pour s'être investi dans ces travaux jusqu'au bout et dans le détail et pour m'avoir transmis une partie de sa rigueur scientifique, sa motivation et sa passion autour des piles à combustible. J'ai échappé à la traditionnelle nuit blanche de relecture chez lui la veille de l'envoi du manuscrit, mais je n'ai pas échappé à plusieurs nuits blanches quand même ! J'ai pris du plaisir à réaliser ces travaux (et surtout à monter les manips), et j'espère que l'on aura l'occasion de retravailler ensemble.

Je voudrais m'excuser vis-à-vis des membres du jury pour le peu de temps que je leur ai laissé pour prendre connaissance et surtout pour rapporter ce manuscrit. *J'ai entendu dire que c'était la dernière fois dans l'équipe qu'un manuscrit sera si long et envoyé si tard...* Malgré tout, merci d'avoir accepté la mission et d'avoir émis des discussions et des rapports riches et plutôt encourageants.

Une grosse part de ces remerciements est dédiée à deux membres du TEF (Tout En Finesse) qui ont participé à l'essentiel des essais : Eric Bru pour la partie électrique et Olivier Rallières pour la partie pile à combustible. Merci pour tout ce qu'ils m'ont appris mais surtout pour la bonne ambiance de travail qui a pu régner à Labège. Merci de m'avoir appris à faire des demandes d'achat et rédiger des bons de commande. J'en profite pour prévenir les cueilleurs de champignons ariégeois : s'il n'y en a plus, il y a ici quelqu'un qui les a tous ramassés (mais j'attends de les voir).

Remerciements

Un grand merci aussi à ceux qui m'ont aidé à réaliser ces bancs d'essais : Jean-Marc Blaquière, Sébastien Vinnac, Robert Larroche, Franck Mosser, Jacques Luga et l'incontournable Jacques Benaïoun (qui est, selon moi, la personne la plus importante dans le labo car sans informaticien, rien ne fonctionne !). Merci à vous pour avoir réalisé des montages, usiné des pièces ou procuré de précieux conseils pour monter les manips.

Egalement merci aux autres membres du labo, qu'ils soient permanents, doctorants, collègues de bureau : André De Andrade, Madiha Charrada, Moustapha Debbou, Julie Egalon, Guillaume Fontès, Frédéric Gailly, Guillaume Gateau, Thomas Génévé, Jules Gillet, Sylvain Girinon, Isabelle Labach, Mathieu Lebolloch, Alexandre Leredde, Aurélien Lessage, Ana Llor, Laurianne Menard, Alaric Montenon, François Pigache, Jérémy Régnier, Rémy Rigo-Mariani, Nicolas Roux, Sébastien Sanchez, Julian Suarez, Hoan Tran, Baptiste Trajin, Nicolas Videau, Marwan Zeidan, et ceux que j'ai pu oublier.

Trois années de thèse ne se réalisent pas sans pause, c'est pourquoi il m'est essentiel de remercier mes compagnons de pause café/clope : d'abord Rémy, toujours fidèle pour la pause (sauf le matin...), puis Isabelle, Jules (tranche de brie), Julian, Thomas, et les autres !

Un mot aussi pour ceux qui m'ont supporté pendant ces trois ans et qui m'ont nourri pendant la rédaction, mes colocataires : Elise, Erwan, Sandra, Cécile, Mathieu, Lucie, Léa, Eléna, Mickaël, Olivier, Eve, et les nombreux squatteurs de l'appartement du 88 JJ... Sans oublier de remercier les amis avec qui j'ai passé beaucoup de temps, parmi eux il y a : les Angevins, les Clémentais, les Toulousains, les anciens de l'Enseeiht, les anciens colocs, les voisins (du 1^{er}, du 6^{ième}, mais pas ceux d'en dessous...), les cousins, les barbus, les roux, les chauves (ou juste dégarnis), les chômeurs, les actifs, leurs colocs, Rémy (le même que celui des pauses !), ceux/celles qui sont toujours au labo, ceux/celles qui viennent de Figeac ou d'ailleurs, ceux/celles rencontré(e)s par hasard, ceux/celles qui portent des lunettes, ceux/celles qui ont des grands pieds, ceux/celles qui aiment la belle brasseuse, ceux/celle qui ont/a une Clio rouge, ceux qui n'ont plus leur Clio rouge, ceux/celles qui collectionnent les statuette de grenouille...

Enfin, le dernier mot de ces remerciements s'adressera à ma famille, en quelques mots brefs mais pour une part importante : à mon père qui a su cultiver mon sens de la curiosité et du bricolage, à ma mère grâce à qui j'ai goûté aux plaisirs de la cuisine et de la couture, sans oublier mes deux frères. Merci à tous pour votre gentillesse, votre réconfort et pour tous les moments passés et à venir.

Je profite des dernières lignes de ces remerciements pour souhaiter bon courage à Thomas Génévé qui va réutiliser et reprendre une partie des bancs d'essais présentés dans ce manuscrit pour ses travaux de thèse.

Table des matières

Introduction Générale	1
CHAPITRE I : Etat de l’art sur les systèmes hybrides à base de PAC dans un contexte aéronautique	7
1.1 Etat de l’art des applications à base de PAC dans l’aéronautique	8
1.1.1 Gros avions : piles à combustible multifonctionnelles.....	8
1.1.1.1 AIRBUS	11
1.1.1.2 BOEING.....	14
1.1.1.3 Le DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt).....	16
1.1.2 Propulsion électrique des petits avions	17
1.1.2.1 Boeing — motoplaneur Diamond HK36TTC Super-Dimona (1 place).....	17
1.1.2.2 Le DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt).....	18
1.1.2.2.1 <i>Antares H2 (1 place)</i>	
1.1.2.2.2 <i>Antares H3</i>	
1.1.2.2.3 <i>HyFish (drone)</i>	
1.1.2.3 Université de Stuttgart - Hydrogenius (2 places).....	19
1.1.2.4 France - Apache	20
1.1.3 Conclusion sur les systèmes PAC pour l’aéronautique : des PAC hybridées	20
1.2 Etat de l’art sur l’hybridation des PAC	23
1.2.1 Hybridation indirecte des PAC.....	25
1.2.1.1 Méthodes de partage des puissances	25
1.2.1.1.1 <i>Méthodes directes de partage de la puissance</i>	
1.2.1.1.2 <i>Méthodes de partage par règles</i>	
1.2.1.1.3 <i>Méthodes de partage par optimisation</i>	
1.2.1.1.4 <i>Partage basés sur d’autres types de commande</i>	
1.2.1.2 Architectures d’hybridation à deux CVS	31
1.2.1.2.1 <i>Structure parallèle</i>	
1.2.1.2.2 <i>Structure cascade</i>	
1.2.1.2.3 <i>Conclusion sur les structures à deux CVS</i>	
1.2.1.3 Architectures d’hybridation à un seul CVS.....	34
1.2.1.3.1 <i>CVS associé à la PAC</i>	
1.2.1.3.2 <i>CVS associé aux SC</i>	
1.2.1.3.3 <i>Conclusion sur les structures à un CVS</i>	
1.2.2 Hybridations directes PAC/SC.....	36

1.2.2.1	Brevets ReliOn : présentation.....	37
1.2.2.2	Brevets Nissan : présentation et analyses	38
1.2.2.2.1	<i>Connexion PAC et SC</i>	
1.2.2.2.2	<i>Utilisation</i>	
1.2.2.3	Véhicules hybrides et hybridation directe.....	41
1.2.2.4	Association PAC-SC avec régulation de courant par le débit	43
1.2.3	Hybridation PAC/Batterie.....	44
1.3	Conclusion.....	45

CHAPITRE II : Analyses préliminaires et prospectives en vue de l'hybridation directe 47

2.1	Appréhension de phénomènes secondaires en vue de comprendre l'autodécharge d'une PAC hybridée ou non	48
2.1.1	Phénomènes de crossover.....	49
2.1.1.1	Description et conséquences.....	49
2.1.1.2	Mesure du crossover d'hydrogène par Voltammétrie à Balayage Linéaire (VBL)	51
2.1.2	Réaction secondaire d'oxydation du platine - Potentiel mixte	53
2.1.3	Bilan des impacts de la réaction d'oxydation du platine et des phénomènes de crossover sur la tension d'une PAC.....	54
2.1.4	Réaction secondaire de corrosion du carbone	55
2.1.4.1	Cas des mises en gaz et arrêts	56
2.1.4.2	Conséquences d'appauvrissements en gaz actifs.....	59
2.2	Etudes expérimentales prospectives avec une monocellule PAC H₂/air (à respiration).....	60
2.2.1	Mesure du crossover d'H ₂ par VBL pour la PAC à respiration.....	60
2.2.2	Autodécharge d'une PAC à respiration seule ou hybridée.....	62
2.2.3	Précharge du SC via la PAC à respiration	66
2.2.4	Caractérisation fréquentielle de notre PAC à respiration seule ou hybridée avec un SC.....	68
2.3	Etudes expérimentales prospectives avec une monocellule PAC H₂/O₂.....	71
2.3.1	Mesure du crossover d'H ₂ par VBL pour la PAC H ₂ /O ₂	72
2.3.2	Autodécharge de la PAC H ₂ /O ₂ seule ou hybridée.....	73
2.3.2.1	Estimation préalable des fuites extérieures du système PAC.....	73
2.3.2.2	Autodécharge de la PAC H ₂ /O ₂ seule	75

2.3.2.3	Autodécharge de la PAC H ₂ /O ₂ hybridée.....	78
2.3.3	Mise en gaz de la PAC H ₂ /O ₂ seule ou hybridée	81
2.3.3.1	Mise en gaz de la PAC H ₂ /O ₂ seule	81
2.3.3.2	Précharge du SC par la PAC H ₂ /O ₂ avec une limitation du débit d'oxygène ou d'hydrogène	82
2.3.4	Arrêt de la PAC H ₂ /O ₂ seule ou hybridée	84
2.4	Conclusion	85

CHAPITRE III : Expérimentation et Analyse d'une hybridation directe.....87

3.1	Etude du comportement d'une Cellule PAC hybridée avec un SC	90
3.1.1	Montage Expérimental.....	91
3.1.2	Précharge du SC par la cellule PAC.....	92
3.1.2.1	Précharge du SC via une résistance (PAC sous gaz réactifs)	92
3.1.2.2	Précharge du SC via une connexion directe (PAC sous gaz actifs)	94
3.1.2.3	Précharge du SC via une montée en gaz lente de la PAC.....	96
3.1.3	Comportement de l'association hybride directe d'une cellule PAC et d'un SC face à des échelons de courant.....	98
3.1.3.1	De l'idée préconçue du partage selon les rapports des résistances électriques des composants au moment de l'échelon	99
3.1.3.2	Saut du point de fonctionnement de la PAC au sein de l'ensemble hybridé 1 PAC - 1SC.....	101
3.1.3.3	Régime transitoire au moment de l'échelon lié au condensateur de double couche.	105
3.1.3.4	Illustration des deux phénomènes sur des créneaux rapides	106
3.1.4	Comportement de l'association hybride 1PAC-1SC face à des Balayages sinusoidaux en courant de forte amplitude	107
3.1.4.1	Impact sur la tension aux bornes de la monocellule PAC	107
3.1.4.2	Impact sur le courant de la monocellule PAC.....	109
3.1.5	Plan de Ragone ou diagramme Energie-Puissance.....	110
3.1.5.1	Plan limite de Ragone d'un SC.....	111
3.1.5.2	Application au cas de l'hybridation directe.....	114
3.1.5.3	Reconstitution de l'évolution temporelle de la tension aux bornes de la PAC hybridée.....	115
3.2	Etude du comportement d'une association hybride avec deux cellules PAC et deux SC.....	117

3.2.1	Mise en parallèle fluïdique de cellules PAC.....	117
3.2.2	Architecture électrique d'une hybridation de 2 cellules PAC et 2 SC.....	120
3.2.3	Comportement du point milieu face à différentes excitations électriques.....	121
3.2.3.1	Comportement du point milieu face à des créneaux de courant BF.....	121
3.2.3.2	Comportement du point milieu face à des créneaux de courant HF.....	125
3.2.3.3	Comportement du point milieu face à des excitations de courant sinusoïdales et de forte amplitude.....	125
3.3	Etude du comportement d'une association hybride avec 4 cellules PAC et 2 ou 4 SC.....	126
3.3.1	Mise en œuvre fluïdique et autres.....	127
3.3.2	Mise en œuvre électrique.....	129
3.3.3	Approche énergétique en fonction du nombre de SC.....	131
3.3.4	Précharge des SC.....	132
3.3.4.1	Etude de la précharge des SC dans le cas de 4 PAC associées avec 2 SC.....	133
3.3.4.2	Etude de la précharge des SC dans le cas de 4 PAC associées avec 4 SC.....	140
3.3.5	Caractérisations électriques de l'association de 4 PAC avec 2 SC ou 4 SC.....	141
3.3.5.1	Réponse de l'hybridation de 4 PAC avec 2 ou 4 SC à des échelons de courant.....	142
3.3.5.2	Réponse de l'hybridation de 4 PAC avec 2 ou 4 SC à des balayages en courant sinusoïdaux et de forte amplitude.....	146
3.3.6	Décharge forcée des SC dans une association à 4 PAC et 2 ou 4 SC.....	148
3.4	Conclusion.....	153

CHAPITRE IV : Simulation et analyse d'une hybridation directe 157

4.1	Modélisation et paramétrisation associée d'une cellule PAC.....	158
4.1.1	Rappel du modèle dynamique fort signal d'une PAC et du modèle d'impédance qui en découle.....	158
4.1.2	Procédure de paramétrisation du modèle dynamique fort signal suivie.....	160
4.1.3	Protocole expérimental pour obtenir les données expérimentales nécessaires à la paramétrisation du modèle dynamique fort signal.....	162
4.1.4	Application de la première étape d'identification des paramètres du modèle : approches multispectres d'impédance.....	163
4.1.4.1	Paramètres à identifier.....	163

4.1.4.2	Influence du nombre de spectroscopies d'impédance utilisées pour la paramétrisation.	164
4.1.4.3	Paramètres identifiés à l'issu de l'approche multispectre	165
4.1.5	Application de la seconde étape d'identification des paramètres du modèle : couplage à la courbe de polarisation.	168
4.1.6	Implantation du modèle dynamique fort signal d'une cellule PAC.....	169
4.1.6.1	Traitement des puissances non entière.....	170
4.1.6.2	Résistance électrique retenue	170
4.1.6.3	Densités de courants limites retenues.....	171
4.1.7	Application de la troisième étape de la procédure d'identification paramétrique : validation du modèle avec des balayages sinus de fortes amplitude	172
4.2	Modélisation et paramétrisation d'un supercondensateur	174
4.2.1	Limitations du modèle RC classique.....	174
4.2.2	Rapide état de l'art de la modélisation de SC	174
4.2.2.1	Modèle de SC à branches capacitives.....	175
4.2.2.1.1	<i>Modèles linéaires</i>	
4.2.2.1.2	<i>Modèles non linéaires</i>	
4.2.2.2	Modèles de SC par ligne de transmission	176
4.2.2.2.1	<i>Modèle de F. Belhachemi</i>	
4.2.2.2.2	<i>Modèle de W. Lajnef</i>	
4.2.2.3	Modèles fréquentiels de SC	177
4.2.3	Choix d'un modèle de supercondensateur pour nos travaux.....	178
4.2.4	Caractérisation et paramétrisation du modèle retenu pour le SC.....	178
4.2.5	Validation du modèle.....	180
4.3	Modélisation du câblage	181
4.4	Conclusion sur la modélisation des différents composants	182
4.5	Simulation de l'hybridation directe	183
4.5.1	Observation à l'échelle des temps "longs" (qq 10s) du comportement de la simulation	183
4.5.2	Observation à l'échelle de temps "courts" du comportement de la simulation..	185
4.5.2.1	Mise en évidence d'une certaine finesse de la modélisation	185
4.5.2.2	Rôle des phénomènes de double couche dans le cas hybridé et non hybridé.....	186
4.5.3	Observation à des échelles de temps intermédiaires (qq 10ms à qq 100ms) du comportement de la simulation.....	188
4.5.4	Analyse théorique du système hybride par une approche de linéarisation	191
4.5.4.1	Mode dominant lent pour un système hybride 2 PAC/2 SC.....	192
4.5.4.2	Répartition théorique du courant à l'instant de l'échelon	192
4.5.5	Influence du point milieu	193
4.5.6	Conclusion sur la simulation de l'hybridation.....	195

4.6 Conclusion du chapitre.....	196
--	------------

CHAPITRE V : Essais de systèmes hybrides PAC/SC pour le projet ISS à puissances significatives 199

5.1 Approche théorique, projet ISS.....	200
5.1.1 Contexte de l'étude : projets CELINA et ISS.....	200
5.1.2 Objectifs du projet CELINA	204
5.1.3 Résumé de l'étude théorique menée dans CELINA	204
5.1.3.1 Descriptif théorique du système.....	205
5.1.3.1.1 <i>Principe de partition fréquentielle de la puissance</i>	
5.1.3.1.2 <i>Définition des architectures</i>	
5.1.3.2 Dimensionnement par simulation	211
5.1.3.2.1 <i>Dimensionnement pour un cas idéal, sans pertes</i>	
5.1.3.2.2 <i>Impact des pertes dans le système</i>	
5.1.3.2.3 <i>Conclusion sur le dimensionnement par simulation</i>	
5.2 Mise en œuvre matérielle des essais	215
5.2.1 Description des installations, matériels et spécifications.....	215
5.2.1.1 Locaux et installations.....	216
5.2.1.2 Banc d'essais modulaire reconfigurable.....	217
5.2.1.3 Emulations. Supervision. Sécurité.....	219
5.2.1.3.1 <i>Pilotage du banc : supervision</i>	
5.2.1.3.2 <i>Choix d'un profil de mission</i>	
5.2.2 Emuler une PAC	224
5.2.3 Précharger le stockage	226
5.2.4 Présentation et commande des CVS à haut gain en tension	228
5.2.4.1 CVS associé au stockage : CVS-STO.....	229
5.2.4.2 CVS associé à la PAC : CVS-PAC	229
5.2.4.3 Compensation des pertes	230
5.2.4.4 Pilotages V-I	231
5.2.5 Choisir les supercondensateurs de stockage.....	234
5.2.5.1 Choix d'une tension de référence, équilibrage des SC.	234
5.2.5.2 Mise en série de modules SC.....	237
5.2.5.3 Mise en parallèle de modules SC	238
5.2.6 Conclusion sur la mise en œuvre matérielle.....	239
5.3 Mise en œuvre du pilotage énergétique retenu	239
5.3.1 Problématique du démarrage du filtrage fréquentiel	240

5.3.2	Compensation des pertes par estimation.....	241
5.3.3	Boucle de recharge par niveaux	243
5.3.4	Pilotages modifiés avec compensation des pertes.....	246
5.3.4.1	Architecture n°1-1 : le CVS-PAC régule la tension de bus	246
5.3.4.2	Architecture n°1-2 : le CVS-STO régule la tension de bus.....	247
5.3.4.3	Architecture n°2 : le CVS-PAC régule la tension de bus	248
5.3.5	Validation expérimentale : tests aux limites	248
5.3.5.1	Commutation des filtres lors du démarrage	249
5.3.5.2	Régulation de l'état de charge du stockage.....	249
5.3.5.3	Compensation des pertes	251
5.4	Essais avec une Pile à combustible réelle	253
5.4.1	Architecture n°1-1 : le CVS-PAC régule la tension de bus.....	253
5.4.2	Architecture n°1-2 : le CVS-STO régule la tension de bus.....	257
5.4.3	Architecture n°2	260
5.4.4	Architecture n°3 : hybridation directe	262
5.4.4.1	Position optimale de la charge et du stockage	262
5.4.4.2	Résultats d'hybridation sur le profil	264
5.4.5	Comparatif entre les architectures	266
5.5	Conclusion	269
 Conclusion Générale.....		271

Annexe 1 :

Modèles d'une PAC

Annexe 2 :

Protocole expérimental permettant la paramétrisation du modèle dynamique fort signal d'une PAC

Annexe 3 :

Retour d'expérience sur le stockage dédié au projet ISS

Références bibliographiques

Introduction générale

La fin pressentie (plus ou moins proche suivant les estimations) de l'ère pétrolière et l'impact de celle-ci sur l'environnement contraignent le monde de la recherche, mais aussi les industriels, à envisager de nouvelles solutions, si possible « durables ». Dans ce contexte l'hydrogène, utilisé en tant que vecteur d'énergie, est de plus en plus à l'ordre du jour. Vu du consommateur, il propose des propriétés similaires à celles offertes par les matières fossiles dans le sens où la réserve d'énergie est un stock transportable, dont l'exploitation peut-être totalement dissociée de la puissance. Si l'hydrogène peut être perçu, dans une certaine mesure, comme un homologue des combustibles fossiles, il s'en distingue notamment par trois traits majeurs : il est gazeux en conditions ambiantes donc moins « commode » à manipuler, mais en contrepartie il peut être transformé directement, via une pile à combustible, en énergie électrique plus facilement exploitable, et peut être produit directement à partir d'énergie électrique via un électrolyseur d'eau. Plus généralement, la nécessité de produire l'hydrogène, non disponible à l'état pur dans la nature, avant de pouvoir l'utiliser, conduit à le classer comme un vecteur énergétique et non comme source primaire d'énergie, au même titre que l'électricité dont il apparait complémentaire. Il est en effet possible de le produire lors d'un surplus de production électrique, puis de le stocker et éventuellement de le transporter, pour le consommer plus tard et/ou ailleurs. Le caractère « écologique » de ce nouveau vecteur énergétique peut être très fort puisque sa consommation émet comme seuls « déchets » de l'eau et de la chaleur, et que sa production peut, elle aussi, être envisagée avec de très faibles émissions de gaz à effet de serre, par exemple par association d'un électrolyseur d'eau aux sources photovoltaïques ou éoliennes. Outre cette empreinte écologique réduite, l'association pile à combustible/réservoir d'hydrogène offre des possibilités de dimensionnement au moins similaires à celles proposées par un assemblage moteur à combustion/réservoir de carburant. Ainsi, pour une application embarquée, il est tout à fait possible de dimensionner la taille du réservoir (d'essence ou d'hydrogène) indépendamment de la puissance du convertisseur (moteur à combustion ou pile à combustible). Pour les applications embarquées, l'hydrogène est le seul vecteur énergétique nouvellement envisagé pour un déploiement de masse offrant ce découplage énergie/puissance de manière aussi forte, contrairement par exemple aux organes de stockage tels que les batteries d'accumulateurs usuelles pour lesquelles les propriétés en énergie et en puissance sont étroitement couplées au sein du même composant.

La faisabilité des systèmes à base de piles à combustible (l'abréviation PAC sera utilisée dans ce document) n'est plus à prouver. Des démonstrateurs allant de la simple cellule à l'empilement de cellules (que l'on appelle stack), de quelques 100mW à quelques MW ont déjà fait leurs preuves. Malgré l'intérêt écologique potentiel et les possibilités de dimensionnement offertes pour un large panel d'applications, des verrous freinent encore le développement effectif des piles à combustible. La durée de vie et le coût des systèmes PAC demeurent les principaux défis.

Bien que ces systèmes atteignent des durées de vie honorables (>10 000 heures) pour des utilisations à régime constant, celles-ci se réduisent notablement dès que l'utilisation devient fluctuante ou intermittente. Par nature, une PAC est en effet très sensible aux conditions opératoires, c'est-à-dire aux pressions, débits, humidités des gaz, températures des cellules... Afin de contrôler ces grandeurs, les systèmes usuels emploient des auxiliaires, conduisant à

relier fortement les dynamiques de charge admissibles sur la PAC à celles de ses auxiliaires. La plupart des applications embarquées requièrent une disponibilité de puissance variable (accélérations rapides, variations de vitesse, freinages pour le cas de l'automobile) qui n'est pas toujours admissible par le système PAC ou alors au détriment de sa longévité. Pour pallier cette difficulté, la majorité de ces applications ont recours à l'hybridation dont le principe consiste à associer un organe supplémentaire de stockage d'électricité (typiquement des supercondensateurs et/ou une batterie d'accumulateurs) à la pile à combustible et à définir une gestion d'énergie permettant un partage avantageux de la puissance électrique entre la PAC et cet organe [TUR-12], [TUR1-12].

Dans ce sens, les travaux de cette thèse visent in fine à contribuer à l'augmentation de la durée de vie des systèmes à PAC via l'hybridation.

Par ailleurs, le monde de l'aéronautique est, lui aussi, fortement interpellé pour réduire ses nuisances (émissions de gaz à effet de serre, nuisances sonores, etc.). A cet égard, l'introduction de systèmes à PAC commence à être envisagée pour différentes applications dans les avions, particulièrement dans le contexte de l'avion plus électrique (« More Electrical Aircraft »), pour lequel les besoins en énergie électrique sont amenés à augmenter.

Un avion peut être soumis à diverses pannes qui doivent rester acceptables. Dans l'A380 notamment, la génération électrique de secours est assurée par une turbine éolienne (RAT-Ram Air Turbine) qui se déploie et assure la production d'électricité en cas de panne. Compte tenu de la production très variable exigée (liée essentiellement aux actionneurs électriques des commandes de vol), une première étude au laboratoire [LAN-06] s'est attachée à étudier l'hybridation de cette RAT par des supercondensateurs. Cette hybridation a pour but de soulager cet organe, mais aussi de permettre une augmentation future de la puissance à fournir par la RAT. En effet, l'hybridation de la RAT permet de ne plus la dimensionner pour la puissance maximale à fournir, mais pour la puissance moyenne. Ou encore, à dimensionnement en puissance égal à l'existant, l'hybridation de la RAT permet de fournir des pics de puissance plus importants.

Plus ambitieux serait de remplacer la RAT par un système PAC hybridée, une question et des réflexions dans lesquelles le laboratoire a été impliqué via les travaux de [GAR-07]. L'application de secours pourrait ainsi constituer une des premières introductions de PAC dans les avions gros porteurs. Plus généralement, l'introduction de PAC dans les avions permet d'envisager de nouvelles fonctions telles que le roulage au sol sans consommation d'énergies fossiles (« green taxi ») ou encore la réutilisation des « déchets » usuels d'un système à PAC comme la chaleur pour le dégivrage des ailes, l'eau produite pour les sanitaires ou l'air appauvri en oxygène pour l'inertage des réservoirs de kérosène.

L'étude [GAR-07] a porté, plus exactement, sur le remplacement de la RAT en proposant trois architectures d'hybridation de PAC par des supercondensateurs (l'abréviation SC sera utilisée dans la suite) à bus continu : une première architecture à deux convertisseurs statiques, une seconde architecture avec les SC directement connectés au le bus continu et une troisième architecture avec les SC placés directement aux bornes de la PAC appelée hybridation

« directe ». Cette dernière solution est très peu répandue dans la littérature et à l'issue de l'étude [GAR-07], plusieurs questions sur la mise en œuvre ont été laissées en suspens, notamment sur l'hybridation directe : partage effectif des puissances, interactions entre les composants, équilibrage entre les cellules, impact sur la durée de vie, etc.

Parallèlement à ces travaux, depuis 2000, le laboratoire LAPLACE s'intéresse de près à la caractérisation et à la modélisation des PAC de type PEM (Proton Exchange Membrane), en particulier pour les PAC alimentées en gaz purs H_2/O_2 . Initiée par [MER-02], une modélisation utilisant notamment les formalismes Bond Graph ou de type circuits électriques a été affinée au fil des années par [SAI-04], puis positionnée clairement en lien avec les phénomènes physiques mis en jeu par [FON-05]. Enfin, d'autres études telles que [ZEI-11] et [RAL1-11] ont étendu ce modèle aux PAC alimentées en H_2 /Air. La généralisation de ce modèle aux électrolyseurs de type PEM, entamée par [TUR-08], [RAB-08], a été approfondie par [RAL1-11].

L'expérience du laboratoire dans la modélisation des PAC et les questionnements sur l'hybridation directe ont ainsi constitué le terreau des travaux de la présente thèse. En effet, il n'est pas facile de percer les fonctionnements internes complexes d'un composant tel qu'une pile à combustible, même si des méthodes existent pour effectuer des études locales ou segmentées. La possibilité de recourir à cette modélisation globale, mais phénoménologique, d'une pile à combustible doit pouvoir nous aider dans la compréhension des phénomènes mis en jeu lors des interactions entre PAC et SC.

Ainsi un premier grand volet des travaux présentés dans ce manuscrit, s'attache à étudier finement les interactions entre les éléments lors d'une hybridation directe en s'appuyant sur l'expérience du laboratoire en matière de modélisation des PAC. Malgré tout, compte tenu de la difficulté de la thématique, l'analyse par l'expérimentation constituera le premier socle de nos travaux.

Le second grand volet est consacré à la validation expérimentale des trois architectures d'hybridation d'une PAC par des SC retenues dans l'étude de [GAR-07], mettant notamment en œuvre une hybridation directe. Un intérêt particulier sera porté à cette dernière en écho au premier volet de ces travaux. Ce second volet permet de faire le lien entre l'expérimentation sur les PAC et les études sur l'insertion de systèmes PAC en aéronautique au laboratoire (qui n'avaient été jusqu'alors que théoriques). De plus, il a permis l'expérimentation sur une PAC d'une puissance supérieure au kW ; ce qui constitue également une première pour les essais dans les locaux du laboratoire.

Conformément aux différents volets traités, ce mémoire de thèse se décompose en cinq chapitres :

- CHAPITRE I : Etat de l'art sur les systèmes hybrides à base de PAC dans un contexte aéronautique.
- CHAPITRE II : Analyses préliminaires et prospectives en vue de l'hybridation directe.

- CHAPITRE III : Expérimentation et analyse d'une hybridation directe.
- CHAPITRE IV : Simulation et analyse d'une hybridation directe.
- CHAPITRE V : Essais de systèmes hybrides PAC/SC pour le projet ISS à puissances significatives.

Ce mémoire (dont la majeure partie est constituée d'expérimentations) s'adresse à un public averti. Ainsi, le principe de fonctionnement d'une PAC, son historique ou encore son état de l'art technologique actuel, qui sont des sujets déjà très largement traités par ailleurs, ne seront pas repris ici. En revanche, l'état de l'art de l'introduction des systèmes PAC en aéronautique est un sujet encore peu courant dans la littérature et introduit bien le contexte de nos travaux : nous lui avons dédié une partie du premier chapitre.

La première partie du chapitre I s'attache donc à expliquer comment et pourquoi l'introduction de systèmes PAC dans les avions semble une étape intéressante dans l'avenir de l'aéronautique. La course pour faire voler des systèmes PAC de plus en plus puissants est déjà lancée ! Un descriptif non exhaustif des moyens mis en œuvre par les industriels, mais aussi par le monde de la recherche, pour faire voler des systèmes PAC allant de l'assistance électrique sur des gros avions à la propulsion de petits avions, est livré.

Partant du constat que toutes ces applications embarquées sont hybridées, la seconde partie du chapitre I portera sur un état de l'art argumenté de l'hybridation des systèmes PAC avec des SC depuis les solutions à plusieurs convertisseurs jusqu'à celles sans convertisseur (hybridation directe).

Les chapitres II, III et IV sont centrés sur les interactions fines entre composants lors d'une hybridation directe. Le support de travail est alors la monocellule qui permet de réaliser des essais à moindres risques et moindres frais qu'avec un stack. Un des objectifs a été, malgré tout, de tendre vers l'émulation d'un stack à l'aide de monocellules en série. Le montage réalisé permet de nombreuses mesures sur chaque cellule et des connexions facilitées par un encombrement qui n'est pas réduit au minimum, ce qui aurait été difficile avec un stack.

Le chapitre II détaille des travaux préliminaires très prospectifs en lien avec l'hybridation directe. Ils ont constitué un premier pas visant à permettre par la suite la mise en œuvre d'essais plus représentatifs. En particulier, les phases précédant (phases de mise en gaz) et succédant (phases d'arrêt) l'hybridation proprement dite sont étudiées. Divers mécanismes tels que les phénomènes de crossover ou d'oxydation du carbone, pouvant jouer un rôle dans l'hybridation directe, sont discutés à travers ce chapitre. En premier lieu, c'est une monocellule à respiration (moins onéreuse et plus simple à mettre en œuvre) qui a servi à la prospection lors de ces essais, puis une monocellule H_2/O_2 identique à celles utilisées dans les chapitres suivants pour permettre une mise en regard plus aisée.

Le chapitre III portera sur l'étude des interactions entre les composants d'une hybridation directe. Cette étude est segmentée en trois étapes allant de la monocellule unique hybridée à l'association série de 4 cellules hybridées en passant par une association série de 2 cellules hybridées. Dans le cas d'au moins deux cellules en série, deux cas d'hybridation ont été évalués : soit un SC par cellule, soit un SC pour deux cellules pile à combustible. Dans chaque

partie, le partage des courants suivant différents profils (échelons, sinus,...) est analysé à différentes échelles de temps (ms ou s), ainsi que les diverses phases d'une hybridation : mise en gaz, utilisation, arrêt. Ce chapitre suit l'évolution temporelle des essais, et donc l'évolution du banc d'essais suite aux conclusions de chaque campagne de tests précédente.

Enfin, le chapitre IV permet de confronter certaines observations du chapitre III avec la simulation. Dans ce chapitre, le modèle développé au laboratoire depuis plus d'une décennie est appliqué aux monocellules utilisées. Une caractérisation et une modélisation des SC sont effectuées plus modestement. En première partie de ce chapitre, le protocole d'identification des paramètres permettant d'arriver à cette modélisation fine de la PAC est explicité, puis appliqué. Ce chapitre a pour but d'une part, d'éprouver ce modèle de pile à combustible dans le cas d'une association directe de deux composants électrochimiques où l'on s'intéresse à plusieurs échelles de temps (de l'ordre de la ms mais aussi de l'ordre de la seconde), et d'autre part, de comprendre la manière dont s'opère le partage des courants entre les composants et d'appréhender les dégradations possibles lors de ces interactions.

Enfin, le projet européen MOET (More Open Electrical Technologies) consistait notamment à imaginer le réseau électrique pour les avions de demain, allant jusqu'à 1MW, ainsi que l'électronique de puissance associée. Le laboratoire s'est d'abord impliqué dans cette thématique avec les travaux de [BAU-09]. Ce projet s'est en partie prolongé en France et a donné lieu au projet ISS (Innovative Solutions for Systems), dont l'ambition est, entre autres, de valider différents éléments pour ce nouveau réseau électrique. Un point particulier du projet ISS est dédié à la mise en œuvre et l'exploitation d'essais expérimentaux autour des architectures d'hybridation de PAC retenues dans l'étude de [GAR-07] menée dans le cadre du projet européen CELINA (fuel CELL application In a New configured Aircraft). Le chapitre V est dédié à ces travaux de validation expérimentale autour des systèmes PAC hybrides.

Le dernier chapitre décrit les moyens mis en œuvre pour permettre ces essais, matériels et logiciels. Sont ainsi décrites la réalisation des architectures retenues et les dimensions des expérimentations compte tenu du matériel disponible. Il s'agit notamment de définir un profil de mission réaliste mais aussi adapté à la capacité de stockage disponible. Il s'agit aussi de permettre le pilotage énergétique souhaité via les différents convertisseurs par une supervision unique. Une telle expérimentation ne peut raisonnablement pas se faire sur une PAC réelle du premier coup ; c'est pourquoi un émulateur de PAC à échelle 1:1 a été déployé pour valider les essais à venir avec la vraie PAC. Enfin, les résultats obtenus pour chaque architecture soumise à un profil de mission identique, avec stack réel, sont présentés et confrontés à ceux des simulations.

Précisons que bien que ce mémoire soit en français, nous avons choisi de rédiger tous les textes des figures en anglais, afin d'en permettre une valorisation plus facile dans le cadre de communications internationales.

CHAPITRE I

Etat de l'art sur les systèmes
hybrides à base de PAC dans un
contexte aéronautique

1.1 Etat de l'art des applications à base de PAC dans l'aéronautique

Selon un rapport de l'Union Européenne [REN-10], le transport aérien est aujourd'hui responsable d'environ 2% des émissions mondiales de CO₂. Ce chiffre est en augmentation et va probablement atteindre la part de 3,5% d'ici 2020 étant donnée la croissance prévue du trafic aérien (entre 5 et 6% par an). Dans ce contexte, il y a une pression constante sur les avionneurs pour améliorer l'efficacité, notamment énergétique, de leurs avions et réduire leur impact environnemental. Les objectifs environnementaux européens qui ont été fixés par le conseil consultatif pour la recherche aéronautique en Europe (ACARE - the Advisory Council for Aeronautics Research in Europe) d'ici l'horizon 2020 sont [MUL-08] (par rapport à une base des émissions et nuisances de l'année 2000 [ACA-10]) :

- une réduction des émissions de CO₂ de 50%
- une réduction des émissions d'oxydes d'azote NO_x de 80%
- une réduction des nuisances sonores externes de 50%
- aucune personne impactée par l'aéroport en dehors de ses limites
- fabrication, maintenance et entretien écologiques (« matériaux verts »).

Avec le développement de l'avion plus électrique [WEI-93] notamment porté par le projet Européen MOET (More Open Electrical Technologies), les besoins en énergie électrique d'un avion sont appelés à augmenter principalement grâce aux avancées récentes de l'électronique de puissance [ROS-07]. Ce développement de l'énergie électrique dans l'aéronautique ouvre de nouvelles voies à la réalisation de ces objectifs et notamment à une production d'électricité moins polluante. C'est dans ce contexte que les constructeurs travaillent à l'introduction des piles à combustible (PAC) dans l'aéronautique.

« Les applications des piles à combustibles sont un point clé de la stratégie environnementale à long terme de l'aviation »

Joe Breit, Boeing Commercial Airplanes [ROS-12]

« Les piles à combustible sont un des changements technologiques les plus prometteurs et Airbus voit un potentiel élevé dans leurs applications vers une réduction significative des émissions de gaz, de la consommation et du bruit extérieur »

Airbus company [ROS-12]

Ce paragraphe présente différentes applications des piles à combustible dans l'aéronautique de la génération électrique pour les auxiliaires à bord des avions de ligne à la propulsion de petits avions.

1.1.1 Gros avions : piles à combustible multifonctionnelles

De nombreux avantages à utiliser des piles à combustible dans les avions de ligne se dégagent. Hormis la génération électrique qui est détaillée plus loin, les sous-produits générés

par des PAC, habituellement considérés comme des « déchets », pourraient trouver leur utilité dans les avions de ligne.

Tout d'abord le rendement moyen des PAC de type PEM (Proton Exchange Membrane) est d'environ 50% en utilisation nominale, c'est-à-dire que la production de chaleur est proche de la puissance électrique. Or à l'heure actuelle, dans la plupart des avions, la chaleur nécessaire à dégivrer les ailes est prélevée sur le réacteur ; celle-ci pourrait être remplacée par celle fournie par la PAC, ce qui représenterait la principale utilisation de cette chaleur. De plus cette chaleur pourrait être, entre autres, utilisée pour réchauffer le kérosène et pour les commodités telles que chauffer l'eau des toilettes, chauffer les boissons ou les fours alimentaires [PRA-11]. L'habitacle a quant à lui, plutôt besoin d'être refroidi compte tenu de la chaleur dégagée par les passagers, celle du compresseur de pressurisation et des faibles déperditions thermiques des avions.

Ensuite, par son principe de fonctionnement, une PAC produit de l'eau qui pourrait être utilisée. Un système PAC pour un gros avion pourrait produire environ 50 litres d'eau par heure [REN-10], production qui pourrait être utilisée pour les toilettes et la climatisation, réduisant ainsi la quantité d'eau qui doit être embarqué dans l'avion. Selon une étude [BRO-11], l'économie d'un kg dans l'équipement permet d'alléger la structure de l'avion et les moteurs et peut permettre une économie de 600g supplémentaire, donc un gain de 1,6kg potentiel pour chaque kg en moins ; ce qui permet une consommation en carburant de l'avion plus faible. Par exemple dans l'étude proposée par [MUL-08] pour chaque 1kg économisé donc également pour chaque 1L d'eau en moins au décollage, l'avion pourrait emporter 0,16kg de kérosène en moins pour réaliser la même mission (Vol commercial de San-Francisco à New-York soit 4139 km avec un Boeing 787-8). L'affranchissement d'un kg supplémentaire dans l'équipement peut conduire à une réduction de coûts d'utilisation d'environ 4500 \$ sur une exploitation de 20 ans d'un avion de moyenne taille [HEI-10].

Enfin, les gaz d'échappement à la cathode d'une pile à combustible H_2 /Air sont constitués d'air appauvri donc essentiellement d'azote. Or actuellement, les réglementations exigent que les avionneurs réduisent les risques d'inflammation des réservoirs [FAA-05]. Ainsi la principale solution mise en place est le remplacement de l'air des réservoirs de kérosène à moitié vides par un gaz inerte (de l'azote), cela afin d'éviter l'allumage des vapeurs de carburant. L'azote peut être embarqué depuis le sol ou plus couramment généré à bord à partir de l'air ambiant avec par exemple un système OBIGGS (OnBoard Inert Gas Generation System) [BUR-04]. Le remplacement de ces systèmes d'approvisionnement en gaz inerte par l'air appauvri en oxygène issu de la PAC pourrait être envisagé.

Cependant l'intégration d'un système pile à combustible dans un avion commercial nécessite de répondre à des caractéristiques spécifiques propres à l'aéronautique [SCH-05]:

- Le traitement du combustible à bord, à savoir le stockage de l'hydrogène s'il est embarqué ou son reformage s'il est produit à partir du kérosène.
- Le respect des normes et exigences aéronautiques
 - Un faible poids du système / densité de puissance élevée.
 - La surveillance et le contrôle de l'installation.
 - Une haute fiabilité et robustesse du système.

- Des conditions d'exploitation liées à l'environnement :
 - Une grande variation des pressions et des températures extérieures, jusqu'à 41,000 ft (soit 12500m) 0,18 bar, -57 ° C
 - Les manœuvres de l'avion (inclinaisons, vibrations, accélérations, etc.).

La puissance électrique installée à bord des avions connaît une croissance importante : de 180kW sur l'A320 à 800kW prévus sur son remplaçant et plus de 1MW sur les future versions de l'A380 et du B787 [PIP-09]. A l'heure actuelle, les ordres de grandeur des puissances des différents systèmes de génération électrique installés dans un avion de moyenne taille (environ 300 passagers pour la gamme A330 A340) sont donnés dans le **Tableau I.1** extrait de [LAN-06].

Systeme	Puissance nominale
Génération principale (somme des IDG - Integrated Drive Generator ou VFG - Variable Frequency Generator)	≈ 300 kVA
Génération auxiliaire (APU - Auxiliary Power Unit)	≈ 150 kVA
Génération secours (RAT - Ram Air Turbine)	≈ 50 kVA
Génération secours (chaque Batterie - 2 à 4)	≈ 40 Ah (24 à 28Vdc)

Tableau I.1 : Puissance approximative des systèmes de génération d'un avion de 300 passagers

Un avion peut être soumis à diverses pannes et notamment une perte totale des moteurs ou de la génération électrique. Ces pannes doivent naturellement rester acceptables [MEH-89]. Dans la majorité des gros avions, une turbine éolienne (RAT- Ram Air Turbine) est alors déployée pour assurer la production d'électricité et alimenter un réseau de secours [BOL-09]. La première idée est de remplacer cette source de secours (qui est le plus faible des systèmes de génération électrique) par une pile à combustible. Cependant l'utilisation d'une pile à combustible en tant que source de dernier secours génère quelques inconvénients, entre autres : nécessité d'inertage pour préserver la durée de vie de la PAC, temps de sortie d'inertage conséquent, difficulté d'exploiter les multifonctionnalités exprimées au paragraphe précédent pour une utilisation en secours, etc. C'est pourquoi les études sur les applications dans l'aéronautique des piles à combustible dépassent le seul cas du groupe de secours [CUR-10]. Une pile à combustible pourrait remplacer la turbine à gaz qui réalise actuellement la fonction APU (Auxiliary Power Unit) qui alimente l'avion en électricité lorsque celui-ci est au sol. Cela permettrait de diminuer le bruit et les émissions en gaz de l'avion au sol. [EID-10] propose un système hybride pile à combustible/batterie pour réaliser cette fonction. Plus prospectivement encore, [RAJ-08] étudie l'hybridation d'une pile à combustible haute température et d'une turbine pour cet APU. En Allemagne, le projet ELBASYS étudie diverses applications autour de piles à combustible [WÖR-09], entres autres : groupe de secours, système pile à combustible multifonctions (électricité, eau, inertage), « green taxi » au sol. L'intégration de nouvelles fonctions telles que les roues avant électriques alimentées par piles à combustible pourrait réduire de 19% les émissions en CO₂ des aéroports : par exemple, les potentielles économies grâce aux roues avant à propulsion électriques sur les Airbus A320 sont estimées à 44 tonnes de

kérosène par jour pour l'aéroport de Frankfurt. La plupart du bruit serait également éliminé durant les phases de roulage [ROS-12].

D'après Boeing et extrait de [SCH-05], l'implantation de systèmes à pile à combustible en remplacement des APU pourrait réduire la consommation en kérosène de 75% au sol et de 40% en vol pour réaliser cette même fonction.

La **Figure I.1** illustre quelques avantages et l'autonomie vis-à-vis des aéroports que les avionneurs pourraient dégager de l'intégration de systèmes à pile à combustible dans les avions.

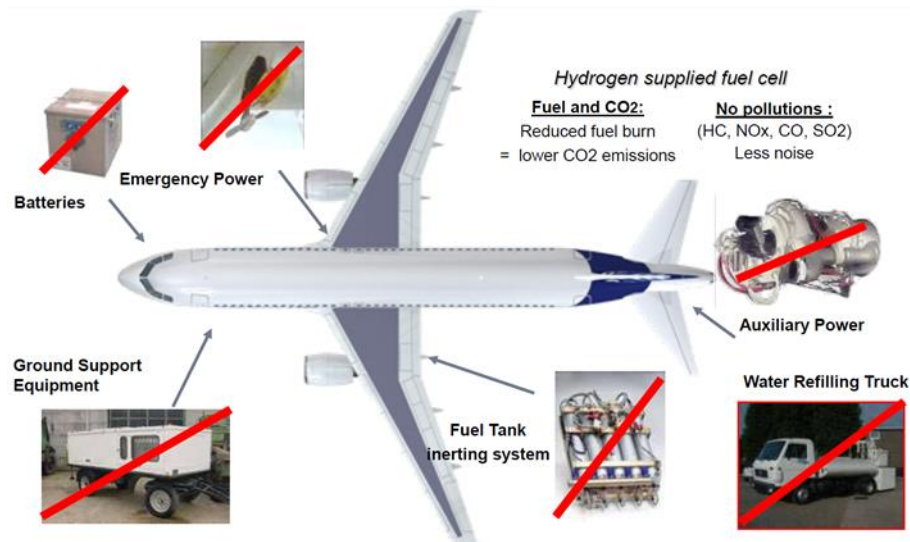


Figure I.1 : Illustration des intérêts de l'intégration des systèmes pile à combustible dans l'aéronautique [LAV-11]

Un recensement non exhaustif des études concernant l'implantation de systèmes piles à combustible en aéronautique des grands constructeurs est détaillé ci-après.

1.1.1.1 AIRBUS

Airbus a lancé un grand plan d'études sur l'intégration des piles à combustible dans les avions à la fois sur les piles de type PEM (Proton Exchange Membrane) et sur les piles de type SO (Solid Oxide) dont la stratégie est donnée en **Figure I.2**. Cette stratégie date de 2006, il est donc possible que les dates et les étapes aient été légèrement modifiées depuis : l'étape n°1 initiée en 2007 a été achevée par le DLR (Deutsches Zentrum für Luft und Raumfahrt — "Centre allemand pour l'aéronautique et l'aérospatiale") et Michelin en 2008 [KAL-10] dans le cadre du projet ELBASYS. Etant donnée la concurrence dans ce domaine, il n'est pas étonnant que les constructeurs ne communiquent pas trop sur leurs avancées récentes ; il est en effet difficile de trouver des informations précises sur ce sujet.

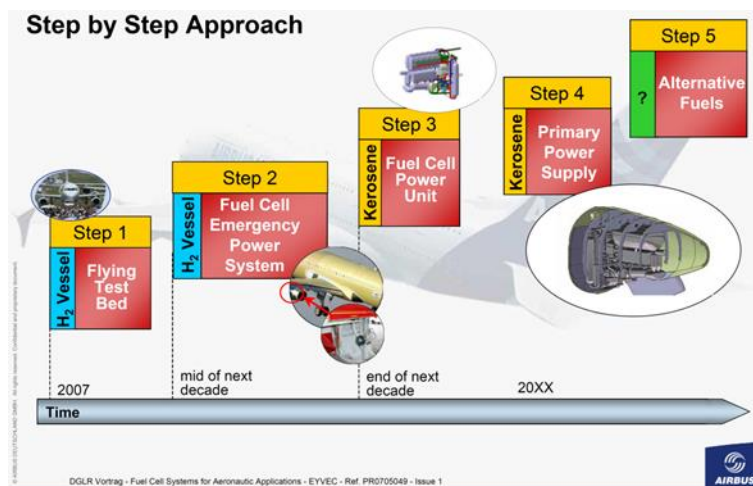


Figure I.2 : Stratégie de développement des systèmes pile à combustible d'airbus [HIE-06]

Les étapes 1 et 2 de l'intégration des systèmes à piles à combustible consistent au développement de piles de types PEM alimentées en H_2 /Air pour lesquelles l'hydrogène serait stocké sous forme gazeux dans des bouteilles.

En ce qui concerne les étapes 3 et 4, des études parallèles sont menées entre PEMFC et SOFC. En effet, bien que la technologie PEM soit plus mature à l'heure actuelle, la technologie SO pourrait offrir des avantages supplémentaires [SCH-05]:

- fonctionnement à plus haute température, meilleure utilisation de la chaleur produite ;
- meilleure tolérance aux résidus (S, CO) inclus dans l'hydrogène obtenu par reformage du kérosène ;
- meilleur rendement ;
- une densité de puissance qui pourrait être équivalente aux PEMFC.

En revanche, le manque de maturité de la technologie SO ne permet pas à l'heure actuelle de faire primer cette technologie sur l'autre.

En parallèle de ces étapes, des études sont menées sur la production d'hydrogène à partir de reformage du kérosène. A l'heure actuelle, l'énergie volumique de l'hydrogène (sous pression ou liquide) ne dépasse pas celle du kérosène bien que son énergie massique soit plus élevée. La production à partir de reformage pourrait être une alternative durant la période de transition selon [SCH-05].

L'étape n°5 vise à remplacer complètement le kérosène comme carburant dans les avions, y compris pour la propulsion.

De nombreux projets ont été lancés par Airbus visant la réalisation de cette stratégie, entre autres ceux cités dans le *Tableau I.2* [HIE-06].

Projet	Objectif	Expérimentation / Simulation
POA Power Optimized Aircraft	<ul style="list-style-type: none"> • Stratégies d'optimisation de puissance • Système SOFC alimenté par kérosène 	<ul style="list-style-type: none"> • Démonstrateur SOFC fonctionnel (1kW)
APAWAGS Advanced Power And Water Generation System	<ul style="list-style-type: none"> • Système PAC alimenté par kérosène • Génération d'eau • Technologies PEM et SO 	<ul style="list-style-type: none"> • Démonstrateurs au sol de type SO et PEM pour la génération d'électricité et d'eau (5kW)
CELINA Fuel Cell In A New Configured Aircraft	<ul style="list-style-type: none"> • Système PAC alimenté par kérosène ou hydrogène sous pression • Etude des applications aéronautiques (dont le remplacement de la RAT par une PAC) • Evaluation préliminaire de la sécurité 	<ul style="list-style-type: none"> • Simulation dynamique du système • Tests environnementaux approfondis sur un stack PEM H₂/Air
FuCap/FCEPS Fuel Cell Application (Demonstrator) Fuel Cell Emergency Power System	<ul style="list-style-type: none"> • Système d'alimentation de secours à PAC • technologie H₂/O₂ 	<ul style="list-style-type: none"> • Démonstrateur en vol de 20kW (2007) • Essais en vol du système
MOET More Open Electric Technology	<ul style="list-style-type: none"> • Niveau de génération et distribution électrique • Système SOFC alimenté par kérosène 	<ul style="list-style-type: none"> • Evaluation des architectures • Simulation du système SOFC
A/C SOFC Aircraft Solid Oxide Fuel Cell	<ul style="list-style-type: none"> • Système SOFC alimenté par kérosène 	<ul style="list-style-type: none"> • Démonstrateur SOFC de 400kW • Tests et analyses comparatives
KING Kerosene Reforming	<ul style="list-style-type: none"> • Développement du reformeur • Désulfuration par adsorption • Reformeur adiabatique • Déshydrogénation du kérosène 	<ul style="list-style-type: none"> • Démonstrateur de déshydrogénation (2006) • Reformeur de 50 à 100 kW (2009) • Reformeur de 400 kW

Tableau I.2 : Aperçu des principaux projets de recherche sur les piles à combustible chez Airbus

Au laboratoire LAPLACE, des études ont été effectuées dans le cadre du projet CELINA [GAR-07] étudiant les architectures électriques possibles pour le remplacement de la RAT par une PAC de type PEM soumis au cahier des charges suivant :

- Réseau ± 270 Volts
- Durée mission = 4 heures
- Un seul stack
- Anode du stack reliée à la terre

Avec comme objectifs recherchés :

- Dimensionnement du système
- Choix d'une architecture électrique
- Minimisation des poids, volume, coûts et consommation en H₂
- Conception préliminaire des convertisseurs statiques

Le LAPLACE a ensuite participé au projet MOET qui consistait à définir un nouveau réseau électrique de bord ainsi que l'électronique de puissance associée allant jusqu'à 1MW. Ce projet a donné lieu au projet ISS (Innovative Solutions for Systems) qui a pour ambition, entre autres, de valider les différents éléments de ce nouveau réseau électrique. Dans le cadre de ce projet, des essais expérimentaux ont été effectués sur les architectures pour réseau de secours à

pile à combustible proposées dans CELINA : ils sont présentés et analysés dans le chapitre V de ce mémoire. A cette occasion, une description plus précise de ces projets est également proposée.

1.1.1.2 BOEING

Aux Etats-Unis, la recherche sur les piles à combustible occupe une part importante. A titre d'exemple, les fonds privés investis dans les piles à combustible et l'hydrogène entre 2000 et fin 2010 s'élèvent à 774 millions d'USD aux Etats-Unis pour un total mondial de 1725 million d'USD [DOE-11]. A cela s'ajoutent les implications importantes des départements américains de l'énergie et de la défense (DOE-DOD). Ceci est à l'image de la répartition dans le monde des brevets donnée en **Figure I.3**.

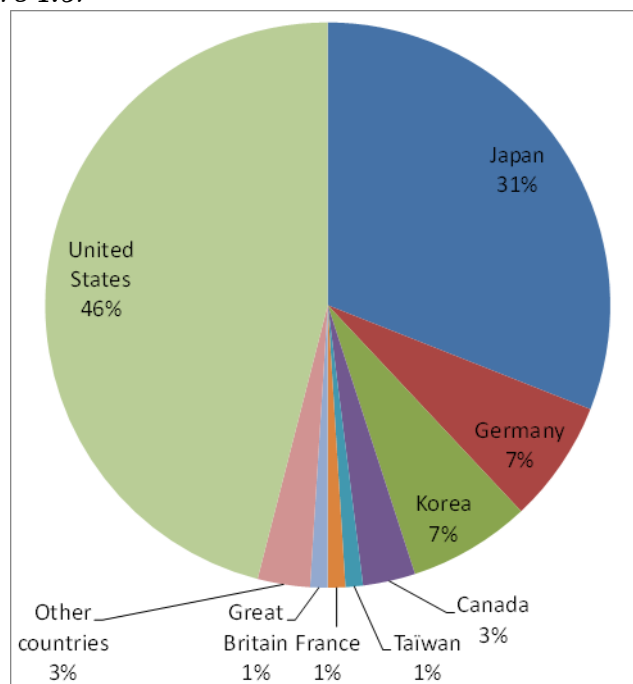
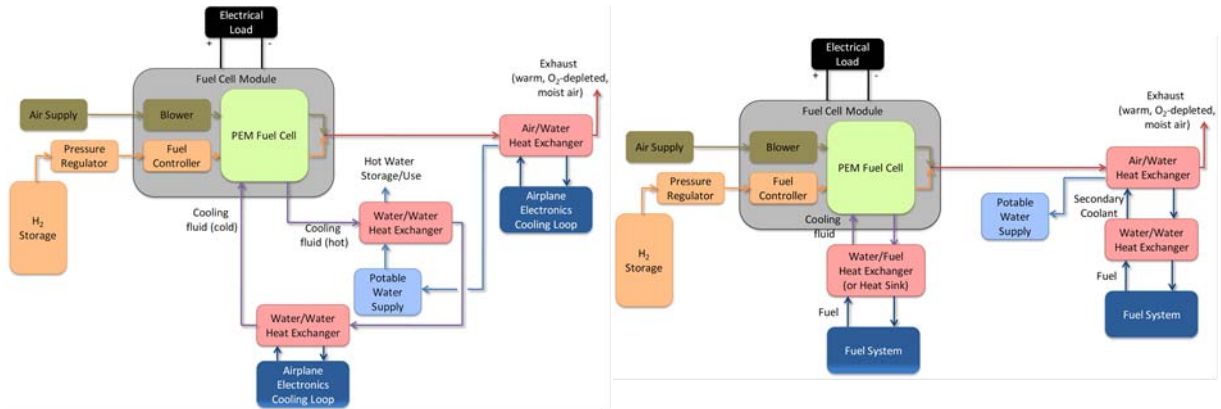


Figure I.3 : Répartition en pourcentage des brevets relatifs aux piles à combustible dans le monde (2002-2011), source : Cleantech Group of Heslin Rothenberg Farley and Mesiti P.C.

Dans ce contexte Boeing profite des avancées technologiques américaines dans ce domaine et vise une génération électrique de 1,5MW pour les futures générations de 787 Dreamliner [PRA-11] sans prélèvement d'air sur les réacteurs puisque le dégivrage des ailes (auparavant réalisé par soufflage d'air chaud) est désormais électrique [SIN-07]. Ce passage au dégivrage électrique a considérablement modifié la structure des ailes de l'avion et augmenté sa consommation électrique (30 à 85 kW par aile). Pour utiliser la chaleur produite par la pile à combustible pour le dégivrage des ailes (qui représente le principal potentiel d'utilisation de cette chaleur), il faudrait une importante re-conception de ces ailes. Par conséquent cette utilisation de la chaleur est écartée par Boeing [PRA-11]. Onze manières d'exploiter les rejets d'une PAC sont explorées dans le document [PRA-11] dont les plus pertinentes sont données à la **Figure I.4**. Une récupération maximale de la chaleur produite ne serait pas judicieuse puisque l'eau chaude générée ne serait pas raisonnablement utilisée dans les toilettes.



a) Refroidi à l'eau, récupération de chaleur limitée, récupération de l'eau. b) Refroidi avec le carburant, récupération de l'eau.

Figure I.4 : Exemples d'architectures d'utilisation des rejets d'une PAC dans un avion [PRA-11]

Avec l'augmentation de la consommation électrique de l'avion, celle-ci étant produite par les réacteurs, la charge des alternateurs sur les réacteurs devient non négligeable. Et particulièrement durant les phases où les réacteurs tournent à faible vitesse (principalement pendant la descente et l'atterrissage). Or, à une vitesse faible et un couple important, une grande variation de la demande de puissance électrique pourrait entraîner une panne du compresseur du réacteur ou un décrochage. C'est pourquoi il serait avantageux d'enlever une partie du fardeau électrique sur les réacteurs durant les phases de faible vitesse (prise en charge par la PAC), cela permettrait d'augmenter la marge de décrochage ou de réduire la taille des moteurs à marge identique.

Une étude [RAJ-08] a regardé la faisabilité du remplacement de l'APU d'une future génération de Boeing 777 plus électrique (305 passagers) par une association d'une pile SO hybridée avec une turbine à gaz pour le cahier des charges suivant :

- Système dimensionné pour une puissance de 440 kW
- Puissance crête du système: 438 kW (en vol), 432 kW (au sol)
- Durée de vie: 40 000 h
- Objectif de poids du système: <880 kg
- Carburant: kérosène commercial.

La solution proposée semble avantageuse car elle présente un rendement de 60,6% au niveau de la mer et 73,7% à 42 000 pieds (12 800m) ce qui est bien mieux que la solution actuelle. Cependant pour la réalisation, des sauts technologiques ont été mis en évidence comme la nécessité de réaliser des stacks de plus de 100 cellules de 25cm x 25cm chacune (625cm²), avec une densité de puissance > 1W/cm². Egalement des progrès importants sur le poids du système (PAC et reformeur) et sur la tolérance au soufre seraient nécessaires mais réalisables selon l'auteur.

Enfin, Boeing et le constructeur Japonais IHI Aerospace travaillent sur les PAC réversibles pour l'aéronautique. Les premiers essais en vol ont été réalisés en fin 2012. L'apparition des

premières PAC à bord des avions commerciaux prévue d'ici 2018 engendrera une réduction de la part du carburant utilisé pour la génération électrique de 14% [ROS-12].

1.1.1.3 Le DLR (*Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt*)

Dans le cadre du projet ELBASYS, le DLR a pris en charge l'intégration d'un système pile à combustible multifonctionnel dans un avion de ligne pour Airbus. Trois tâches ont été définies dans ce projet [FRI-09], [REN1-10].

- La première tâche (FCEPS - Fuel Cell Emergency Power System, juin 2007 à Août 2008) a consisté à l'intégration d'un système pile à combustible H_2/O_2 de 20kW (construit par Michelin - *Figure I.5.a*) et b)) en remplacement de l'alimentation de secours (RAT) dans l'avion de recherche A320 (D-ATRA) - *Figure I.5.b*). Cette campagne a mis en évidence la robustesse du système face aux perturbations en situation réelle (pression, température, vibration, inclinaison, accélération, etc.)
- La seconde tâche (FCWIP: Fuel Cell System for Water, Inert-gas and Power) est de démontrer les fonctionnalités multiples d'un système pile à combustible H_2 /Air de 15 kW (production d'eau, d'électricité et inertage des réservoirs de kérosène), essais débutés en juin 2010. Dans cette tâche une plateforme permettant aux systèmes pile à combustible commerciaux de respecter les réglementations aéronautiques a été développée (Airworthy Technology Development Platform - *Figure I.5.c*). Cette plateforme permet au développement des piles à combustible en aéronautique une accélération considérable.
- La troisième tâche (MFFCS: Multi-Functional Fuel Cell System) consiste à ajouter en plus des fonctions précédentes la fonction zéro émission au sol ou « green taxi » à l'aide d'une roue avant électrique (moteur-roue de 11 000 N.m - *Figure I.5.d*) alimentée par quatre PAC de 12,5kW chacune soit 50kW installées sur les plateformes développées à la seconde tâche (essais au sol réalisés en juillet 2011). L'association de plusieurs systèmes PAC offre une redondance intéressante en aéronautique.



a) Système PAC Michelin intégré dans l'avion.

b) Avion de recherche Airbus A320 D-ATRA.



c) Plateforme d'essais PAC qualifiée pour l'aéronautique.

d) Roue avant électrique de « green taxi » en cours de développement.

Figure I.5 : Moyens d'essais mis en œuvre par le DLR pour Airbus [KAL-10] et [KAL-08]

Les essais en vol du système pile à combustible multifonctionnel sur l'A320 sont prévus en 2013-2014 [REN1-10].

1.1.2 Propulsion électrique des petits avions

Comme outils de communication et pour montrer leur technicité, de nombreuses universités et constructeurs cherchent à mettre en place des démonstrateurs propulsés par des systèmes pile à combustible. Qu'ils soient pilotés ou sans pilote, il en existe de nombreux exemplaires dont quelques-uns sont brièvement présentés dans cette partie (pour un aperçu plus complet, l'auteur invite le lecteur à lire [ALL-11]). Ces démonstrateurs permettent notamment de faire évoluer l'image de l'hydrogène auprès du public...

1.1.2.1 Boeing — motoplaneur Diamond HK36TTC Super-Dimona (1 place)

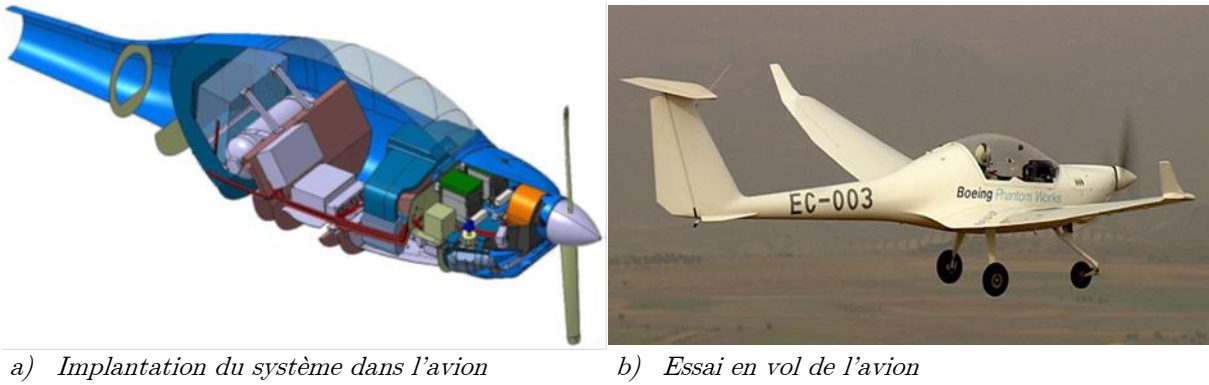
Boeing fut le premier à faire voler un avion à propulsion par pile à combustible en juillet 2008 [LAP-08]. Basé sur un avion Biplace commercial, Boeing a remplacé la propulsion par un moteur électrique et l'alimentation par une association PAC et batterie Li-ion, illustré en **Figure I.6**.

Pile à combustible : peu d'informations disponibles ; mise en série de deux stacks (fabriqués par Intelligent Energy, assemblage membranes électrodes fabriqués par Gore) alimentés en H₂/Air permettant une puissance max de 25kW et une puissance continue de 18kW

Stockage : peu d'informations disponibles ; réservoir H₂ en matières composites (de fabrication Air Liquide), stockage à 350 bars

Batterie : 66 Block SL20P en série (fabriquée par SAFT), soit 20Ah à 237,6V (4,750 kW.h) ; elle doit fournir 25kW pendant 7 minutes (le temps du décollage) mais est dimensionnée pour 50kW pendant 5 minutes.

Durant les 7 premières minutes du vol, la batterie et la PAC donnent leur puissance maximale pour permettre à l'avion de décoller et monter. Puis seule la PAC fournit sa puissance nominale pour le vol de croisière, ce qui a permis un vol de 25 minutes jusqu'à 1000 pieds (soit 300m)



a) *Implantation du système dans l'avion* b) *Essai en vol de l'avion*

Figure I.6 : Schéma et image du démonstrateur Boeing [LAP-08]

1.1.2.2 Le DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt)

Le DLR possède de nombreux projets autour des systèmes à piles à combustible « volants » dans la génération multifonctionnelle à bord d'avions de ligne (§ 1.1.1.3), mais aussi dans la propulsion électrique de plus petits avions avec et sans pilote dont certains projets sont présentés ici.

1.1.2.2.1 Antares H2 (1 place)

Ce démonstrateur construit sur la base de l'Antares 20E (avion électrique à batteries Li-ion) utilise une hybridation directe d'une batterie Li-ion et d'une pile à combustible. Peu d'informations sont disponibles sur les technologies utilisées dans cet avion, hormis que les batteries de type VL42M (construites par Saft) possèdent une énergie embarquée de 12kW.h, le réservoir d'hydrogène situé sous une des ailes pouvant contenir jusqu'à 4,6kg d'H₂ comprimé à 350 bars et la PAC (développée par Hydrogenics) située sous l'autre aile pouvant fournir jusqu'à 33kW. Le moteur réversible, construit par Lange Aviation développe 40kW ce qui fournit un rendement énergétique global (de l'énergie chimique au mouvement) de 40% [KAL-12]. Il est cité comme le premier avion capable de réaliser un vol complet uniquement grâce à la puissance fournie par le système pile à combustible (premier vol réalisé en 2009), autonomie : 750km.



Figure I.7 : Photo du démonstrateur Antares DLR H2 en vol [KAL-12]

1.1.2.2.2 Antares H3

En collaboration avec Lange Aviation, le DLR développe une version améliorée de l'Antares H2 dont le but est de réaliser la première traversée de l'atlantique propulsée par un système pile à combustible. L'autonomie visée est de 50h et 6000km et le transport de charges utiles allant jusqu'à 200kg. La commercialisation de ce modèle est envisagée.

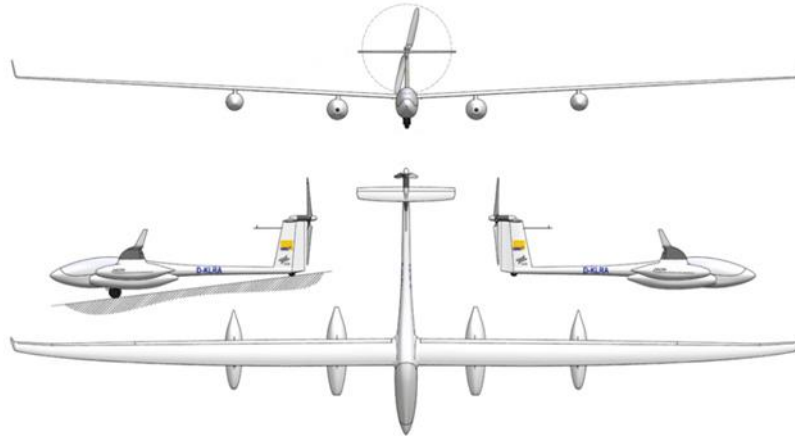


Figure I.8 : Design du démonstrateur Antares DLR H3 - source : Lange Aviation.

1.1.2.2.3 HyFish (drone)

HyFish est le nom d'un prototype de drone qui a volé en Avril 2007 propulsé par une PAC de 1,3kW n'excédant pas 800g soit plus de 1,5W/g (construite par Horizon fuel cell) pour un poids total du système PAC et son réservoir d'H₂ de 3kg. Le drone de 6kg a atteint les 200km/h. L'objectif du projet était de démontrer l'efficacité des piles à combustible dans un environnement difficile [HOR-07].

1.1.2.3 Université de Stuttgart - Hydrogenius (2 places)

Suite au projet ICARE 2 qui a permis la construction d'un avion solaire qui fut le premier avion à décoller et voler en utilisant uniquement ses panneaux solaires comme source de puissance (sans l'aide de batteries), l'Université de Stuttgart se lance dans la conception d'un avion biplace à propulsion par pile à combustible [VOI-09] illustré sur la **Figure I.9**.

Pile à combustible : le premier design utilisait un système "HY-80TM" (produit par NUCellSys) qui proposait 68kW max pour 220kg ; cependant les nouvelles générations de systèmes proposent 85kW pour moins de 200kg.

Stockage : Réservoir ZM180 pouvant contenir 4,2kg d'hydrogène à 350bars pour une masse de 93kg (fabriqué per Dynetek).

Moteur : brushless triphasé synchrone à aimants permanents de 72kW crête et 58kW nominal pour une masse de 25,5kg (construit par Sineton).

Batterie : peu d'informations disponibles, capacité de 16kW.h

L'Université de Stuttgart vise une autonomie de 700km de l'avion pour une vitesse maximale de 270km/h.

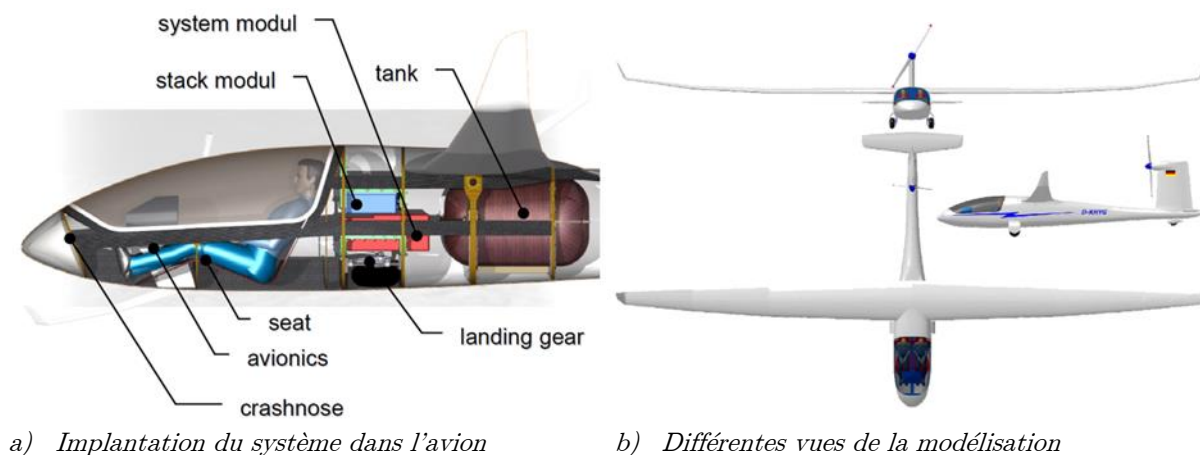


Figure I.9 : Illustration de l'avion Hydrogenius [VOI-09]

1.1.2.4 France - Apache

Le projet APACHE (Applications Pile A Combustibles Hybrides Embarquées), réalisé dans le cadre du FUI (Fonds Unique Interministériel) et débuté en 2009, vise au développement de systèmes pile à combustible répondant aux exigences d'utilisation fournies par des exploitants de plateformes aéronautiques (aéronefs légers, hélicoptères, etc.) et navales (voiliers, yachts, bateaux à moteurs) [CAP-08].

Les modules développés seront essayés en situation réelle sur des porteurs avec des exigences et des contraintes croissantes :

- module utilisé comme APU sur un bateau à moteur de grande taille puis,
- module utilisé comme système de propulsion annexe sur un voilier puis,
- module utilisé comme propulseur principal dans un avion biplace puis,
- module utilisé comme propulseur principal dans un avion léger.

A cette occasion, des études sont menées sur les effets de l'inclinaison et de l'altitude des systèmes PAC afin de proposer des modèles permettant de prendre en compte ces paramètres. D'après les premiers travaux, il semble s'en dégager que la solution H_2/O_2 , peu étudiée habituellement compte tenu du poids de l'oxygène à embarquer, possède un réel créneau d'application : vols courts (1 à 2h) et vols à haute altitude (>2500m) [HOR-12].

1.1.3 Conclusion sur les systèmes PAC pour l'aéronautique : des PAC hybridées

Ces applications montrent que la faisabilité des piles à combustible de type PEM n'est plus à prouver, mais plusieurs défis demeurent aujourd'hui :

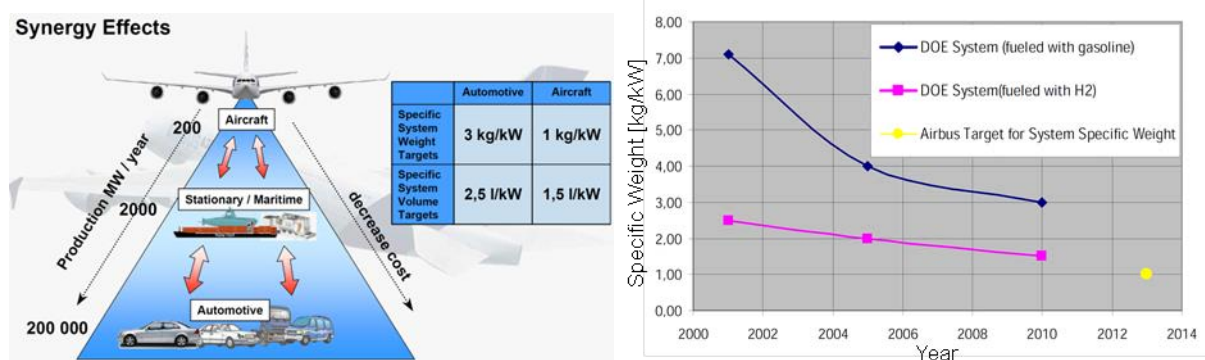
- Augmentation de la durée de vie de la PAC. Il est difficile de savoir où en est la durée de vie des systèmes PAC à l'heure actuelle, d'après [TUR-09] des systèmes ont tourné durant 10 000 h (> une année), ceci étant suffisant pour une application

automobile (cela correspond à 500 000 km pour une vitesse de 50km/h) mais pas pour une application aéronautique (objectif > 60 000 h) ou stationnaire (objectif > 40 000 h). [DOE-11] annonce que la société UTC Power a lancé en 2009 un système (PureCell System Model 400) permettant de fournir 400kW avec une durée de vie du stack de 10 ans soit 80 000 heures (trois à quatre fois plus longue que celle des produits concurrents selon l'auteur) et une durée de vie du système de 20 ans. En revanche la technologie de ce dernier est a priori une technologie PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell technology) différente de la technologie PEM visée. Quant à la technologie PEM, le Japon a vendu en 2011 plus de 8 000 stacks dont la garantie était de 40 000h, qui semble être le record en garantie sur la durée de vie pour des systèmes PAC de type PEM à l'heure actuelle, [DOE-11]. Les objectifs fixés pour l'aéronautique ou le stationnaire semblent donc tout à fait réalisables au cours des prochaines années.

- Diminuer le coût du système, même si cela n'est pas le point le plus critique en aéronautique. Le coût actuel d'une PAC PEM est de l'ordre de 1000 à 2000€/kW selon nos informations, beaucoup moins selon le Département de l'Environnement des Etats-Unis (US DOE) qui estime le coût à 228 USD/kW en 2010 avec une projection à 51USD/kW pour une fabrication en grand volume (500 000 unités par an) basée sur la technologie de 2010 [DOE-11]. Afin d'être concurrentiels face aux autres solutions, les objectifs de coût de revient des systèmes à PAC sont [ANT-06] :
 - Stationnaire : 700 à 1500 €/kW
 - Transport Urbain : 150 à 300 €/kW
 - Automobile : 30 à 40 €/kW

Ces objectifs pourraient être déjà presque atteints si l'on s'en réfère au rapport [DOE-11]. L'objectif d'ici 2015 est d'atteindre le coût de revient des moteurs à combustion interne (30 €/kW).

- Augmenter la puissance massique des systèmes. En ce qui concerne le secteur aéronautique, cette donnée est primordiale étant donné le coût de chaque kg supplémentaire embarqué dans l'avion, une évolution est présentée en **Figure I.10**. En ce qui concerne le secteur stationnaire, la puissance massique n'est pas un critère primordial puisque le système n'est pas à mettre en mouvement, en revanche pour le secteur automobile, les objectifs sont déjà atteints. A ce sujet, notons que Toyota a annoncé la commercialisation de véhicules à PAC prévue pour 2016 avec une densité de puissance de la PAC de 3 kW/L [TOY-12], ce qui est largement au-dessus des exigences pour l'aéronautique données à 0,67 kW/L dans [HIE-07].



a) Effet de synergie de l'aéronautique

b) Objectifs de développement technique

Figure I.10 : Evolution et effets de l'augmentation de la puissance massique des systèmes PAC [HIE-07].

D'après la **Figure I.10.a)**, l'introduction des systèmes PAC en aéronautique aura un effet très positif sur les systèmes stationnaires et automobiles. D'après la **Figure I.10.b)**, les objectifs de puissance massique exigés par Airbus pour l'introduction de systèmes PAC en aéronautique seront très prochainement atteints.

Notons que les défis sont ici exprimés de manière indépendante : le système PAC qui est garantie 40 000h n'est pas forcément celui qui coutera le moins cher ou celui qui possédera la meilleure densité de puissance. Cependant cela nous amène à constater que les barrières sont loin d'être infranchissables et même à nous interroger sur le fait que les systèmes PAC ne soient pas plus développés à l'heure actuelle, en particulier dans le domaine des véhicules pile à combustible commerciaux.

Dans la plupart des applications aéronautique présentées ci-dessus, le système Pile à combustible est associé à un organe de stockage d'énergie électrique. Dans la majorité des cas, ce dispositif stockage est une batterie Li-ion car elle possède une énergie massique relativement élevée (de l'ordre de 150Wh/kg). Cette association est généralement appelée « hybridation ». L'hybridation au sens énergétique se définit comme l'association de plusieurs sources d'énergie présentant des propriétés complémentaires en termes d'énergie, de puissance, et de dynamiques associées. Les motifs qui justifient le choix de l'hybridation sont particulièrement :

- Eviter un dimensionnement de la source d'énergie au point de puissance maximal. En ajoutant un stockage adéquat, on peut dimensionner la source (ici le système PAC) non pas sur la puissance max à fournir mais sur le point de puissance moyenne [LAN-06], [GAR-07], [TUR-12], [TUR1-12].
- Dans le cas d'un fonctionnement H₂/Air, cela permet de palier la dynamique de la compression d'air [THO-07]. Dans le cas des PAC H₂/O₂ comme celui des PAC H₂/Air, la mise en œuvre des autres auxiliaires tel que la régulation des pressions et des débits est simplifiée puisque les dynamiques exigées pour la PAC sont plus faibles grâce à l'hybridation.
- Augmenter la durée de vie du système ; en effet, les variations de puissance rapides réduisent la durée de vie d'une PAC [SCH1-05], [RAL-11]. Les variations de puissance entraînent des variations de pression au niveau de la membrane donc des

efforts mécaniques sur celle-ci, qui à force la détériorent. Il faut naturellement que l'organe de stockage associé tolère bien les variations rapides de puissance.

D'après le plan de Ragone donné en **Figure I.11**, les candidats possédant le meilleur couple énergie massique et puissance massique sont les batteries Li-ion, les volants d'inertie et les supercondensateurs. Ce sont donc ces trois candidats qui pourront répondre le mieux à l'hybridation d'un système PAC dans un contexte d'économie de masse.

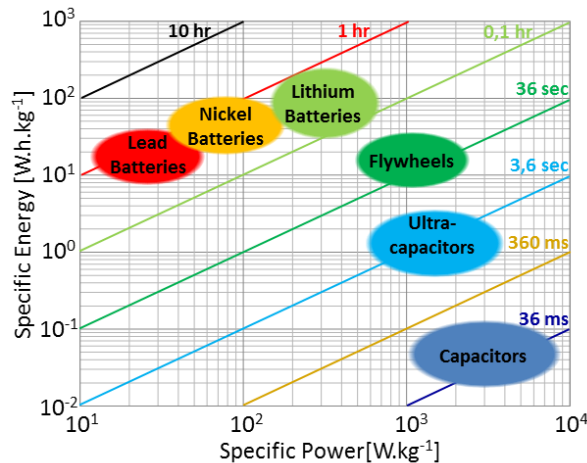


Figure I.11 : Caractéristiques puissance massique / énergie massiques des principales sources de stockage et de propulsion existantes— extrait et adapté de [MOU-10] et [FLY-04].

La littérature ne propose pas actuellement de documents de synthèse sur l'hybridation des PAC appliquée à l'aéronautique, c'est pourquoi la partie suivante consacrée à l'hybridation des PAC notamment avec des supercondensateurs (SC) s'ouvre également à d'autres secteurs que celui de l'aéronautique. Il s'agit principalement du secteur automobile, mais aussi ferroviaire et stationnaire.

1.2 Etat de l'art sur l'hybridation des PAC

Cette partie est consacrée à l'hybridation des piles à combustible, avec des supercondensateurs dans la plupart des cas présentés. Il existe une multitude de possibilités (dont les principales sont présentées à la **Figure I.12**) de faire échanger des puissances entre ces deux composants. Une PAC possède une tension de sortie variable. Or, dans la majorité des applications, les charges nécessitent une tension fixe et qui n'est pas toujours du même ordre de grandeur que la tension de la PAC. C'est pourquoi dans de nombreux cas on lui associe un ConVertisseur Statique d'énergie (CVS) qui va permettre de réguler la tension à sa sortie au niveau souhaité, mais cette solution n'est toujours appliquée. Pour la **Figure I.12.a)** et la **Figure I.12.d)** les deux possibilités sont illustrées. En revanche pour la **Figure I.12.b)** et la **Figure I.12.c)**, les architectures possèdent obligatoirement au moins un CVS.

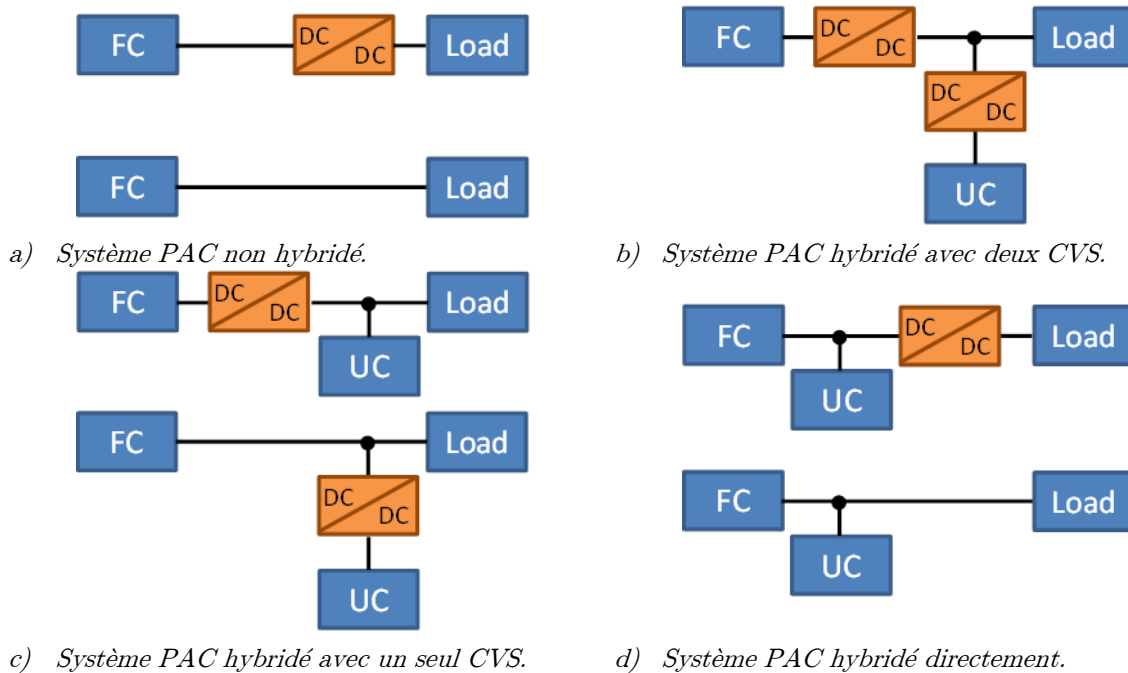


Figure I.12 : Principales architectures parallèles d'hybridation des systèmes PAC et SC

La **Figure I.12.a)** illustre l'exploitation de l'énergie électrique fournie par une PAC lorsqu'elle n'est pas hybridée. Cette architecture entraîne un surdimensionnement de la PAC pour pouvoir subvenir aux pics de puissance si le profil est chahuté.

La **Figure I.12.b)** illustre l'exploitation de l'énergie électrique d'une hybridation PAC et SC pour laquelle chaque composant possède son CVS. Elle possède l'avantage de gérer complètement les flux énergétiques de chaque composant et offre de larges possibilités dans la gestion énergétique au détriment d'une électronique de puissance plus complexe.

La **Figure I.12.c)** offre l'avantage de ne pas faire passer toute la puissance transmise aux charges par le CVS et donc un gain associé (masse, coût, pertes, développement, robustesse, etc.). Que le convertisseur soit associé à la PAC ou aux SC, la tension de bus doit être variable. Pour le cas où le CVS est associé à la PAC, la tension doit respirer pour permettre l'hybridation ; en effet si celle-ci est fixe, les supercondensateurs ne stockent/restituent pas d'énergie : il n'y a alors pas d'hybridation. Pour le cas où le CVS est associé aux SC, la tension de charge varie comme celle de la PAC.

La **Figure I.12.d)** présente une hybridation directe (parfois appelée hybridation passive). Lorsqu'elle est associée à un CVS pour réguler la tension de charge, la totalité de la puissance fournie à la charge passe par le CVS, donc un dimensionnement du CVS par rapport au pic de puissance max. En revanche elle propose l'avantage d'une autogestion énergétique due au couplage direct.

La **Figure I.13** illustre le principe de partage des puissances dans un système avec hybridation. La mission, qui est ici illustrée par la puissance à fournir aux charges, oriente par ses propriétés, dynamiques particulièrement, le type de stockage qui sera privilégié. Le stockage doit prendre en charge la partie fluctuante de la puissance à fournir aux charges. De manière générale si ces pics sont fortement énergétiques, le stockage sera plutôt orienté vers des

batteries (qui possèdent une forte énergie stockable/restituable). Et si ces pics sont de fortes puissances instantanées mais faiblement énergétiques, le stockage sera plutôt orienté vers des supercondensateurs (pouvant supporter de fortes puissances et possédant une grande cyclabilité).

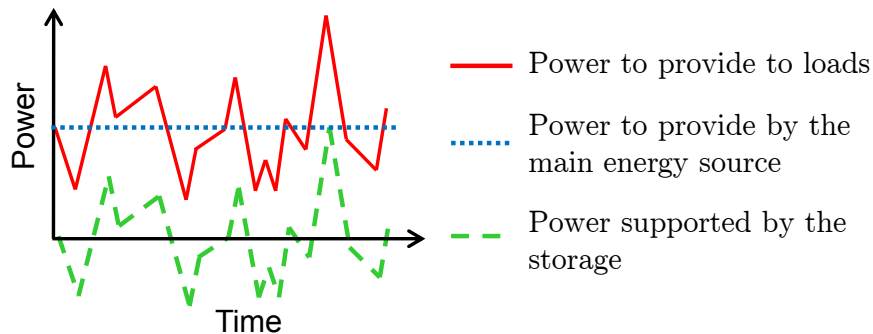


Figure I.13 : Illustration d'un partage des puissances pour une hybridation idéale.

Rappelons aussi qu'un organe de stockage idéal présente théoriquement un bilan énergétique nul sur tout ou partie de la mission (puissance moyenne nulle) contrainte que la gestion de l'énergie doit satisfaire. En pratique, il faut également compenser les pertes liées aux opérations de stockage - déstockage [TUR-12] [TUR1-12].

Dans la suite nous présentons différents travaux sur l'hybridation des PAC en traitant des deux volets « gestion de l'énergie par partage de puissance » et « architectures » d'interconnexion.

1.2.1 Hybridation indirecte des PAC

Dans cette partie, nous présentons par un état de l'art non exhaustif de la gestion d'énergie d'un système hybridé PAC/SC, puis quelques choix d'architectures électriques.

1.2.1.1 Méthodes de partage des puissances

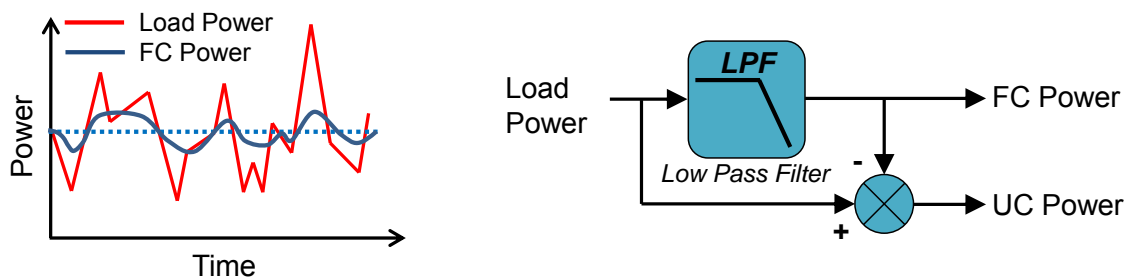
Plusieurs méthodes permettent de séparer la puissance à fournir à la charge en deux composantes : une composante fournie par la PAC et une autre par les SC dont les principales sont présentées ci-après.

1.2.1.1.1 Méthodes directes de partage de la puissance

Ces méthodes consistent à séparer la puissance à fournir aux charges en deux, une partie dédiée à la PAC et l'autre aux SC. Elles sont très simples d'implémentation mais ne prennent pas directement en compte l'état de charge du stockage. De manière générale, une boucle de régulation supplémentaire prévue à cet effet est ajoutée à ces stratégies pour permettre le fonctionnement du système.

1.2.1.1.1.1 Partage Fréquentiel

Une méthode très couramment utilisée consiste à demander à la PAC de fournir uniquement les basses fréquences du profil de charge et aux SC de fournir le reste (donc les hautes fréquences). Ainsi en choisissant une fréquence de coupure adaptée aux dynamiques souhaitées pour la PAC (dépendant des auxiliaires et des recommandations du fabricant), et en choisissant un ordre du filtre suffisamment grand, on peut s'assurer qu'aucune dynamique supérieure ne sera fournie par la PAC. L'avantage de cette solution est qu'une fois que le filtre a atteint sa valeur nominale, quelle que soit la valeur de la fréquence de coupure la valeur moyenne des puissances à fournir par les SC est nulle, on s'approche de l'hybridation parfaite. De plus les dP/dt ou dI/dt imposés à la PAC sont continus et dépendent de la fréquence de coupure du filtre et du profil de charge [GAR-07], [CHA-98].



c) Partage fréquentiel des puissances

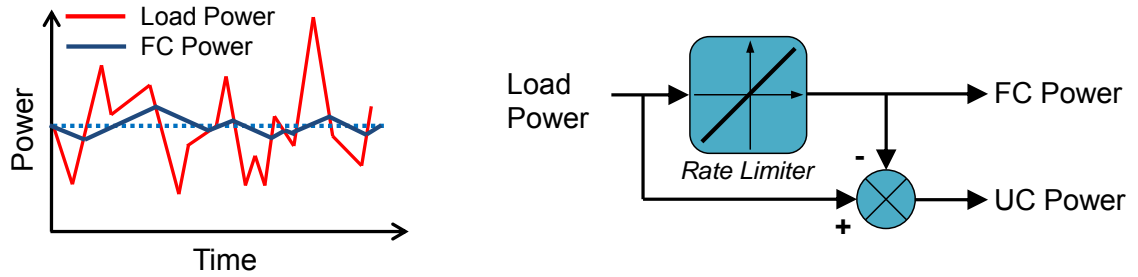
d) Réalisation du partage fréquentiel

Figure I.14 : Illustration du partage fréquentiel des puissances

La **Figure I.14** illustre la mise en œuvre et le fonctionnement de cette méthode de partage des puissances. On peut noter la simplicité de la méthode qui la rend très facile à implémenter.

1.2.1.1.1.2 Partage par limitation de pente

La plupart des constructeurs préconisent des limitations de pente sur les PAC (limitations en dI/dt ou en dP/dt). Ces limitations sont principalement liées aux auxiliaires qui peuvent créer des appauvrissements en gaz ou de variations de pression néfastes pour la PAC. Une méthode qui peut être mise en place consiste à placer une limitation de pente sur la puissance (ou le courant) à fournir par la PAC, les SC étant en charge de fournir le complément à la PAC. L'avantage de cette solution est qu'il est facile de respecter complètement les préconisations du constructeur (en revanche les dI/dt ou dP/dt ne sont pas continus puisque l'on passe d'une pente positive à une pente négative). Le dimensionnement du stockage va être fonction de la valeur de cette limitation et du profil.



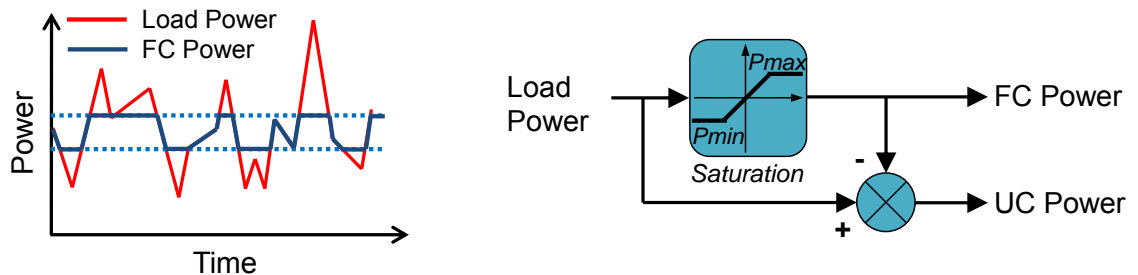
a) Partage des puissances par limitation de pente b) Réalisation du partage par limitation de pente

Figure I.15 : Illustration du partage par limitation de pente des puissances

La **Figure I.15** illustre le principe de fonctionnement de cette méthode. En revanche l'inconvénient majeur est que la puissance à fournir par les SC n'est pas forcément à valeur moyenne nulle, ainsi on pourra jouer sur des limitations de pente (croissantes ou décroissantes) de valeurs différentes pour obtenir une valeur moyenne de la puissance à fournir par les SC la plus proche de zéro. Cependant cette donnée est dépendante du profil de charge et nécessite un grand nombre de simulations pour être approchée. De plus dès que l'on sort du profil de mission dimensionnant, la puissance moyenne du stockage proche de zéro peut ne plus être respectée [GAR-07], [DAN-06].

1.2.1.1.3 Partage par bande

Une autre méthode extraite de [GAR-07] et de [BÛC-06] consiste à placer tout d'abord une limitation de la puissance max à fournir par la PAC. Les SC sont considérés comme un complément à la PAC et doivent fournir le reste lorsque la puissance de charge dépasse la limitation max. Il est nécessaire de placer ensuite une limitation min sur la puissance à fournir par la PAC pour permettre au stockage de se recharger. Ainsi la zone de fonctionnement de PAC est complètement maîtrisée. En revanche les dP/dt ou dI/dt subis par la PAC sont ceux du profil de mission pour la bande entre P_{min} et P_{max} .



a) Partage des puissances par bande b) Réalisation du partage par bande

Figure I.16 : Illustration du partage par bande des puissances

La **Figure I.16** illustre cette méthode de partage des puissances. Comme pour le partage par limitation de pente, cette méthode n'impose pas nécessairement une puissance moyenne nulle aux SC et il va donc falloir bien ajuster les valeurs des limitations pour s'en approcher. Ces valeurs dépendent également du profil de mission et peuvent donc ne plus être valables si le profil change par rapport à celui dimensionnant. De plus étant donné que les dP/dt ou les

dI/dt ne sont pas maîtrisés, un des objectifs de l'hybridation (réduire les variations de puissance pour de la PAC pour prolonger sa durée de vie) n'est pas respecté. Cette méthode trouvera plutôt sa place pour des profils de mission possédant des faibles dP/dt dans la bande de puissance considérée.

1.2.1.1.2 Méthodes de partage par règles

L'intérêt principal du partage des puissances par des règles est leur capacité à contrôler en temps réel les flux de puissance des organes sans connaissance a priori du profil de mission. Les règles sont conçues de manière heuristiques, sur la connaissance et l'expérience voire l'intuition et sur des modèles mathématiques [RAJ-07].

1.2.1.1.2.1 Partage par machine d'état

Le partage par machine d'état consiste à élaborer des règles fonctions de l'état des éléments (état de charge SC, niveaux de puissance PAC et SC, tension bus, etc.) et de leur trajectoire, permettant de définir les flux de puissance à imposer dans le but d'évoluer vers un état désiré.

1.2.1.1.2.2 Partage par logique floue

La logique floue dont le principe est exprimé en **Figure I.17** consiste à quantifier les états des éléments (par exemple on ne considère plus le stockage comme trop chargé ou trop déchargé mais trop chargé à $x\%$ ou trop déchargé à $y\%$). Ainsi cela ajoute une continuité dans les états et par conséquent dans les changements de consignes des flux de puissance à imposer. Les décisions prises varient alors en fonction du niveau des états.

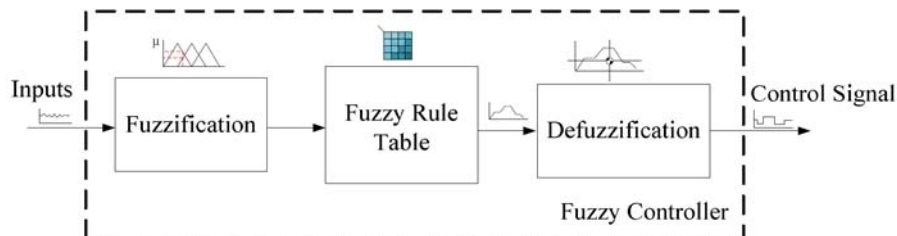


Figure I.17 : Illustration de la structure de contrôle par logique floue [GUR-09].

[SOL-11] présente le cas d'étude d'un véhicule militaire muni d'une chaîne hybridant PAC, SC et batteries plomb nommé ECCE (Electrical Chain Component Evaluation) qui utilise une stratégie exploitant la logique floue de type 1. Une version plus évoluée exploitant une logique floue de type 2 permettant la prise en compte des incertitudes en intégrant l'expertise humaine a ensuite été implantée dans ce véhicule [SOL1-11]. Il s'agit de la première utilisation de cette méthode pour des applications hybridées dans le domaine du transport.

1.2.1.1.3 Méthodes de partage par optimisation

Dans ces stratégies, les consignes de puissance à fournir par chacun des éléments (PAC ou SC) à chaque instant sont calculées par une fonction de minimisation qui est en général la

consommation en hydrogène. Cet optimum peut être calculé à partir d'une mission dimensionnante (optimisation globale) ou la fonction à minimiser peut être définie en fonction de variables du système à l'instant t . Ainsi on peut envisager une stratégie en temps réel qui vise à minimiser cette fonction (optimisation temps réel) [RAJ-07].

1.2.1.1.3.1 Partage par optimisation Globale off-line

Il existe plusieurs manières d'atteindre l'optimum global d'une fonction. Elles constituent au final un bon outil de dimensionnement permettant d'ajuster, d'évaluer et d'analyser différentes stratégies de contrôle [ZHU-04]. On trouve de nombreuses méthodes d'optimisation utilisées telles que :

- Le recuit simulé [DEL-99]
- La théorie de jeux [GIE-04]
- La programmation linéaire [TAT-98]
- La théorie du contrôle optimal [DEL-04]
- La programmation dynamique et stochastique [LIN-03], [LIN-04]
- Les algorithmes génétiques [PIC-01]

Ces méthodes s'appliquent particulièrement bien lorsque le profil de mission est connu, comme dans le cas des transports en sites propres où les profils de mission restent identiques et connus (trains, tramways) comme par exemple dans le projet COPPACE (COntribution au Pilotage de Pile A Combustible Embarquée) [LAC-04] ou encore dans: [JAA-09], [JAA-11]. En revanche pour l'automobile, on ne peut que réaliser une optimisation sur quelques missions typiques : des cycles standards sont ainsi définis, UDDS, HWFET, FUDS, SFTP, FHDS pour les principaux cycles aux Etats-Unis et EUDC, NEDC pour les cycles les plus couramment utilisés en Europe [ECO-10], [MES-07]. Ces cycles ne sont cependant pas forcément représentatifs de toutes les missions possibles pour tous les utilisateurs. Un cas d'étude est présenté dans [BER-09].

1.2.1.1.3.2 Partage par optimisation en temps Réel

Les techniques d'optimisation globale ne sont généralement pas applicables en temps réel et pour la plupart nécessitent d'importants temps et puissance de calcul. Certains développent des techniques pour permettre l'optimisation du critère en question (la consommation par exemple, des variations de puissance minimales pour la PAC, etc.) en temps réel. Il est ainsi proposé une stratégie indépendante de la mission ou de l'opérateur [RAJ-07] pour un véhicule, en utilisant par exemple des courbes ou des cartes de rendement de la PAC. Ces stratégies peuvent prédire la suite des événements (exemple : si le véhicule est à vitesse max, il est fort probable que sa prochaine variation sera de ralentir ; le stockage peut donc être à son niveau le plus bas car il va bientôt se remplir) ou s'instruire des événements passés (si le chauffeur possède une conduite sportive ou douce). Un cas d'étude est présenté dans [FER-09].

1.2.1.1.4 Partage basés sur d'autres types de commande

Outre les précédentes, il y a encore d'autres méthodes utilisées pour piloter des systèmes hybrides. L'objet de notre étude n'étant pas la maîtrise et la comparaison de toutes ces approches, nous ne ferons que les expliciter de façon sommaire ci-dessous, invitant le lecteur à se reporter aux différentes références pour les détails.

1.2.1.1.4.1 Contrôle par platitude (flatness control)

La commande par platitude permet de gérer les différents modes de fonctionnement sans commutation d'algorithme, tout en respectant les contraintes imposées par les différentes sources. Ceci est obtenu par une planification adaptée des trajectoires de référence des différentes variables du système. On retrouve par exemple des cas d'études de ce type de commande dans les travaux du laboratoire GREEN (Groupe de Recherche en Électrotechnique et Électronique de Nancy) dans [PAY-06], [PAY-08], [THO-10] et [ZAN-10].

1.2.1.1.4.2 Commande Robuste

[HER-06] propose une commande robuste multivariable. L'objectif de la stratégie développée consiste à contrôler les variables des différents éléments en tenant compte de leurs couplages. Le contrôle mis en œuvre s'appuie sur une commande H_∞ qui permet de contrôler un système multi-variable avec un correcteur optimal, tout en intégrant des critères de robustesse.

1.2.1.1.4.3 Commande hiérarchique par commutation de mode

Dans [ZHO-09] est exposée une commande où plusieurs niveaux sont considérés. A chaque niveau correspond un mode de commande. Ainsi les modes de commande sont adaptés en fonction de l'état du système.

1.2.1.1.4.4 Commande par perturbations singulières

L'utilisation de l'approche par perturbations singulières est présentée dans [GHA-11]. Cette solution attribue une importance particulière aux perturbations et permet d'éviter les régulations de type PI, l'utilisation d'observateurs ou d'actions intégrales qui sont parfois peu robustes.

1.2.1.1.4.5 Commande passive

[TIE-10] utilise une approche basée sur la passivité du système pour le commander. Cette approche qui, dans cette étude, est échantillonnée permet entre autres de garantir la stabilité asymptotique de l'association commande/système.

1.2.1.2 Architectures d'hybridation à deux CVS

A l'heure actuelle les plaques bipolaires des PAC représentent environ 70% de leur coût lorsqu'elles sont en graphite usiné [HON-08], donc il y a un fort intérêt à en réduire le nombre. Mais à puissance égale on augmente le courant et diminue la tension de sortie. Pour faire baisser ce coût, des alternatives au graphite usiné sont recherchées comme des plaque en acier inoxydable embouties ou des plaques en composite moulées. De plus, la réalisation de stack avec de plus en plus de cellules compatibles avec l'environnement aéronautique reste un défi technologique et requiert la plupart du temps une surveillance de chaque cellule, ce qui peut exiger une supervision imposante. Avec les progrès de l'électronique de puissance, il est possible d'augmenter de manière importante la tension de sortie d'une PAC. De même pour les SC pour lesquels la mise en série de cellules en nombre important (la tension max de chaque cellule étant de 2,7Vdc) est délicate puisqu'il faut assurer un bon équilibrage entre tous les modules. De plus, le carré de leur tension étant l'image de l'état de charge, plus on va vouloir exploiter la capacité énergétique des modules, plus la tension à leurs bornes présentera de grandes variations. Pour profiter au maximum de l'énergie emmagasinable dans les SC, un convertisseur statique leur est généralement associé.

Il existe plusieurs manières d'associer PAC et SC avec deux convertisseurs, la structure qui semble la plus évidente est d'associer un CVS à chaque composant (structure parallèle). Certains auteurs [AZI-10] appellent cette architecture « structure à deux degrés de liberté ». En effet chaque convertisseur a la possibilité de réguler une grandeur (tension ou courant). Une seconde structure consistant à insérer les composants les uns à la suite des autres (structure cascade) sera présentée dans la deuxième partie. Enfin, il existe d'autres structures comme la structure série, cependant elles ne seront pas présentées ici étant donnée leur efficacité jugée trop limitée. Le lecteur curieux et désirant se renseigner sur la structure série est invité à consulter [CAC-04], où les trois structures sont présentées.

1.2.1.2.1 Structure parallèle

Une structure souvent employée permettant de connecter les trois éléments (charge, PAC et SC) est d'associer un CVS à la PAC et un CVS aux SC, les deux étant eux-mêmes connectés sur un bus DC, comme illustré sur la *Figure I.18*.

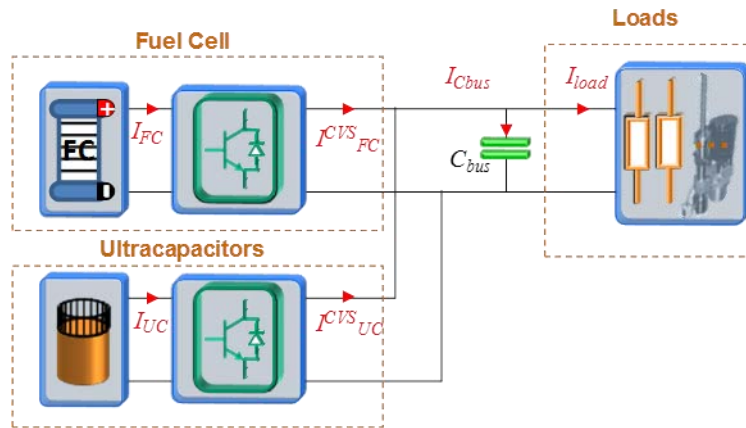


Figure I.18 : Illustration de la structure parallèle à deux convertisseurs.

Cette architecture, bien que complexe par son électronique de puissance, permet une bonne gestion énergétique des SC. En effet, étant donné qu'ils possèdent un CVS dédié, il est possible d'en faire varier la tension sur toute la gamme. En général, il est choisi d'utiliser 75% de l'énergie emmagasinable dans ceux-ci soit une tension qui varie de V_{max} à $V_{max}/2$, [LAN-06], [GAR-07]. A tension inférieure le courant exigé pour en extraire une puissance conséquente serait trop important pour les SC et trop contraignant pour l'électronique de puissance pour un faible gain sur l'énergie utilisable.

Le fait d'avoir ces deux degrés de liberté dans la structure est utilisé de manière différente suivant les auteurs. Cependant, il semble y avoir un intérêt à attribuer le contrôle de la tension de bus à l'organe qui possède la plus grande dynamique (les SC). Dans ce cas, la gestion de l'état de charge des SC dont la dynamique est maîtrisée (à l'inverse des dynamiques des charges constituant l'application) est généralement attribuée à la PAC. En revanche, dans le cas où la PAC régule la tension de bus, les SC devant fournir la partie HF du courant de charge pour ne laisser à la PAC qu'une partie BF, ceci exige pour le convertisseur des SC d'être capable de suivre parfaitement sur le plan dynamique la partie HF du courant de charge [RAF-10].

[LAN-06] montre que la tension de bus ne peut être régulée que par la source principale, ou par le stockage mais pas par les deux, ainsi deux mode de pilotage en découlent. Ces deux modes de pilotage sont employés dans la littérature :

- Dans une étude [THO-09], la régulation de la tension de bus est ainsi confiée au CVS des SC alors que le CVS de la PAC est en charge de réguler l'état de charge des SC. Ce mode de régulation est le plus souvent mis en place (on le retrouve par exemple également dans [BEC-06]). Cependant la particularité de cette étude est que aucune boucle de séparation des puissances telle qu'illustrée dans la partie 1.2.1.1 n'est ajoutée. L'état de charge des SC étant régulé de manière lente, cela suffit à attribuer à la PAC une puissance à fournir possédant des variations lentes.
- Le second mode de pilotage consiste à attribuer le contrôle de la tension de bus au CVS de la PAC. Dans l'étude de [LAN-06] où la PAC est remplacée par une turbine éolienne, un intérêt particulier semble se dégager à réguler la tension de bus par le stockage, puisque cela permet de piloter la turbine éolienne en source de courant et

d'y insérer une fonction MPPT (Maximum Power Point Tracking). Cependant [GAR-07] a repris cette étude pour le cas d'une PAC et aucun intérêt particulier ne semblait se dégager à réguler la tension de bus par l'un ou l'autre CVS d'un point de vue dimensionnement (les CVS étant considérés dans cette étude avec une bande passante infinie).

On peut élargir cette approche au cas d'une double hybridation avec SC et batterie qui est encore plus complexe :

- Dans le cadre d'une étude d'une PAC hybridée par deux composants [THO1-09] (PAC, SC et batterie toujours sur une architecture parallèle), les auteurs proposent de réguler la tension de bus via les SC, ensuite la batterie vient contrôler l'état de charge des SC, puis la PAC régule l'état de charge de la batterie. Le composant le plus lent vient réguler l'état de charge de celui qui est un peu moins lent et ainsi de suite jusqu'au plus rapide qui contrôle le bus.
- Dans une autre étude basée sur la même structure [JIA-06] (PAC, SC et batterie en architecture parallèle), les auteurs proposent cette fois ci de réguler la tension de bus par la batterie. Les SC viennent en complément de la batterie en réalisant un partage par bande (cf. **Figure I.16** où la PAC serait la batterie), une boucle de régulation de leur état de charge y est sommée. Enfin avec le dernier degré de liberté : la PAC vient réguler l'état de charge de la batterie. L'intérêt de cette solution par rapport à la précédente est que pour un pic très important sur le courant de charge, on bénéficie à la fois du courant fournit pas les SC et de celui fourni par la batterie pour combler ce pic. En revanche, la batterie voit une partie HF dans son courant, ce qui pourrait être néfaste pour sa durée de vie.

1.2.1.2.2 Structure cascade

La **Figure I.19** illustre les deux cas de figure possibles pour la structure en cascade.

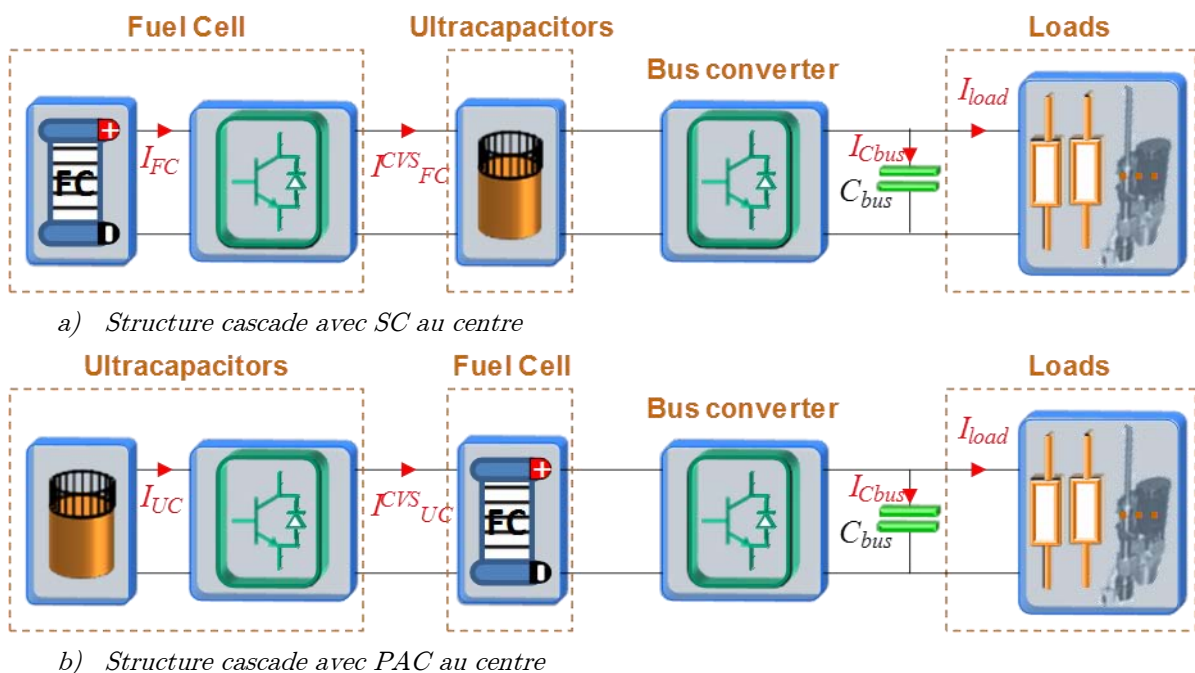


Figure I.19 : Illustration de la structure cascade à deux convertisseurs.

La structure où les SC sont au centre (*Figure I.19.a*) possède l'avantage d'avoir seulement le convertisseur de bus de bidirectionnel. Elle permet de gérer simplement l'énergie emmagasinée dans les SC indépendamment de celle issue de la PAC en régime stationnaire. En revanche, l'utilisation de l'énergie stockée dans les SC est très limitée, puisque si l'on veut descendre bas en tension, non seulement il faut que le CVS de PAC puisse être abaisseur en tension, mais aussi que le convertisseur de bus puisse faire transiter des courants importants. De plus, la puissance fournie par la PAC doit traverser deux convertisseurs pour arriver aux charges (pertes et dimensionnement liés). Pour éviter de transformer plusieurs fois des courants importants sous des tensions faibles, la tension des SC doit être plus élevée que celle de la PAC (ce qui implique un dispositif de précharge des SC par la PAC si le CVS n'est pas abaisseur). Enfin, cette structure employée dans [HON-08] semble montrer l'avantage d'une gestion énergétique, et donc d'un contrôle-commande des CVS, plus simple que pour le cas des structures parallèles.

La structure où la PAC est au centre (*Figure I.19.b*), employée dans [PAY-06] et [PAY-08] présente l'avantage de contrôler facilement le point de fonctionnement de la PAC en régulant la tension à ses bornes. De plus, les SC peuvent être utilisés sur toute leur gamme de tension à condition que leur tension nominale soit inférieure à celle de la PAC, ce qui impose la nature du CVS qui leur est associé. En revanche, étant le dual du cas précédent, c'est la puissance fluctuante qui devra traverser deux CVS (pertes et dimensionnement liés) dans ce cas. Pour pouvoir fournir un pic de puissance sur la charge, la puissance venant des SC devra atteindre le nœud de la PAC idéalement à l'instant où celle-ci est prélevée par le CVS de bus, ce qui implique un CVS associé aux SC au moins aussi rapide que celui du bus.

1.2.1.2.3 Conclusion sur les structures à deux CVS

Les structures à deux convertisseurs sont pratiques puisqu'elles permettent une gestion énergétique idéale des SC (grâce au degré de liberté supplémentaire offert par ces structures), un bus DC bien régulé en tension (idéal pour les charges), ainsi qu'un filtrage adéquat pour la PAC (fonction de la capacité du stockage). Ceci est cependant à payer au prix d'un convertisseur supplémentaire et donc du coût, de la masse, de l'encombrement, de la fiabilité, du développement (en particulier le choix d'une stratégie de gestion énergétique adaptée), et des pertes qui lui sont associées. Dans cette optique, de nombreuses études explorent l'hybridation PAC et SC à l'aide d'un seul convertisseur dont quelques-unes sont présentées dans la partie suivante.

1.2.1.3 Architectures d'hybridation à un seul CVS

Les structures à un seul CVS doivent nécessairement laisser la tension de bus respirer. En effet, elles consistent à reprendre les structure cascade présentées à la *Figure I.19* en supprimant le convertisseur en charge de la régulation de bus. Ainsi la tension de bus devient celle des SC (cas de la *Figure I.19.a*) ou celle de la PAC ((cas de la *Figure I.19.b*)).

1.2.1.3.1 CVS associé à la PAC

La structure avec le CVS associé à la PAC consiste à employer les SC comme condensateurs de bus. Ainsi la PAC et son convertisseur associé ne fait que gérer l'état énergétique des SC, ce qui revient in fine à contrôler la tension de bus de manière très peu dynamique.

Dans l'étude de [GAR-07] appliquée à l'aéronautique, le dimensionnement des SC a été réalisé pour obtenir une ondulation de près de 5% sur le bus DC à 540Vdc. Compte tenu des dynamiques de réponse des CVS, il n'est pas rare que, sur un échelon de puissance, la tension de sortie d'un CVS varie de cette même valeur ou plus ; ce qui rend cette respiration de la tension du bus DC très compétitive (en terme d'amplitude) par rapport aux solutions possédant un CVS régulant la tension de bus. En revanche, la différence se situe sur l'aspect temporel car les ondulations du bus dans cette architecture se font à l'échelle de la seconde voire de la minute (étant donnée la capacité importante de celui-ci), alors que les ondulations en sortie d'un CVS régulant la tension de bus se font à l'échelle de la ms voire des 10ms. Cette étude a comparé entre autres la masse et la consommation en hydrogène de trois architectures (celle-ci, 2 CVS en parallèle et une hybridation directe PAC et SC). L'architecture présentée ici s'est avérée posséder le couple masse-consommation le plus faible parmi les trois architectures observées malgré un surdimensionnement nécessaire des SC étant donné leur faible pourcentage d'utilisation énergétique ; cela la rend très attrayante aux yeux de l'aéronautique compte tenu des avantages précédemment cités. De plus, la norme STD MIL 704 F [DOD-04] sur les réseaux électriques en aéronautique autorise une ondulation supérieure à 10% sur un bus DC de 270Vdc en régime permanent (il n'y a pas de normes actuellement disponible publiquement sur les réseaux 540Vdc). On peut donc constater que l'étude de [GAR-07] a été conservatrice sur l'ondulation puisqu'une ondulation double aurait pu être considérée. Donc, réduire le dimensionnement des SC, réduire encore la masse totale aurait rendu l'architecture encore plus attrayante.

Une autre étude [AZI-10] exprime à juste titre que, pour rendre cette solution viable, il faut envisager un dispositif de précharge auxiliaire des SC étant donné le caractère survolteur du CVS (tant que $V_{SC} < V_{PAC}$, le CVS ne peut fonctionner). Cet aspect pratique n'avait pas été envisagé dans [GAR-07], cependant des solutions telles que celles envisagées pour le cas de l'hybridation directe peuvent être mises en place ; elles seront décrites dans les chapitres concernés. En revanche, l'auteur écarte cette solution : il en juge la portée trop limitée étant donné que toute la puissance de la PAC passe par le convertisseur et subit donc ses pertes inhérentes.

1.2.1.3.2 CVS associé aux SC

Dans cette architecture la PAC est directement connectée au bus DC (*Figure I.19.b*) avec suppression du CVS de bus). Dans l'étude [GAR-07], l'auteur avait écarté cette possibilité car, à l'époque de l'étude, les plus grands stacks possédaient 400 cellules. Or pour l'application, la tension d'alimentation des charges est de 540Vdc, ce qui ne pouvait pas être atteint par une PAC et la mise en série de plusieurs stacks n'était pas autorisée par le cahier des charges. En

revanche, dans [AZI-10] cette solution est très valorisée en raison de l'énoncé des qualités suivantes :

- Exploitabilité totale de l'énergie emmagasinée dans les SC
- Pas de dispositif de précharge nécessaire (la précharge se fait via le CVS)
- Simplicité de la structure et gain sur la puissance moyenne fournie par la PAC étant donné qu'elle ne transite pas par un CVS
- Contrôle en tension du bus (donc de la PAC) via le CVS favorable par rapport au contrôle en courant habituellement employé lors de la venue d'une défaillance
- Continuité de service (en mode dégradé) en cas de perte de fonctionnement du CVS

En revanche, pour la mise en place de cette solution, la stratégie de gestion énergétique devra in fine exiger du stockage de fournir la partie HF du courant de charge à travers la régulation de la tension de bus/PAC et d'état de charge ; cela exige une dynamique importante du CVS pour ne pas retrouver une partie de la HF fournie par la PAC. De plus, le contrôle en tension d'une PAC est a priori favorable en cas d'engorgement [SAI-04] (même si cela reste à prouver expérimentalement) mais ne l'est pas a priori en cas d'assèchement (tendance à aggraver la défaillance). Enfin, il faut que la charge puisse tolérer une variation de tension importante ou surdimensionner la PAC pour obtenir un comportement proche d'une source de tension aux points considérés.

1.2.1.3.3 Conclusion sur les structures à un CVS

L'avantage des structures est de pouvoir réaliser l'économie d'un CVS et donc de s'affranchir des inconvénients liés (cités dans la *partie 1.2.1.2.3*). En revanche, ceci est à payer au prix d'une tension de bus variable dont la variation peut être diminuée au moyen d'un surdimensionnement de la capacité des SC ou de la PAC suivant la structure employée. Cependant, pour certaines applications, la variation de la tension de bus n'est pas acceptable pour les charges. On doit alors rajouter un CVS pour la réguler : on se retrouve alors dans le cas des architectures à deux CVS en cascade. Ou alors, pour éviter le rajout d'un CVS et maintenir une tension de bus constante, il y a la possibilité d'hybrider directement la PAC avec les SC puis d'insérer le CVS en aval de l'ensemble hybridé : c'est la solution qui est proposée au paragraphe suivant.

1.2.2 Hybridations directes PAC/SC

L'hybridation directe (ou hybridation passive) consiste à relier directement une PAC avec des SC en utilisant l'inertie en tension ajoutée grâce aux SC pour filtrer le courant de la PAC. La gestion énergétique se fait alors naturellement entre les deux composants ce qui simplifie notablement l'implémentation.

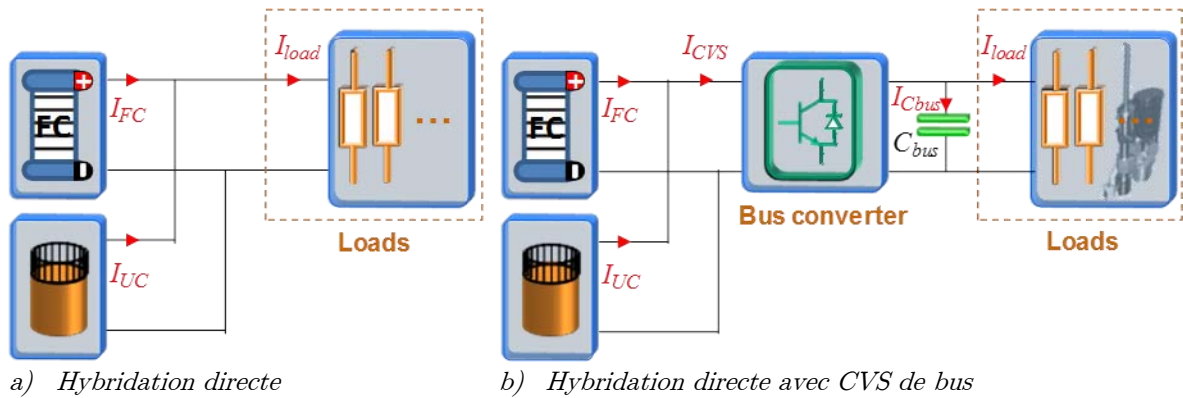


Figure I.20 : Illustration des architectures d'un système PAC hybridé directement

La **Figure I.20** illustre une architecture avec (a) ou sans (b) convertisseur de bus. Du point de vue gestion énergétique et association des composants, il n'y a pas de différence notable entre les architectures puisque pour le cas de la **Figure I.20.b**), on peut très bien imaginer un courant I_{CVS} qui serait identique au courant I_{load} de la **Figure I.20.a**) et inversement. En pratique, le courant prélevé par le CVS comportera des harmoniques supplémentaires liées au découpage. En faisant cette hypothèse d'égalité des courants dans les deux cas de figure, les charges ne verront pas le même profil de puissance pour un profil de courant donné. Considérer la solution sans CVS suffit compte tenu de l'aspect qualitatif de cet état de l'art.

1.2.2.1 Brevets ReliOn : présentation

Un principe d'hybridation directe breveté par ReliOn en 2002 [FUG-02] consiste à venir alimenter successivement des SC ou blocs de plusieurs SC en série à l'aide d'une source fort courant faible tension telle qu'une PAC grâce à un jeu d'interrupteurs. Ainsi si chacun des SC est chargé à la tension nominale de la PAC, la tension aux bornes de l'ensemble des SC équivaut à la tension de la PAC multipliée par le nombre de blocs de SC. Une élévation de tension est alors réalisée sans passer par les structures classiques de conversion. Ce système aurait un meilleur rendement selon les auteurs. Le principe de fonctionnement est illustré sur la **Figure I.21** pour un cas à 3 étages, le principe étant généralisable sur un nombre quelconque d'étages. Le brevet propose une solution identique avec des batteries et une autre solution, où les SC de la **Figure I.21** sont associés avec des éléments de batterie en parallèle. De la même manière, un fonctionnement similaire est proposé pour alimenter une charge à partir des blocs de SC et ainsi obtenir plusieurs niveaux de tension de sortie pour, par exemple obtenir, une tension AC type réseau en sortie.

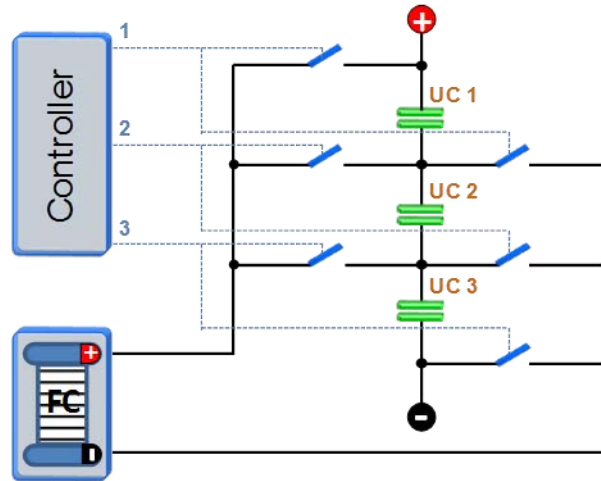


Figure I.21 : Principe de fonctionnement d'une hybridation directe élévatrice de tension brevetée par ReliOn.

En revanche, aucune information n'est disponible sur les stratégies de gestion énergétique mises en place grâce aux jeux d'interrupteurs, ni sur les effets des commutations sur la PAC ou encore sur la précharge à mettre en place.

1.2.2.2 Brevets Nissan : présentation et analyses

Nissan a breveté en 2005 un ensemble de concepts sur l'hybridation directe d'une PAC par des SC [NIS-05]. Les principales idées développées dans ces brevets sont détaillées dans cette partie. Ces brevets ont été identifiés lors d'une recherche d'antériorité préalable à une tentative de dépôt de plusieurs brevets dans le cadre de la présente thèse.

1.2.2.2.1 Connexion PAC et SC

Tout d'abord, il s'agit de connecter PAC et SC tout en assurant un équilibrage entre chaque cellule. Pour cela, Nissan propose les connexions illustrées sur la **Figure I.22**.

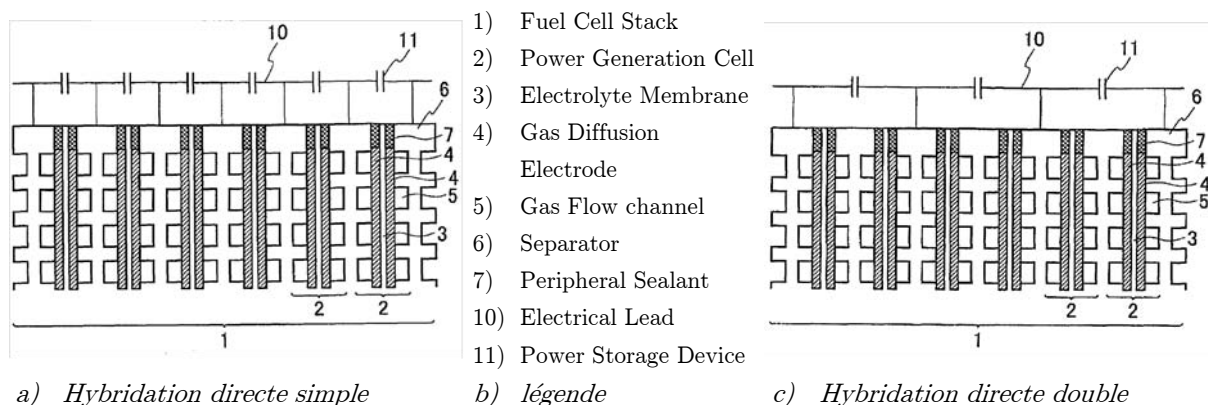


Figure I.22 : Illustration des principes d'hybridation directe proposés par Nissan [NIS-05]

La **Figure I.22.a)** illustre l'association directe d'une cellule PAC avec une cellule SC. L'avantage de cette association est, qu'à l'aide des dispositifs présentés par la suite, elle permet de maîtriser la tension de chacune des cellules de la PAC et ainsi prévenir les défaillances.

La **Figure I.22.c)** illustre l'association directe d'une cellule SC pour deux cellules PAC. En effet, la tension max d'une cellule SC organique est à l'heure actuelle de 2,7V ; or une cellule PAC attendra 1,1V dans le meilleur des cas. Puis dans le brevet, Nissan généralise aux nombres supérieurs, ce qui suppose à l'heure actuelle d'utiliser une autre technologie de SC. L'association d'une cellule PAC avec une cellule SC représente un taux d'utilisation de l'énergie maximale emmagasinable dans le SC de l'ordre de 16% ($W = \frac{1}{2}.C.V^2$). Alors que dans le cas de l'hybridation double, le taux d'utilisation énergétique est de l'ordre de 66%, ce qui semble plus pertinent du point de vue énergétique.

En ce qui concerne la connexion de ces éléments, Nissan recommande de connecter les SC au voisinage de la sortie des gaz de la cathode.

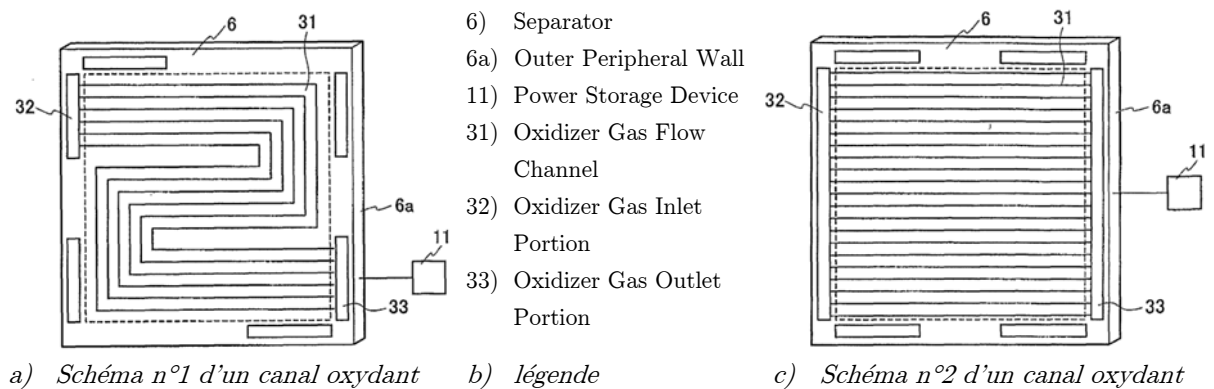


Figure I.23 : Illustration du lieu préférable de connexion proposé par Nissan [NIS-05]

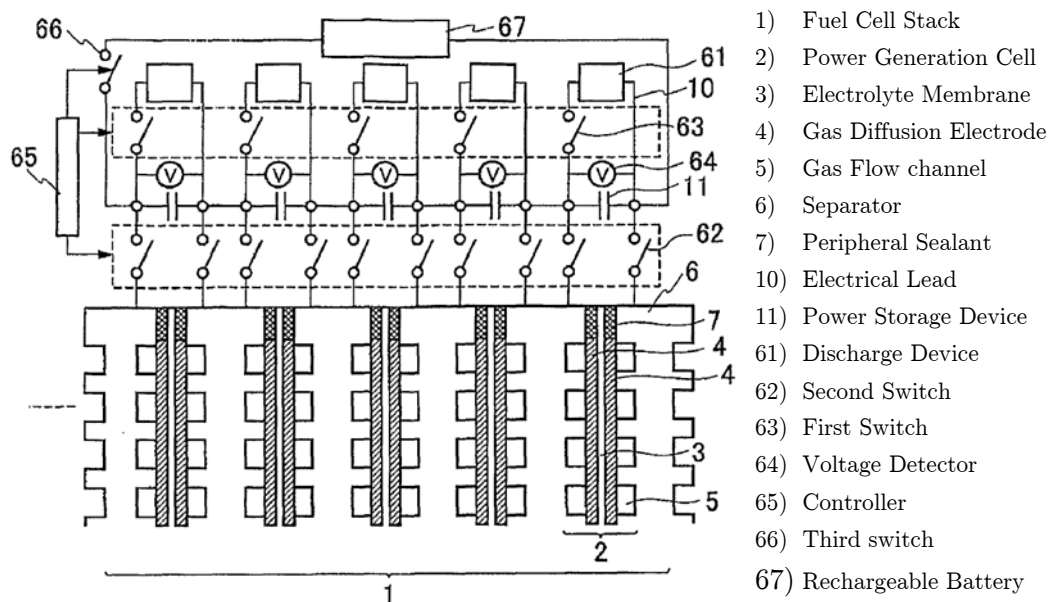
Comme illustré sur la **Figure I.23**, c'est dans cette zone que les densités de courant ont tendance à être les plus faibles. La connexion proposée par Nissan permettrait de minimiser les pertes lors des transferts de charge dans cette zone. Le fait d'inciter les charges à aller dans cette région en y ajoutant l'inertie que constitue le SC aurait tendance à rééquilibrer les densités de courant sur la surface et éviter les variations rapides de la tension localisée dans cette zone. La connexion des SC au niveau des plaques bipolaires (Separators) pourrait être faite simplement en prolongeant l'extrémité de celles-ci de manière non symétrique au niveau des zones recommandées (sorties gaz à la Cathode).

Nissan propose également de placer des SC de capacité supérieure aux deux extrémités du stack (de préférence les 2 à 5 premières/dernières cellules) souvent sujettes à des noyages rapides entraînant de variations de tension de ces cellules et ainsi permettre une meilleure stabilisation dans ces zones. Ceci permettant de ne pas surdimensionner la totalité des SC et d'en diminuer le coût.

1.2.2.2.2 Utilisation

Nissan propose plusieurs versions intermédiaires dont la plus complète est présentée en **Figure I.24**. Tout d'abord un contrôleur surveille la tension de chaque SC (et donc de chaque

cellule PAC). En cas de surcharge des SC, des dispositifs de décharge placés en parallèle peuvent être connectés à l'aide d'interrupteurs permettant ainsi d'en diminuer l'état de charge (principalement utile pour le cas où il y aurait au moins trois cellules PAC pour un SC de technologie organique). Ces éléments (pilotés individuellement) permettraient également d'équilibrer les différentes cellules du stack, ce qui permet in fine d'améliorer la durée de vie et le rendement de celui-ci.



a) Schéma d'une version de système PAC hybridé directement b) Légende

Figure I.24 : Illustration d'un système PAC hybridé directement, version la plus aboutie [NIS-05]

La mise en gaz du stack doit se faire SC déchargés mais connectés. Habituellement de l'air s'insère à l'anode durant le stockage. Cela va générer des réactions parasites responsables de surtensions lors de la mise en gaz. Ces surtensions, nuisibles à la durée de vie de la PAC seraient supprimées par l'inertie ajoutée par les SC.

En général, les systèmes PAC sont laissés en circuit ouvert après la phase d'arrêt. Ici la procédure proposée consiste à connecter les dispositifs de décharge sur chaque cellule SC connectées elles-mêmes aux cellules PAC. Ceci permet de ne pas laisser la PAC à l'OCV (Open Circuit Voltage) et de ne pas risquer que sa tension remonte par la suite à cause de gaz réactifs résiduels. Ainsi le fait de forcer le potentiel à zéro de la cathode permettrait d'empêcher la détérioration pendant le stockage.

Enfin, afin de réaliser une mise en route saine du système, Nissan propose deux étapes visant à humidifier les membranes de manière homogène.

- La première étape consiste à charger les SC via une batterie, puis à connecter les SC aux cellules de la PAC. Ainsi un potentiel est imposé à chaque cellule et chaque cellule est équilibrée par rapport aux autres (ce qui n'est pas forcément vrai lorsque l'on impose une tension ou un courant à l'ensemble du stack). Ensuite de l'hydrogène est introduit à la cathode. Le potentiel imposé réalise une pompe à

hydrogène. Ceci permet à l'eau présente de traverser de la cathode vers l'anode aidée par le transfert de protons, ce qui humidifie ainsi la membrane.

- La seconde étape consiste toujours à précharger les SC avec la batterie, puis à venir les connecter en sens inverse aux cellules PAC (les interrupteurs numéroté 62 sur la **Figure I.24** doivent être également prévus pour inverser les polarités des SC sur les cellules PAC). Par le même principe que précédemment, les protons passent cette fois de l'anode vers la cathode embarquant de l'eau présente à l'anode, ce qui réalise un transfert d'eau dans le sens inverse de la première étape et homogénéise ainsi l'humidification de la membrane.

L'opération étant stoppée sur chaque membrane de manière individuelle par mesure du potentiel, il est possible d'avoir toutes les membranes dans un état d'humidité favorable et homogène, et d'éviter les niveaux de tension où la corrosion des électrodes est favorisée. La mise en gaz peut alors se faire de manière stable et sans détérioration. Enfin les auteurs du brevet décrivent une procédure de mise en route du système qui consiste à décharger les SC lorsqu'ils ne sont pas connectés, puis les connecter et alimenter les gaz. En revanche, ils ne donnent pas d'information sur les débits de gaz nécessaires ou sur la valeur des courants d'appel lors de la phase de précharge.

La batterie utilisée pour l'humidification des cellules va pouvoir remplir un rôle supplémentaire en enrichissant l'hybridation.

1.2.2.3 Véhicules hybrides et hybridation directe

Plusieurs études sur les véhicules hybrides montrent que l'on peut réaliser une économie significative sur l'hydrogène en adoptant une architecture d'hybridation directe PAC/SC plutôt qu'une hybridation indirecte PAC et batterie.

La première étude [JEO-05] est une réalisation expérimentale sur banc de tests pour un véhicule Hyundai HMC Santa Fe.

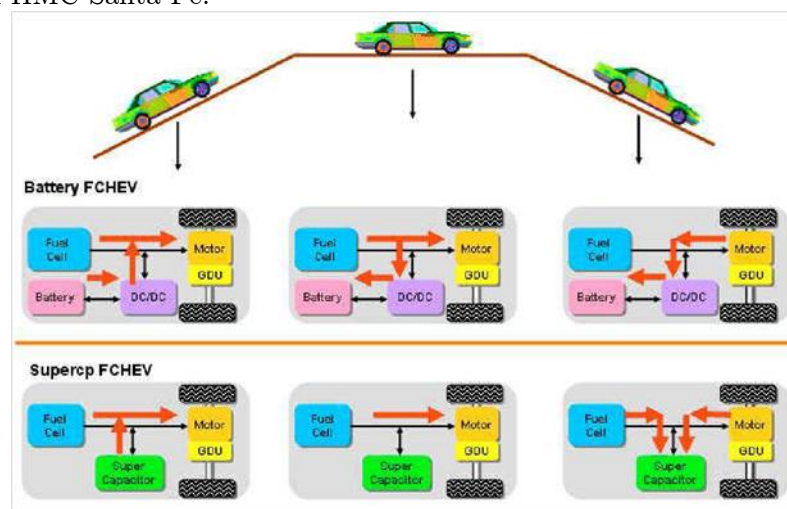


Figure I.25 : Principales différences des sens de transfert d'énergie entre un véhicule à PAC/SC hybridés directement et un véhicule hybride PAC/Li-ion [JEO-05]

L'auteur montre que l'architecture hybride directe PAC-SC permet des économies en hydrogène sur les profils de mission FUDS, HWFET, JAPAN10-15 respectivement de 11,2%, 9,1%, et 13,6% par rapport à l'architecture hybride indirecte PAC et batterie. Dans leur cas (PAC de 75kW et SC de 15,7F sous 270Vdc), le filtrage naturel existant entre les deux composants laisse à la PAC les harmoniques inférieurs à 0,02Hz pour le profil FUDS selon les auteurs.

Une autre étude [ZHA-10] a comparé par simulation, entre autres, la consommation en hydrogène d'un véhicule basé sur les quatre architectures de la **Figure I.26**.

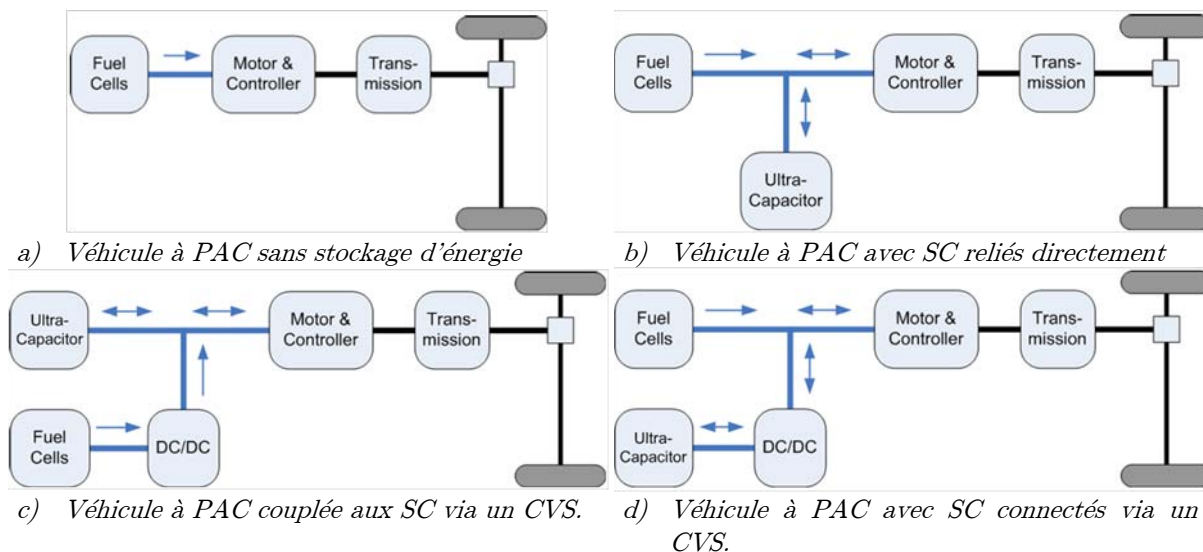
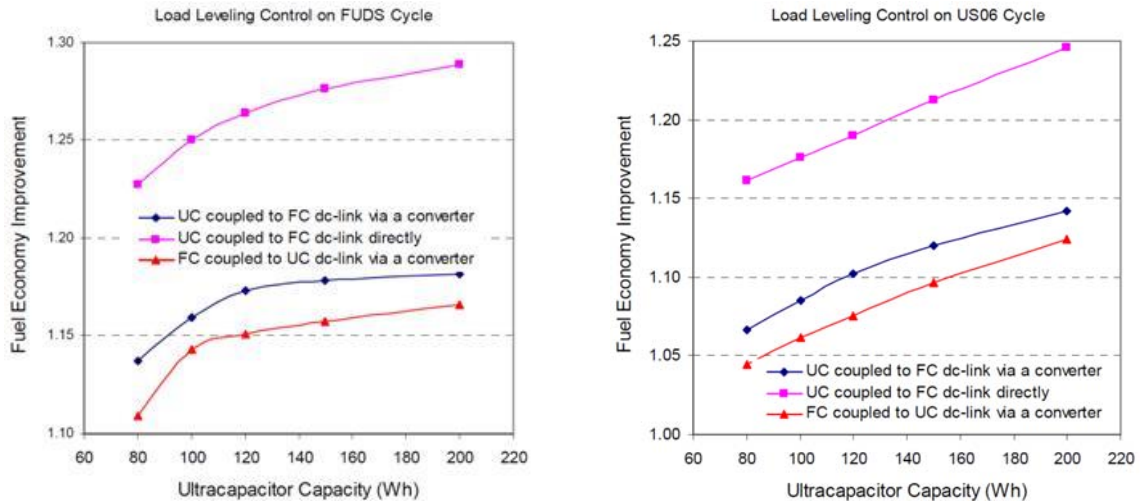


Figure I.26 : Architectures étudiées dans [ZHA-10]

Cette étude montre que l'architecture hybride directe (**Figure I.26.b**) permet une économie en hydrogène entre 10% et 20% supplémentaire (détaillé sur la **Figure I.27**) par rapport aux architectures indirectes (**Figure I.26.c**) et **Figure I.26.d**) suivant la capacité du stockage et le profil de mission par rapport au cas du véhicule non hybridé (**Figure I.26.a**).



a) Profil de mission FUDS

b) Profil de mission US06

Figure I.27 : Economies réalisées sur la consommation en hydrogène des architectures proposées pour deux profils de mission différents — l'unité étant la consommation pour l'architecture non hybridée [ZHA-10].

Le fait d'hybrider directement la PAC permet également de diminuer la taille (de près d'un tiers selon [ZHA-10]) de celle-ci tout en conservant la même consommation en hydrogène que celle du cas non hybridé. Cela montre le potentiel élevé que propose l'hybridation directe dans les applications automobiles. En revanche, ces études génériques ne traitent pas précisément de l'interaction entre les deux composants, de l'impact sur la durée de vie du système, des moyens d'équilibrages ou encore des dispositifs de précharge du stockage.

1.2.2.4 Association PAC-SC avec régulation de courant par le débit

L'étude [HIN-12], [NOI-13] a montré la faisabilité du pilotage d'une cellule PAC comme source de courant par régulation du débit des gaz. Cette étude a été réalisée sur une PAC H₂/Air dont la partie électrique est en court-circuit. Un débit d'hydrogène a été fixé de manière à correspondre à un courant donné (I_{ref}), le débit d'air étant calculé pour un fonctionnement en sur-stœchiométrie. Les gaz étant aux pressions ambiantes.

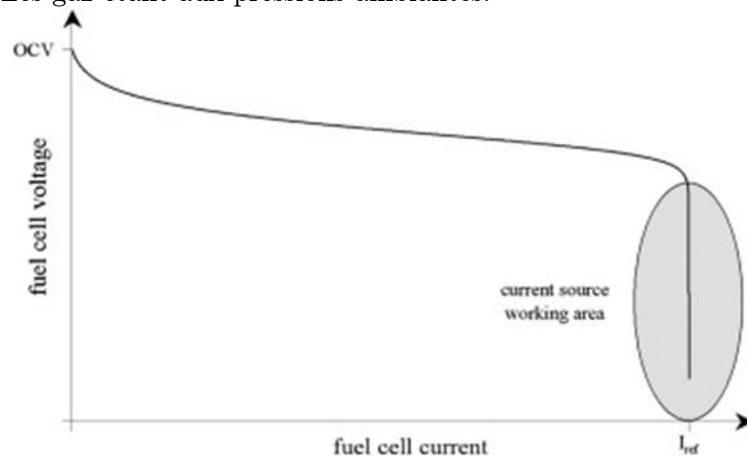


Figure I.28 : Courbe de polarisation incluant la zone où la cellule fonctionne comme une source de courant commandée par le débit d'hydrogène fixé par I_{ref} [HIN-12]

Comme illustré sur la *Figure I.28*, les auteurs montrent qu'il est possible de maîtriser le courant fourni par la PAC en maîtrisant le débit d'alimentation en gaz. Enfin il est proposé, par ce contrôle en tant que source de courant de la PAC, de piloter le courant débité par la PAC dans un SC pour une association directe entre les deux composants. Suite à cette expérience, il semblerait que la PAC employée n'ait pas subi de dégradation spécifique.

1.2.3 Hybridation PAC/Batterie

De manière similaire aux associations PAC et SC présentées dans les paragraphes précédents, le Paul Scherrer Institut [BER-11] et Ballard [BAL-03] proposent de piloter une PAC en tant que source de courant grâce à un contrôle des pressions de la PAC. L'application de ces méthodes est proposée pour une hybridation directe PAC et batterie. Le brevet déposé en 2003 par Ballard propose, entre autres, de piloter le courant fourni par une PAC (H_2/O_2 ou H_2/Air) dans une batterie au plomb par la maîtrise des pressions des gaz réactifs.

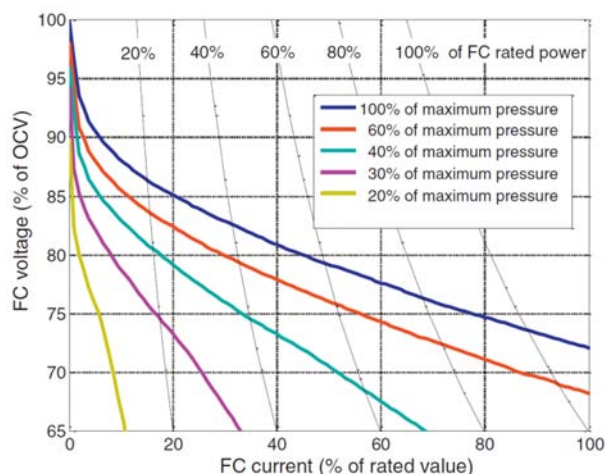


Figure I.29 : Courbe de polarisation à température nominale et différentes pressions [BER-11]

La *Figure I.29* illustre la possibilité de variation de la courbe de polarisation d'une PAC placée sous différentes pressions. Ainsi en ajustant ces pressions de manière dynamique, dans [BER-11] est proposé une hybridation directe PAC H_2/O_2 et batterie Li-ion où les auteurs viennent choisir le courant que doit fournir la PAC étant donné que la tension est fixée par la batterie. En revanche ce type d'hybridation nécessite un contrôle de l'état de charge de la batterie influant sur la valeur moyenne des pressions mises en jeu : l'avantage d'une autogestion énergétique proposé par l'association directe PAC et SC n'est alors plus présent.

D'autres travaux s'intéressent à l'hybridation directe entre une PAC et des batteries Li-ion. Par exemple, le DLR propose le système illustré sur la *Figure I.30* appliqué à l'avion à propulsion par PAC Antares H3.

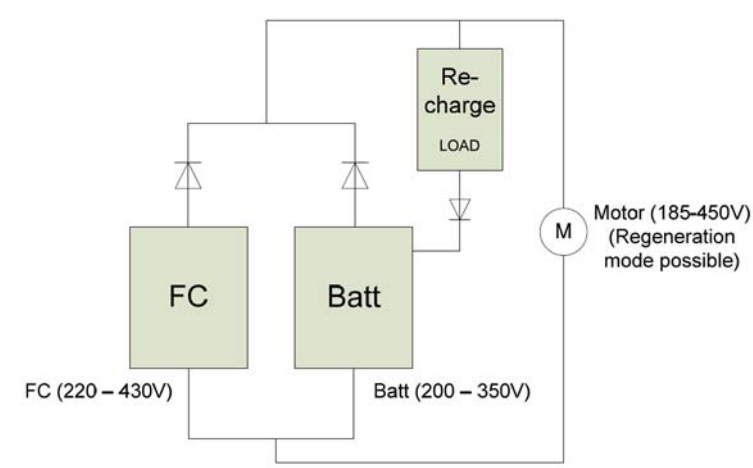


Figure I.30 : Architecture d'hybridation directe PAC et batterie Li-ion proposée par le DLR [KAL-11]

Le partage des puissances se fait naturellement sur cette architecture. Par contre la recharge de la batterie directement par la PAC n'est pas permise. La recharge de la batterie exige d'ailleurs des précautions supplémentaires. Le partage des puissances n'intervient que lorsque la tension de la PAC devient inférieure à celle de la batterie.

D'autres travaux envisagent l'hybridation directe d'une PAC et d'une batterie Li-ion. On peut citer parmi eux ceux de [HOR-12] dans le cadre du projet français APACHE dont une étude expérimentale de ce couplage a été réalisée.

1.3 Conclusion

Des différents états de l'art présentés dans ce premier chapitre ressort tout l'intérêt que l'on peut porter aux piles à combustible pour des applications variées. Dans un contexte où les avionneurs s'intéressent fortement à l'introduction des systèmes à PAC dans les avions de ligne, et où en parallèle la course à la propulsion électrique par hydrogène de plus petits avions est lancée, le laboratoire LAPLACE et Airbus travaillent sur la mise en œuvre de systèmes PAC. L'introduction des systèmes PAC en aéronautique pourrait devenir une étape essentielle pour parvenir aux objectifs environnementaux en aéronautique fixés par ACARE.

L'étude présentée dans [GAR-07] présente un niveau de maturité technologique (TRL - Technology Readiness Level) de l'ordre de TRL-2 (l'échelle allant de 1 à 9, du principe de base au système éprouvé et avionnable). Elle a notamment permis de comparer la masse et la consommation de trois architectures hybrides PAC et SC : une architecture directe, une architecture à un CVS et une architecture à deux CVS dont un des résultats d'optimisation masse/consommation est présenté en *Figure I.31*.

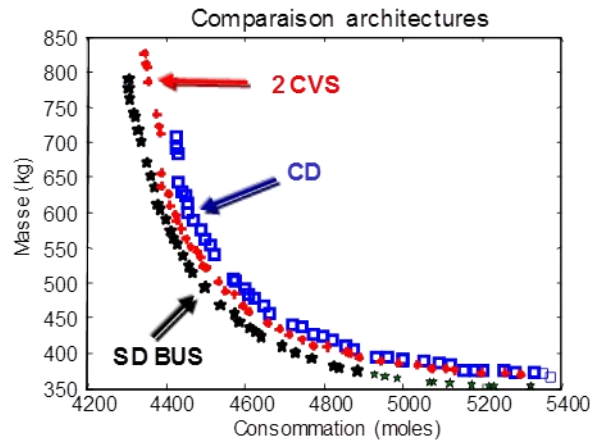


Figure I.31 : Front de Pareto des architectures étudiées (CD : hybridation directe, 2CVS, hybridation avec deux CVS, SD bus : hybridation avec un CVS pour la PAC) [GAR-07]

Il en ressort que pour l'application au groupe de secours, du point de vue masse et consommation en hydrogène, l'architecture à un seul CVS semble être la meilleure option. En revanche, les autres architectures possèdent d'autres avantages qui ont déjà été exprimés dans ce chapitre tels qu'une bonne gestion énergétique du stockage et du bus DC possible pour l'architecture à deux CVS ou une autogestion énergétique et donc une fiabilité accrue pour l'architecture directe. Cette étude a en outre ouvert la voie à l'hybridation directe, mettant en évidence quelques mécanismes particuliers intervenants dans l'association des deux composants [GAR1-07] : ces mécanismes sont encore méconnus et peu de documentation publique en traitent.

L'étude présentée dans ce mémoire s'inscrit naturellement dans la continuité visant une meilleure compréhension des phénomènes d'interaction entre une PAC et un SC qui fait l'objet des chapitres suivants :

- le second chapitre propose des études préliminaires en vue de l'hybridation directe
- le troisième chapitre est consacré à l'analyse expérimentale d'une hybridation directe de monocellules
- le quatrième chapitre est dédié à l'analyse par simulation des études expérimentales d'hybridation directe

Puis, poursuivant l'étude théorique présentée dans [GAR-07] qui s'appuyait sur des résultats par seule simulation et dans le but d'augmenter le niveau de maturité technologique de ces concepts, nous présentons une validation expérimentale des trois architectures retenues lors cette étude à travers le cinquième chapitre relatif à la mise en œuvre et l'exploitation d'essais à puissances significatives de systèmes hybrides PAC/SC dans le cadre du projet ISS.

CHAPITRE II

Analyses préliminaires et
prospectives en vue de
l'hybridation directe

Notre objectif est de développer un principe d'hybridation le plus simple possible, c'est-à-dire avec un nombre de composants additionnels idéalement nul entre les deux organes. Au début de nos travaux, la connaissance du laboratoire se résumait à quelques essais préliminaires réalisés à petite échelle dans [GAR-07] avec une pile à respiration et un supercondensateur de 10F. Si nous ne doutions pas de la faisabilité de l'hybridation directe, de très nombreuses interrogations existaient sur le fonctionnement intime d'une telle association et notamment concernant les interactions entre les deux composants. Parmi ces interrogations, nous pouvons souligner les problématiques suivantes : quels sont les mécanismes mis en jeu lors de la décharge en gaz d'une PAC ? Où partent les charges lorsque l'on stoppe l'alimentation en gaz d'une PAC, celles stockées dans le SC mais également celles des condensateurs de double couche de la PAC ? Quelle pourrait être la procédure de démarrage ou d'arrêt d'un système PAC hybridé par des SC ? En particulier, n'y a-t-il pas un risque de dégrader la PAC en laissant les deux composants connectés après avoir stoppé l'alimentation des gaz ? Etc.

Au regard de l'ampleur des interrogations, nous avons décidé de « débroussailler » le champ d'investigations de façon à apporter un minimum de réponses avant d'ambitionner des validations expérimentales de plus grandes envergures. Ce chapitre porte donc sur des études prospectives menées au laboratoire concernant différents mécanismes qui nous semblaient susceptibles de jouer un rôle dans l'hybridation directe. Plusieurs « débroussaillages » ont ainsi été menés et il nous a semblé intéressant de les relater au lecteur. Certains essais présentés dans ce chapitre pourront sembler originaux (voire décalés) ou incomplets, mais nous l'assumons. En effet, faute de recul, de temps et de moyens sur le moment, des oublis lors des manipulations ont pu exister. Cependant, à notre sens, cela n'enlève rien à l'intérêt que peuvent avoir ces tests que nous allons tenter d'analyser de manière la plus profonde et rigoureuse possible.

2.1 Appréhension de phénomènes secondaires en vue de comprendre l'autodécharge d'une PAC hybridée ou non

Les premières réflexions de cette thèse nous ont très rapidement conduits à nous intéresser aux phénomènes secondaires existants au sein d'une pile à combustible et habituellement négligés. Effectivement, il était assez facile de se projeter sur le fonctionnement d'une hybridation directe à courants non nuls (notamment en nous appuyant sur le modèle dynamique fort signal présenté dans l'Annexe 1), mais assez difficile d'appréhender le fonctionnement à courant nul ou très faible, et encore moins en phase d'arrêt. Or, il était connu que des phénomènes secondaires se manifestaient plus ou moins fortement dans cette zone des courants très faibles, comme notamment le crossover des gaz. La difficulté d'appréhender le fonctionnement dans cette zone s'explique d'une part, par la difficulté de nous appuyer sur notre modèle puisqu'il globalise, de manière très grossière, l'impact des phénomènes secondaires par le biais d'un courant parasite interne I_n (cf. première figure de l'Annexe 1), à l'instar de ce que propose généralement la littérature. D'autre part, cette difficulté s'explique par le fait que notre connaissance sur les phénomènes secondaires et sur le comportement d'une PAC en phase d'arrêt étaient très modestes.

La littérature nous a en fait guidés vers la considération de trois phénomènes secondaires principaux susceptibles de jouer un rôle important dans une association directe PAC/SC : le crossover des gaz à travers la membrane voire celui électronique également, la réaction d'oxydation du platine et celle de corrosion du carbone connues pour être assez actives pour les courants très faibles et/ou en phase d'arrêt.

Dans cette partie, nous allons détailler successivement chacun de ces phénomènes secondaires de manière assez générale. Nous jetterons ainsi les bases qui nous permettront d'appréhender aux paragraphes 2.2 et 2.3 leurs impacts sur le comportement à vide d'une PAC ou d'une hybridation directe PAC/SC, puis sur son « autodécharge » qu'elle soit hybridée ou non (nous entendons par « autodécharge » le fait que la tension finisse toujours par s'écrouler suite à l'arrêt de l'alimentation en gaz).

2.1.1 Phénomènes de crossover

2.1.1.1 Description et conséquences

Sous ce nom se regroupent trois phénomènes schématisés sur la **Figure II.1** : les passages des molécules de dihydrogène (appelée hydrogène par abus de langage) et de celles de dioxygène (appelée également oxygène) du côté opposé de la membrane, et la traversée de la membrane par des électrons. Dans le cas d'une PAC H₂/air, le phénomène de crossover d'azote existe également.

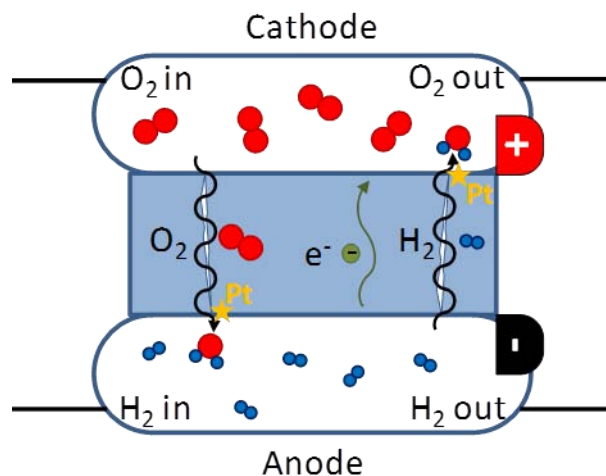


Figure II.1 : Illustration schématique des phénomènes de crossover (PAC H₂/O₂)

La membrane électrolytique est conçue pour faciliter la traversée des protons (excellent conducteur ionique) et empêcher le passage des électrons (très mauvais conducteur électronique). Malgré tout, une infime partie des électrons parvient à traverser l'électrolyte directement au lieu d'être échangée à l'extérieur de la PAC avec le circuit électrique. Et cela d'autant plus que les constructeurs sont amenés à créer des membranes de plus en plus minces (de l'ordre de 25 à 50 μm) pour réduire les pertes associées à la conduction des protons. Ces électrons peuvent être vus comme un courant de fuite, puisqu'à l'arrivée côté cathode, ils peuvent contribuer à la réaction de réduction de l'oxygène ($\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$).

Autrement dit, même en circuit ouvert, une PAC délivre un infime courant interne à cause des fuites électroniques à travers la membrane.

Un phénomène plus important que le crossover électronique précédemment décrit est le crossover gazeux à travers la membrane. Plus l'épaisseur de la membrane sera faible, plus son étanchéité aux gaz sera imparfaite. Plus ou moins de gaz va ainsi la traverser par diffusion. Ces mécanismes de diffusion sont liés à l'existence de gradients de concentrations des différentes espèces gazeuses présente initialement chacune à une seule électrode. Le crossover des gaz est maximal à courant nul car c'est là que les concentrations des espèces sont maximales de part et d'autre de la membrane.

Comme illustré sur la *Figure II.1*, après son passage à travers la membrane, l'hydrogène (respectivement l'oxygène) peut réagir de manière exothermique avec l'oxygène (respectivement avec l'hydrogène) pour former de l'eau en présence de platine : on parle de combustion catalytique de l'hydrogène. Ainsi la zone catalytique concernée n'est plus complètement utilisée pour la réaction principale de la PAC. La littérature ([ZHA-06], [INA-06], [CHE-07], [KOC-06]) s'accorde à dire que crossover de l'hydrogène est plus élevé que celui de l'oxygène. Dans [ZHA-08], il est question d'un rapport 10^5 entre les deux crossovers. C'est pourquoi, dans bien des cas, on se limite au crossover de l'hydrogène dans l'étude de ces phénomènes. Mais, cela ne doit pas être considéré, à notre sens, comme une généralité.

Au cours de son utilisation, une PAC va se détériorer. On relève notamment une diminution progressive de l'étanchéité aux gaz de la membrane liée à son amincissement et/ou la création de micro trous (appelés « pinholes » dans la littérature) par endroits. Le phénomène de crossover gazeux est en fait un des principaux responsables de la dégradation de la membrane. La traversée de la membrane par l'hydrogène et/ou l'oxygène vers l'électrode opposée va en effet provoquer des échauffements à proximité de la membrane de par la combustion catalytique de l'hydrogène. En outre, l'hydrogène et l'oxygène vont pouvoir se rencontrer et réagir au sein même de la membrane conduisant à la formation de radicaux libres très agressifs pour celle-ci. Ces phénomènes secondaires vont accélérer le vieillissement de la membrane avec un effet en chaîne puisque, plus la membrane s'affine à certains endroits, plus le phénomène de crossover va y augmenter, jusqu'au cas extrême de la création de « pinholes » qui va encore accélérer le processus de dégradation.

Une toute petite partie des gaz actifs va ainsi être directement transformée en chaleur sans production d'énergie électrique. Dans le cas de l'azote (PAC H_2 /Air), son crossover vers l'anode va contribuer à l'inertier. C'est en partie pour cela qu'il faut purger régulièrement l'anode d'une PAC H_2 /Air.

Les effets néfastes des phénomènes de crossover sur la durée de vie d'une PAC ne sont plus à prouver. Cependant le phénomène existe et, bien que les constructeurs travaillent à le limiter au maximum, l'utilisation des PAC doit se faire malgré tout.

2.1.1.2 Mesure du crossover d'hydrogène par Voltammétrie à Balayage Linéaire (VBL)

La voltammétrie à balayage linéaire (VBL) est une technique pour estimer le crossover d'hydrogène à travers la membrane d'une PAC, celle-ci n'étant plus en conditions opératoires nominales.

En effet, cette technique consiste à laisser le crossover d'hydrogène se produire vers la cathode dans laquelle un gaz inerte, tel que l'azote, est introduit, puis de « renvoyer » les molécules ayant traversé sous forme de protons sous l'action de la tension imposée aux bornes du composant. Une illustration du principe est proposée sur la *Figure II.2*.

Les molécules ayant traversé n'ont théoriquement aucun autre choix que de se dissocier ($\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$) au niveau des sites catalytiques cathodiques (platine) puisqu'elles se trouvent en milieu inerte. Cependant, il est possible qu'une partie de l'hydrogène ayant traversé la membrane ne se décompose pas à la cathode et s'y accumule et/ou soit entraînée par le très léger flux d'azote qui balaie la cathode. De retour à l'anode via la membrane, les protons vont se retransformer en H_2 ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$).

Ainsi, sous certaines conditions de tension, nous obtenons le nombre de protons ayant traversé la membrane en mesurant le courant extérieur. On en déduit alors le nombre de molécules d'hydrogène ayant traversé la membrane par crossover.

Cette méthode est valable uniquement pour la mesure du crossover d'hydrogène. Elle est entre autres détaillée et largement utilisée dans [WAS-10].

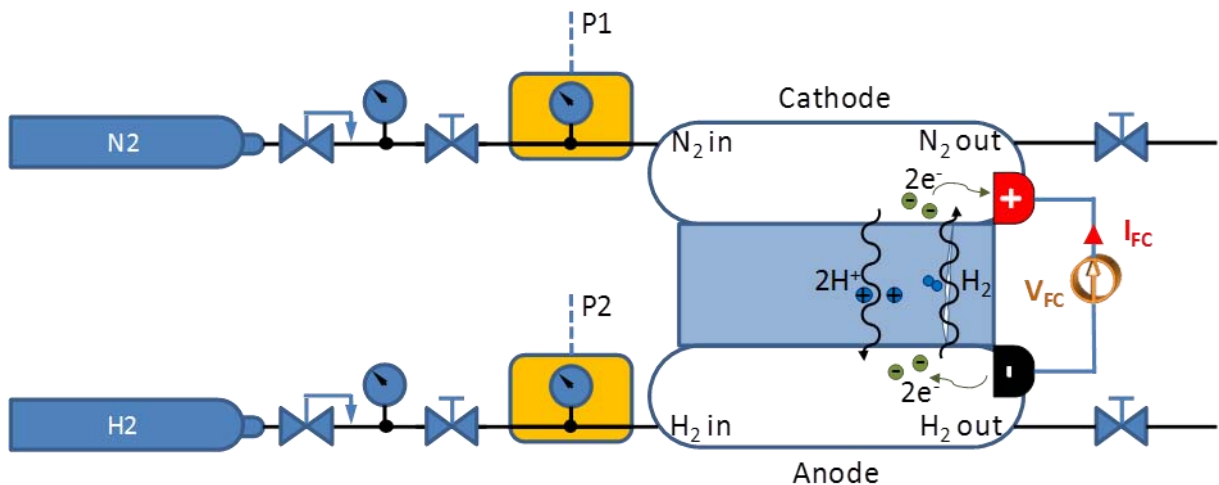


Figure II.2 : Schéma de manipulation illustrant la mesure du courant équivalent de crossover

La mesure par voltammétrie à balayage linéaire consiste plus exactement à appliquer une tension linéairement variable en fonction du temps aux bornes de la PAC. Cette variation est en général choisie entre quelques 10mV et quelques 100mV. Les valeurs limites diffèrent suivant les auteurs. Cependant la valeur haute est fixée à une tension où la corrosion du carbone ne prend pas des proportions trop importantes ; la notion de « proportions trop importantes » étant assez vague, chaque manipulateur choisit dans les faits sa propre valeur max. Quant à la valeur basse, elle dépend du matériel employé et du temps de mesure considéré.

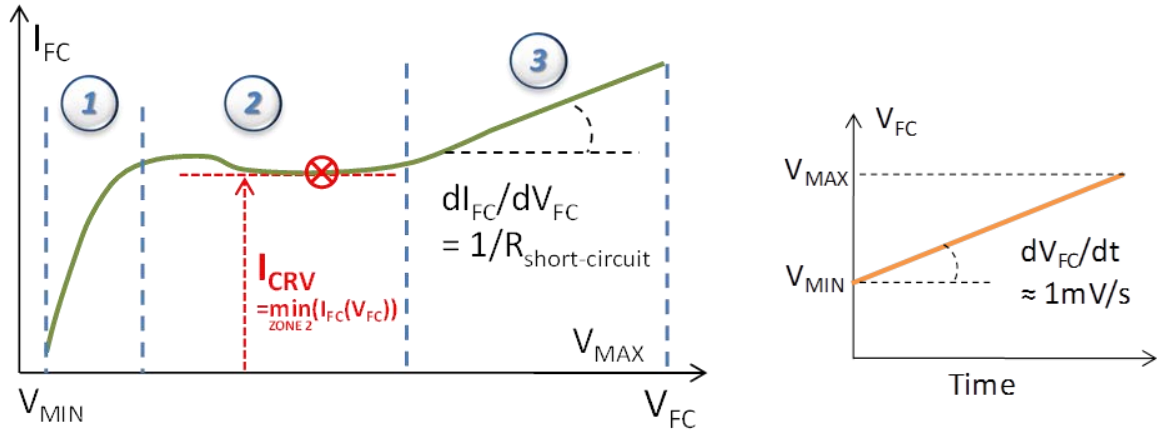
Afin de s'affranchir du courant nécessaire à la charge du condensateur de double couche, la variation de la tension sera choisie lente (1 à 2mV/s suivant la valeur de la capacité de double couche de la PAC — illustration sur la *Figure II.3.b*).

Lorsque la tension augmente, le courant croît lui aussi en trois étapes schématisées sur la *Figure II.3* :

- La tension est basse (zone 1): le courant part de zéro puis croît doucement. Tant qu'il est inférieur au crossover, des molécules d'hydrogène s'oxydent ($H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$) et les autres s'accumulent à la cathode.
- Lorsque la tension devient suffisamment importante (zone 2), elle permet l'oxydation de toutes les molécules d'hydrogène traversant. On peut parfois observer un dépassement du courant correspondant au courant nécessaire pour « renvoyer » les molécules qui ont eu le temps de s'accumuler pendant que la tension était trop basse. Ce niveau de tension se situe en général entre 300mV et 350mV [WAS-10].
- La tension continue à croître (zone 3). On suppose que toutes les molécules sont réduites, même si en pratique, il est fort probable qu'une partie arrive à s'échapper vers la sortie en diffusant à travers l'azote qui circule. Durant cette phase, le courant continue de croître de manière linéaire. Selon [WAS-10] et [KOC-06], cette croissance correspondrait à la résistance électronique de l'électrolyte que l'on peut extraire en inversant la pente de la courbe durant cette phase (en général entre 400mV et 600mV). Cette résistance est souvent nommée résistance de court-circuit, mais rarement modélisée étant donnée sa valeur théoriquement importante et son faible impact sur le modèle.

La mesure du courant de crossover par VBL repose sur l'hypothèse très forte que toutes les molécules traversant par crossover sont oxydées. De plus, si l'on ne considère que cette mesure du crossover par VBL, cela revient à négliger le crossover d'oxygène (voire d'azote dans le cas d'une PAC H_2 /air) : ce qui peut ne pas être pertinent dans certains cas. Théoriquement, on doit pouvoir vérifier que toutes les molécules traversant la membrane sont renvoyées à l'anode par l'ajout d'un capteur d'hydrogène en sortie des gaz cathode. Nous n'avons pas les moyens matériels d'effectuer cette mesure au moment de nos expérimentations ; donc pour cette étude, nous considérerons cette hypothèse vérifiée.

La détermination du crossover dans la zone 2 est sujette à débat dans la communauté scientifique (débat que l'on peut retrouver dans [WAS-10]). La mesure la plus pertinente nous semble être celle proposée par [RAM-04] consistant à considérer le courant au niveau du plateau comme courant équivalent de crossover comme illustré sur la *Figure II.3.a*).



a) Evolution du courant en fonction de la tension. Illustration d'un plateau de courant représentant le courant de crossover. b) Evolution de la tension en fonction du temps.

Figure II.3 : Illustration des signaux électriques pour une mesure de crossover par VBL

La quantité d'hydrogène traversant la membrane par unité de temps peut être déduite facilement par la loi de Faraday donnée par l'**Equation (II.1)** où I_{CRV} représente le courant équivalent de crossover :

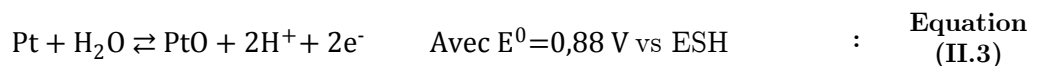
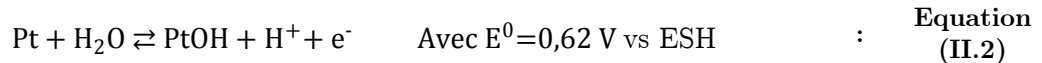
$$N_{H_2 CRV} = \frac{I_{CRV}}{n.F} \quad : \quad \text{Equation (II.1)}$$

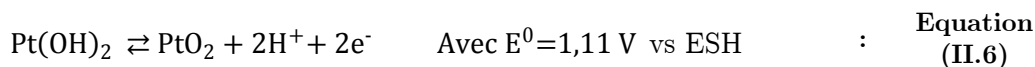
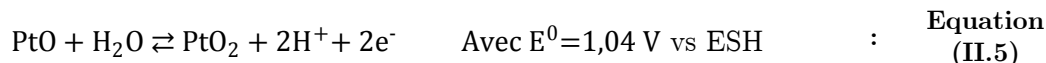
Il peut être exprimé de manière globale pour la PAC (mA), mais en général on préfère le mettre sous la forme de densité de courant ($mA.cm^{-2}$) afin de pouvoir comparer des PAC de différentes surfaces actives entre elles. Les grandeurs n et F représentent respectivement le nombre d'électrons échangés lors de la réaction et la constante de Faraday (cf. Annexe 1) tandis que $N_{H_2 CRV}$ est la quantité d'hydrogène traversant la membrane par unité de temps ($moles.s^{-1}$ ou $mole.cm^{-2}.s^{-1}$ suivant l'unité de I_{CRV}).

Cependant étant de culture électrique, nous préférons conserver les grandeurs relatives au crossover sous la forme I_{CRV} plutôt que de manipuler $N_{H_2 CRV}$. A titre d'exemple, les ordres de grandeur des mesures observés par cette méthode dans [WAS-10] pour I_{CRV} sont comprises entre $0,5 mA.cm^{-2}$ et $3 mA.cm^{-2}$; plus ce courant est faible, meilleur est l'état de santé de la cellule. En revanche, on considère bien souvent qu'une cellule PAC est hors service si son courant de crossover dépasse les $10 mA.cm^{-2}$, son utilisation peut même devenir dangereuse puisqu'il y a un risque d'avoir des mélanges importants d' H_2 et d' O_2 dans une même électrode. En ce qui concerne les valeurs de la résistance de court-circuit, la majorité des mesures par cette méthode donnent des valeurs comprises entre $180 \Omega.cm^2$ et $300 \Omega.cm^2$ dans [WAS-10].

2.1.2 Réaction secondaire d'oxydation du platine - Potentiel mixte

Selon [LIU-09], les différentes réactions secondaires potentielles avec le platine sont les suivantes (ESH : Electrode Standard à Hydrogène, référence des potentiels standards) :





La réaction explicitée par l'*Equation (II.3)* est a priori la réaction essentielle. Notamment selon [ZHA-06], la réaction secondaire entre le platine et l'eau donnée par l'*Equation (II.3)* recouvre une partie de la surface du catalyseur par un oxyde de platine qui peut atteindre jusqu'à 30% de la surface catalytique totale.

Ainsi cette réaction secondaire d'oxydation du platine va réduire la surface des sites actifs puisqu'une « passivation » de la cathode est en quelque sorte réalisée. Mais cette dégradation est réversible. Outre la diminution de la surface active cathodique, cette réaction va influencer la tension aux bornes de la PAC.

A 25 °C et 1 bar en H_2/O_2 , la réaction $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ instaure un potentiel théorique de +1,229 V à la cathode par rapport au potentiel de l'anode. Celui-ci, étant régi par la réaction $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$, est le potentiel de référence en électrochimie, c'est-à-dire théoriquement 0 V. Ces deux réactions imposent donc une différence théorique de potentiel de +1,229 V entre l'anode et la cathode.

Selon la théorie du potentiel mixte, si une autre réaction secondaire a lieu au sein de la PAC et que sa vitesse de réaction est dans un ordre de grandeur comparable à celle de la réaction de base $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$, alors la tension résultante sera une combinaison complexe des deux tensions des deux réactions.

Comme nous le verrons à la section 2.1.4, la corrosion du carbone est une autre réaction secondaire courante au sein d'une PAC. Cependant sa vitesse de réaction semble suffisamment faible pour qu'elle n'influence pas le potentiel mixte.

Ainsi, il semblerait que seule l'oxydation du platine à la cathode réponde aux critères de cinétique lui permettant d'influencer la tension de la PAC. En supposant des courants d'activation égaux et des coefficients de transferts égaux à 0,5 pour les deux réactions finalement considérées, la tension mixte aux bornes de la PAC serait théoriquement égale à 1,054 V (moyenne de 1,229 V et 0,88 V). Une valeur de 1,06V (à 25°C et 1 bar), très proche de cette valeur estimative, est fournie par [ZHA-06] sans explications plus précises. Cela signifie une diminution de 14% par rapport au potentiel standard théorique initialement attendu.

2.1.3 Bilan des impacts de la réaction d'oxydation du platine et des phénomènes de crossover sur la tension d'une PAC

Dans un cas idéal, la tension à vide d'une PAC devrait atteindre la tension théorique E_{rev} dépendante de la pression et de la température via la loi de Nernst (cf. Annexe 1), et de la

tension standard E^0 , elle-même dépendante de la température. L'*Equation (II.7)* fournit une approximation de cette dépendance à la température [ZHA-06] :

$$E^0 = 1,229 - 0,000846 \cdot (T - 298,15) \quad : \quad \text{Equation (II.7)}$$

Ce qui conduit à une tension théorique à vide E_{rev} allant de 1,1797 V (dans des conditions usuelles d'utilisation en H_2 /Air : $P_{H_2} = 1$ bar ; $P_{O_2} = 0,2$ bar et $T = 80$ °C) à 1,2308 V (dans des conditions usuelles d'utilisation en H_2 /O₂: $P_{H_2} = 3$ bar ; $P_{O_2} = 3$ bar et $T = 25$ °C).

En pratique, la tension théorique E_{rev} ne sera jamais atteinte même à courant nul. Deux principaux phénomènes sont mis en cause dans la littérature : le potentiel mixte lié à la réaction secondaire d'oxydation du platine Pt/PtO en premier lieu, et le crossover des gaz (notamment celui de l'hydrogène) en second lieu.

A l'instar de ce que propose généralement la littérature, notre modèle globalise, de manière très grossière, l'impact de ces deux phénomènes secondaires par le seul biais d'un courant parasite interne I_n (cf. Annexe 1) qui n'a une influence qu'aux très faibles densités de courant puisqu'il est typiquement de l'ordre du mA.cm⁻².

Pour notre modèle décrit dans l'Annexe 1, il a été fait le choix que cette source de courant parasite interne influence tous les phénomènes : pertes ohmiques, pertes par diffusion et pertes par activation. Le fait d'influencer les pertes par diffusion et les pertes ohmiques est censé permettre de modéliser l'impact de la diffusion parasite de gaz à travers la membrane et donc à travers les électrodes, et dans une certaine mesure le crossover électronique. Quantitativement, ce sont les pertes par activation qui sont les plus fortement impactées par ce courant parasite incluant les effets du potentiel mixte et des phénomènes de crossover.

A notre sens, cette approche globalisée pour modéliser l'impact des phénomènes secondaires n'a pas vocation à décrire finement les réactions secondaires du cœur de pile, elle a été introduite pour rendre compte de l'écart (attribué auxdites réactions secondaires) entre tension théorique à vide et tension de circuit ouvert. Et de ce point de vue, elle remplit son rôle de façon plutôt satisfaisante par le biais de pertes d'activation. Cependant, pour une description précise de réactions secondaires, cette approche globalisée est insatisfaisante et reste complètement à améliorer.

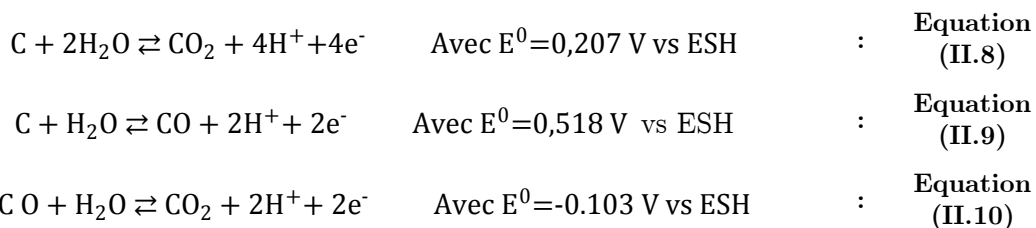
2.1.4 Réaction secondaire de corrosion du carbone

Par souci d'économie en métaux rares et précieux, dans la majorité des cas, les couches catalytiques (AL : Active Layer) de l'anode et celle de la cathode sont généralement constituées d'un support en carbone sur lequel des petits grains de platine sont déposés le plus finement possible pour en réduire la quantité. Sous certaines conditions que nous allons tenter d'identifier dans cette partie, il est possible que ce support carboné s'oxyde avec l'eau présente à chaque électrode et s'évacue sous forme de gaz. Si une partie de carbone supportant un grain de platine s'oxyde, ce grain se détache et peut alors se rattacher à un autre, être évacué avec l'eau produite, tomber et rester au fond de la PAC, se coincer dans les couches de diffusion ou encore migrer à travers la membrane.

Les couches de diffusion (GDL : Gas Diffusion Layer) sont également constituées de carbone. Nous nous interrogeons si elles peuvent être impactées par ce phénomène alors que la conduction protonique y semble très difficile... La littérature n'est pas claire à ce sujet.

Il va de soi que ce phénomène affecte la durée de vie et les performances de la PAC puisque les zones réactives sont réduites. De nombreuses études sont effectuées pour réduire ce phénomène intrinsèque à la conception de la PAC.

D'après [MAA-07], il est affirmé que la réaction donnée par l'*Equation (II.8)* peut se produire dès 0,207 V à la cathode d'une PAC et donc dans la grande majorité des cas d'utilisation de celle-ci. En revanche la réaction donnée par l'*Equation (II.9)* n'est pas thermodynamiquement favorisée à cause de la réaction de l'*Equation (II.10)* selon [RAN-10].



Dans la littérature, la majorité des auteurs se concentrent ainsi sur l'oxydation du carbone régie par l'*Equation (II.8)*. La réaction d'oxydation du carbone se produit en permanence. En revanche, les dynamiques sont très lentes compte tenu des faibles températures d'utilisation des PAC (<100 °C) [ZHA-08]. Cependant la cinétique de cette réaction s'accélère lorsque le potentiel monte et commence à devenir conséquente lorsque l'on s'approche de 1 V [TAN-05], [MAK-04]. Suivant les auteurs, le niveau de tension où la corrosion du carbone devient importante se situe entre 0,8 V et 0,9 V (là encore la notion « d'importance » est assez vague...). De plus cette réaction augmente en fonction du taux d'humidité de la membrane compte tenu des réactifs mis en jeu. Elle dépend également d'autres critères tels que la nature de la membrane ; les membranes ont en effet chacune un comportement différent vis-à-vis de l'eau suivant leur matériau.

De manière générale, pour éviter cette dégradation du carbone, il est conseillé de ne pas rester trop longtemps à l'OCV (Open Circuit Voltage : tension à vide) pour un système PAC.

2.1.4.1 Cas des mises en gaz et arrêts

La littérature s'accorde à dire que la corrosion du carbone est prépondérante pendant les phases de démarrage et d'arrêt d'une PAC, et en particulier pendant les phases de démarrage [BOR-10], [GU-07]. En revanche, toutes ces études sont appliquées à des PAC H₂/Air arrêtées par un balayage en air de l'anode. En effet, lors de la remise en gaz, le flux d'arrivée des gaz crée des sur-potentiels locaux accélérant cette réaction comme illustré sur la *Figure II.4*. Ainsi la région notée C voit la réaction de réduction de l'oxygène (créant localement un potentiel mixte de l'ordre de 1V), et la région D subit environ deux fois son potentiel à vide et par conséquent se corrode très rapidement. Le raisonnement peut être envisagé de manière similaire lors l'arrivée de l'air à l'anode pour arrêter la PAC.

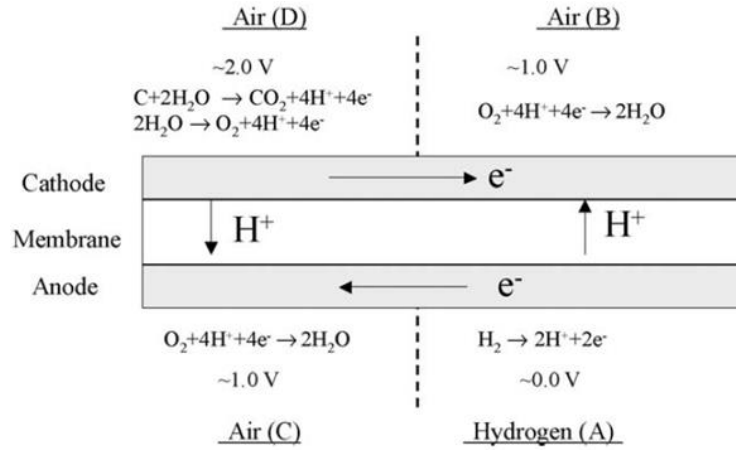
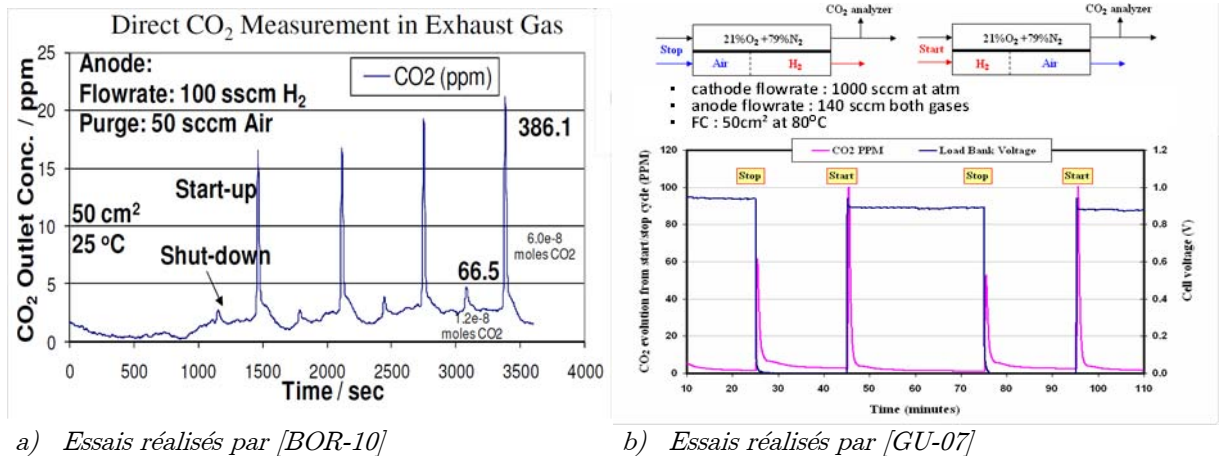


Figure II.4 : Représentation schématique des réactions mises en jeu dans les quatre régions distinctes d'une PAC H₂/Air lors de la phase de mise en gaz après aération de l'anode. [TAN-05]

Par exemple, dans l'essai de [BOR-10] illustré sur *Figure II.5.a)*, un capteur de CO₂ a été placé en sortie des gaz (l'électrode en question n'est pas précisée ; il s'agit probablement de la cathode car c'est là que la dégradation est la plus importante). Puis plusieurs cycles d'arrêts et de mises en gaz ont été effectués. Le CO₂ produit ne peut provenir que de la corrosion puisqu'il n'est pas présent dans ces quantités dans les gaz d'entrée. La différence entre la corrosion lors de la mise en gaz et celle lors l'arrêt apparaît nettement. Il en est de même pour l'essai de [GU-07] illustré sur la *Figure II.5b)* qui est semblable, mais présente une différence moins importante entre l'oxydation à la mise en gaz et l'oxydation à l'arrêt ; néanmoins, les valeurs mesurées sont conséquentes. Le CO₂ mesuré en ppm aura donc une valeur dépendante du débit tandis que la cinétique de la réaction de corrosion du carbone est influencée entres autres par le taux d'humidité à la cathode (elle fait intervenir de l'eau) et la température.



a) Essais réalisés par [BOR-10]

b) Essais réalisés par [GU-07]

Figure II.5 : Mesure de la quantité de CO₂ en sortie de gaz d'une PAC soumise à des phases de démarrages et d'arrêts

Un moyen d'éviter l'oxydation du carbone lors des phases de démarrage est de balayer l'anode (compartiment H₂) avec de l'azote [DAH-10], [MAR-10], [SCH-11]. De cette manière, on évite la réaction de réduction de l'oxygène si de l'air venait à être présent à l'anode et le sur-potentiel lié à cette réaction. Seules les molécules d'oxygène ayant traversé par crossover peuvent réagir, mais elles restent en faibles quantités. La cathode ne verra donc pas un

potentiel plus élevé que son potentiel à vide. De ce fait l'oxydation du carbone à la cathode ne dépassera pas les cinétiques habituelles régies par le potentiel à vide.

Une étude présentée dans [WET-09] et dont les résultats sont présentés dans le **Tableau II.1**, affirme que, plus le flux d'hydrogène entrant est faible, plus la dégradation du carbone est importante et que, plus la capacité de double couche est importante, plus la dégradation est importante. Ces travaux remettent potentiellement en cause notre étude, étant donné que nous souhaitons augmenter artificiellement la capacité de la PAC en lui associant un SC en parallèle.

Introduction time (s)	Maximum carbon loss (g/cm ²)
0.8	1.57
0.4	1.02
0.2	0.767
0.1	0.498

Capacitance (F/cm ²)	Maximum carbon loss (g/cm ²)
0.04	0.977
0.022	0.767
0.01	0.485
0.005	0.383
0.001	0.333

a) Perte de carbone maximale prédite par le modèle pour différentes valeurs de capacité spécifique

b) Perte de carbone maximale prédite par le modèle pour différents temps d'introduction d'hydrogène.

Tableau II.1 : Pertes de carbone prédites par un modèle pour différents temps d'introduction d'hydrogène et différentes capacité de double couche [WET-09]

En revanche, une autre étude est potentiellement plus rassurante par rapport à nos travaux : [MAR-10]. Dans le mécanisme illustré sur la **Figure II.4** : on observe des trajets d'électrons de manière transversale (et donc des courants). Suite à un entretien avec les auteurs, il semble que le courant d'oxydation ne soit pas la somme de ces courants comme ce qui a été considéré dans [WET-09], mais la somme de ces courants déduite des courants capacitifs. Or il est vrai que plus la capacité de double couche sera élevée, plus les courants capacitifs seront importants et donc, considérant ces courants comme courants d'oxydation, il est normal que [WET-09] trouve une oxydation qui augmente avec la capacité. Une fois ces courants déduits, les courants d'oxydation ne varient plus avec la capacité mais, entre autres, avec le potentiel de la cathode et le temps d'introduction de l'hydrogène ([MAR-10] et [WET-09] sont en accord sur ce point).

Au regard de ces études contradictoires, il reste tout de même difficile de conclure à ce stade sur un potentiel aspect positif ou négatif de l'hybridation directe concernant la corrosion du carbone lors des phases d'arrêt ou de démarrage d'une PAC.

De plus, notre étude porte sur les PAC H₂/O₂. Ce cas d'étude peut être différent de ceux précédemment détaillés puisqu'habituellement lors des phases d'arrêt, les gaz sont chassés par de l'azote aux deux électrodes. Cela n'est pas toujours possible pour une PAC H₂/Air puisque la cathode est aérée dans la plupart des cas. De plus, pour une utilisation embarquée, il ne sera pas toujours aisé d'emporter, en plus de l'hydrogène, l'azote nécessaire à l'inertage.

On peut également arrêter une PAC H₂/O₂ en soufflant un gaz inerte seulement à une électrode. Un intérêt peut se dégager à inerte la cathode : c'est l'électrode qui impose le potentiel positif. En le réduisant à zéro, on le place hors de portée de certaines réactions.

De nombreux scénarii peuvent ainsi être envisagés pour arrêter une PAC H₂/O₂ : inertage d'une seule électrode, des deux, ou encore d'une puis de l'autre quelques temps après, avec différents gaz courants tels que l'azote ou l'air. De même, il existe de nombreuses possibilités pour la mise en gaz. Ces scénarii seront étudiés plus en détails à la fin de ce chapitre. Ces scénarii seront étudiés à la fin de ce chapitre.

2.1.4.2 Conséquences d'appauvrissements en gaz actifs

Hormis les potentiels élevés, un autre phénomène responsable de la corrosion du carbone est présent dans la littérature : il s'agit de l'appauvrissement en gaz qui peut se produire transitoirement après des changements assez importants de point de fonctionnement pendant que les régulations fluidiques opèrent, ou lors de défaillances comme l'apparition d'un bouchon d'eau au niveau des canaux d'alimentation. A la différence d'un démarrage ou d'un arrêt, ce cas de figure se produit donc lorsque la PAC est en fonctionnement et alimente une charge.

Sous l'hypothèse d'un appauvrissement en hydrogène, pour répondre à la demande en protons et en électrons nécessaires à la réduction de l'oxygène à la cathode, la zone appauvrie concernée à l'anode va subir une oxydation du carbone selon l'**Equation (II.8)** en libérant les protons et électrons demandés [MAA-07].

Dans [PHL-09], on retrouve les conséquences détaillées pour chaque type d'appauvrissement (anglais : starvation). Les réactions citées sont résumées sur la **Figure II.6**. Sur cette figure, toutes les réactions ont été mises « à l'échelle » de manière à fournir 4 protons et 4 électrons de l'anode vers la cathode.

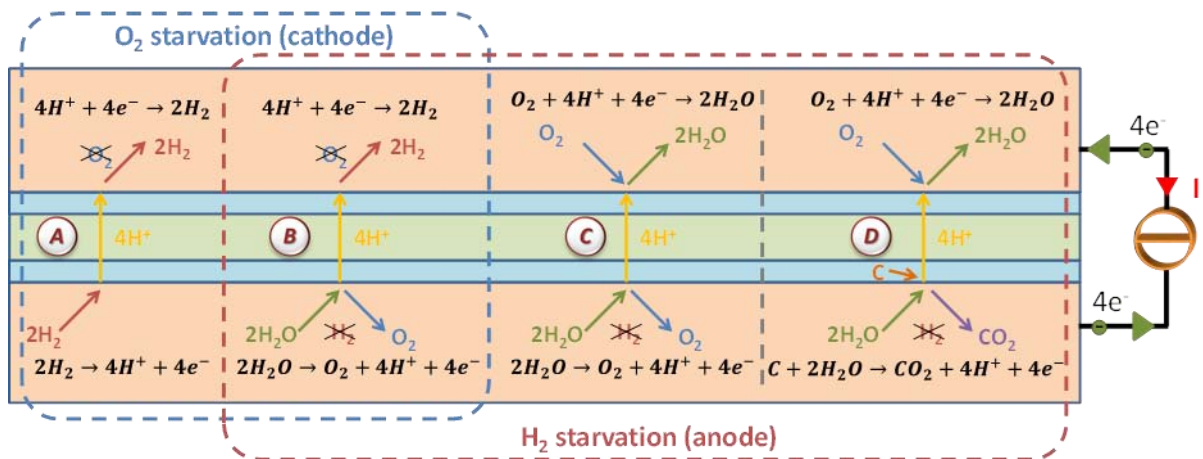


Figure II.6 : Réactions permettant de fournir 4 protons et 4 électrons à la cathode lors d'appauvrissements en gaz à l'anode et/ou à la cathode.

Signalons que dans le cas d'un appauvrissement en oxygène, la réaction de corrosion du carbone n'est a priori pas sollicitée [PHL-09] : la cellule concernée fonctionne alors en pompe à hydrogène. Parmi les conséquences d'un appauvrissement, seule la réaction (D) provoque directement une dégradation non réversible de la cellule.

2.2 Etudes expérimentales prospectives avec une monocellule PAC H₂/air (à respiration)

Pour nos premières études prospectives, il semblait souhaitable de mener nos investigations, potentiellement destructrices, sur une PAC simple et peu coûteuse. Nous avons retenu une monocellule à respiration commercialisée par la société française PAXITECH (*Figure II.7*).

Une PAC à respiration est une PAC H₂/Air dont la cathode respire directement l'air ambiant par des ouvertures, donc aucune gestion du comburant n'est à mettre en place. Cela peut constituer un avantage ou une limitation comme nous le verrons à quelques reprises. La PAC dont nous disposons est très facile à mettre en œuvre, d'autant plus qu'elle autogère sa thermique et l'évacuation de l'eau produite (les deux étant liées via l'évaporation de l'eau). Elle ne dispose que :

- d'une entrée sur laquelle on vient brancher un tuyau d'alimentation en hydrogène à pression atmosphérique (ou très légèrement supérieure).
- d'une sortie, avec une vanne permettant d'effectuer des purges de l'anode.
- de 2 connecteurs électriques.

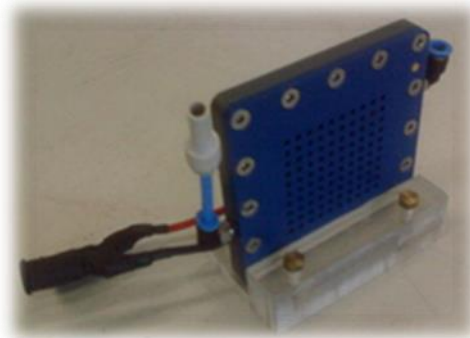


Figure II.7 : Photo de la PAC à respiration utilisée.

2.2.1 Mesure du crossover d'H₂ par VBL pour la PAC à respiration

La méthode de voltammétrie à balayage linéaire (VBL) exige de placer la cathode de la cellule sous atmosphère inerte. Si la mise en œuvre de notre PAC à respiration est aisée, l'inertage de sa cathode ne l'est en revanche pas. Pour inertiser cette PAC, nous avons donc mis en place une cloche à vide (*Figure II.8*) permettant d'une part de vider l'atmosphère hermétique de la cloche, et d'autre part de remplir cet atmosphère par un gaz de notre choix (de l'azote pour les essais de VBL). Cette cloche nous permet également de faire fonctionner les PAC à respiration en H₂/O₂, mais là n'est pas le sujet de cette partie. Ainsi en faisant le vide partiel dans la cloche, puis en la remplissant d'azote, et en effectuant ces deux opérations successivement plusieurs fois, on peut penser que l'atmosphère de la cloche est totalement inerte au bout de quelques itérations. L'inconvénient de notre montage est que la température de la cloche, ainsi que l'humidité relative de l'atmosphère qui y règne, ne sont pas maîtrisées.

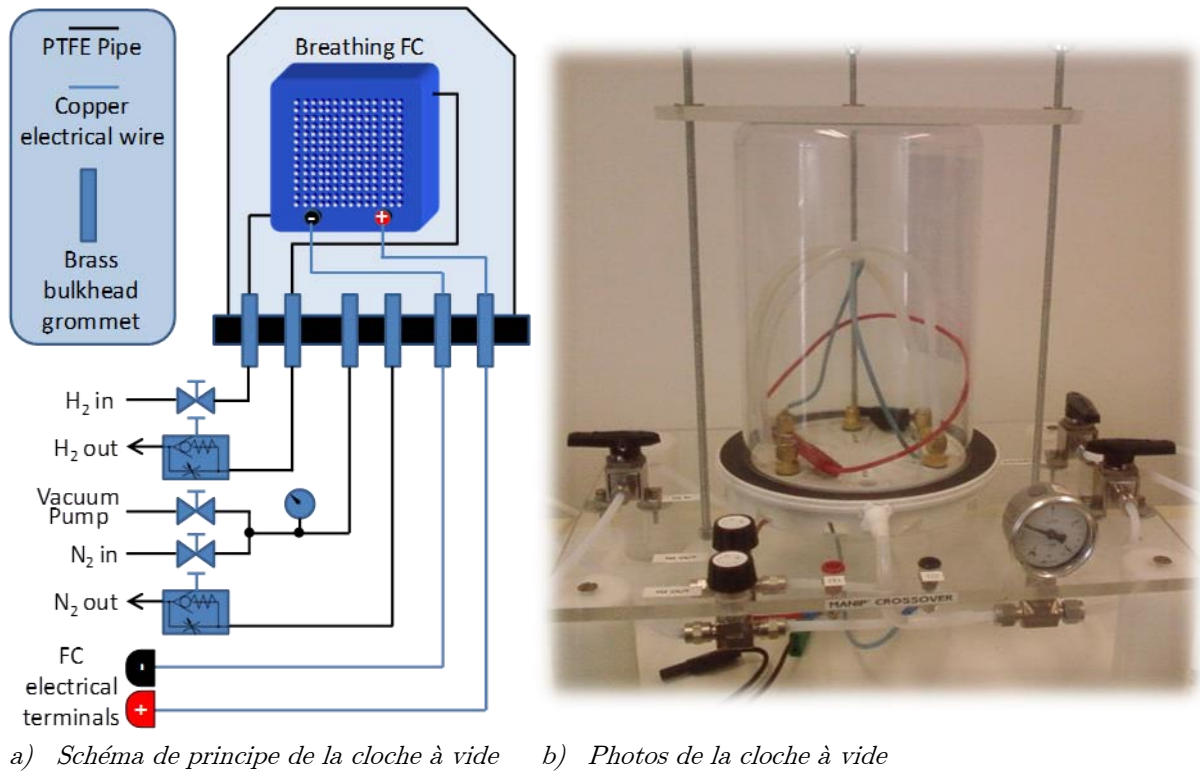


Figure II.8 : Illustration de la cloche à vide pour l'inertage d'une PAC à respiration

En ce qui concerne les tensions maximale, minimale et la vitesse de croissance de la tension, nous avons choisi en premier lieu de réutiliser les valeurs employées dans [INA-06], c'est-à-dire $V_{min} = 120 \text{ mV}$, $V_{max} = 500 \text{ mV}$ avec une vitesse de 1 mV/s . Quelques mesures nous ont permis d'observer que V_{max} devait être augmentée puisque, dans notre cas, le plateau recherché semblait se situer aux alentours de $400\text{-}450 \text{ mV}$. Par la suite, V_{max} a été fixée à 600 mV . Cependant nous verrons que ce choix n'est pas optimal car à l'époque des essais (début 2010), les travaux de [WAS-10] n'étaient pas encore publiés et la documentation disponible sur la mesure par VBL était plutôt maigre.

Un essai regroupant 5 mesures à la suite est illustré sur la **Figure II.9**. Nos premiers essais n'étant pas tous reproductibles, chaque essai suivant a été systématiquement reproduit plusieurs fois. Ces non-reproductibilités ont été attribuées au fait que la cloche n'était pas parfaitement inertée. Pour s'assurer qu'il ne reste plus d'oxygène à l'intérieur, il faut en effet effectuer de nombreuses fois l'opération de mise à vide, remplissage à l'azote et de balayage à l'azote.

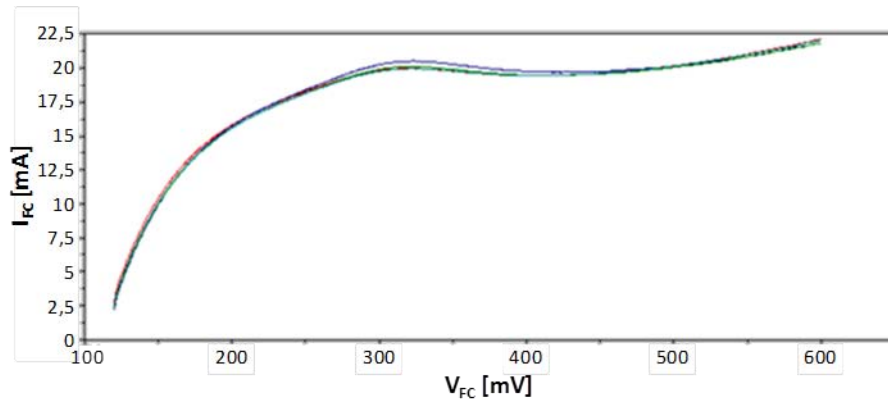


Figure II.9 : Mesures par VBL sur la PAC à respiration

Sur la *Figure II.9*, on observe un plateau se situant vers 19,5 mA. Notre PAC possédant une surface active de 16 cm², on aboutit à un courant équivalent de crossover de 1,22 mA/cm².

Sur cette courbe, on commence en outre à observer la pente censée correspondre à la résistance de court-circuit de la membrane. Cependant, cette pente n'est pas assez longue pour en avoir une valeur précise. C'est pourquoi le choix de V_{max} = 600 mV n'était pas le plus judicieux. Après coup, nous pensons qu'un choix de V_{max} aux alentours de 800 mV aurait été mieux approprié ; d'autant plus que cette tension est une grandeur de travail que nous utilisons couramment avec cette cellule : la dégradation du carbone n'aurait donc pas été plus importante que lors de son utilisation habituelle. En revanche, on peut tout de même estimer cette pente aux alentours de 2mA pour 100mV, soit une résistance de court-circuit de 50 Ω (800Ω.cm²) ; ce qui nous semble assez faible pour une cellule.

Si l'on souhaite séparer le crossover de gaz du crossover électronique, il faut à priori déduire le courant traversant cette résistance de court-circuit au point de mesure (420 mV) soit 8,4 mA. Cette séparation n'est généralement pas effectuée dans la littérature. Nous resterons donc prudents à ce sujet. Il en résulte que le crossover de l'hydrogène représenterait un courant équivalent de fuite de 11,1 mA (0,69 mA.cm⁻²).

2.2.2 Autodécharge d'une PAC à respiration seule ou hybridée

Lorsque l'on associe une cellule PAC avec un SC et que l'on stoppe l'arrivée des gaz actifs, se pose la question de savoir ce qu'il advient de la charge du SC : reste-t-il chargé ? Se décharge-t-il dans la PAC ? Si oui par quel procédé ? Est-ce dégradant pour la PAC ?

Le problème peut être considéré en fait de manière similaire pour une PAC seule, étant donné que son condensateur de double couche est un condensateur électrostatique réel, de grande valeur de par la forte porosité des couches d'activation. Dans le cas d'une PAC seule, les questions sont : où partent les charges accumulées dans le condensateur de double couche lorsque l'on stoppe l'alimentation en gaz actifs ? Est-ce dégradant pour la cellule ? Les gaz restent-ils dans la cellule ? Si non, quel est l'impact sur le condensateur de double couche ?

La littérature est silencieuse sur l'autodécharge d'une PAC seule et encore davantage dans le cas d'une PAC hybridée par un supercondensateur. Nous avons donc mené des essais

prospectifs d'autodécharge dans les deux cas pour comparer les comportements et tenter d'apporter des premiers éléments de réponses aux questions précédentes.

La PAC à respiration utilisée pour les mesures de crossover de la partie précédente a été testée seule ou associée avec un SC de 10F (**Figure II.10**).

Pour chacun de ces deux cas (seule ou hybridée), l'autodécharge a été observée selon deux modes opératoires : dans un mode, l'arrivée en hydrogène a été bouchée (canaux « bouchés ») ; dans l'autre mode, le tuyau d'alimentation d'hydrogène a été débranché et la purge a été ouverte (canaux « aérés »). On peut noter deux différences principales entre ces deux modes : dans le premier mode, il reste de l'hydrogène dans les tuyaux et l'oxygène arrive difficilement, tandis que dans le second mode, d'une part l'hydrogène s'évacue rapidement, et d'autre part l'oxygène (de l'air extérieur) pénètre plus rapidement dans l'anode à travers les tuyaux aérés.

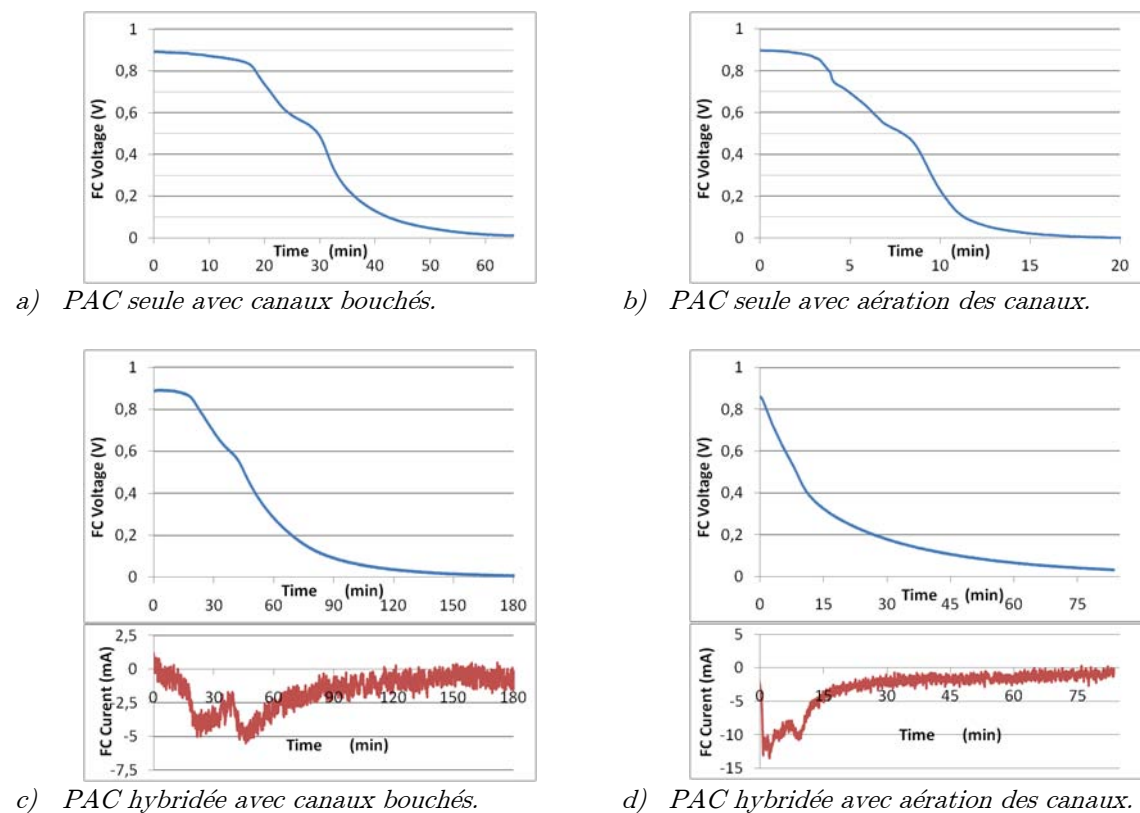


Figure II.10 : Essais de décharge d'une PAC à respiration seule puis hybridée avec un SC de 10F

Sur la **Figure II.10**, on peut constater que le temps où la cellule est à la tension à vide est plus long lorsque les canaux sont bouchés. Tant qu'il y a de l'hydrogène, la tension à vide de la cellule est à peu près maintenue.

Dans un premier temps, nous allons évaluer si la décharge observée peut s'expliquer par l'existence de la résistance de court-circuit de la cellule. Rappelons que celle-ci a été mesurée (très probablement avec beaucoup d'imprécisions) par VBL lors de la partie 2.2.1 : son ordre de grandeur serait 50Ω .

Pour le cas non hybridé, on ne connaît pas la valeur exacte de la capacité de double couche. Cependant sur des cellules du même fabricant, on observe habituellement un condensateur de double couche équivalent dont la valeur est comprise entre quelques 10 mF et 100 mF. Considérons une valeur maximale : 500 mF. Alors la constante de temps $R_{C-C} \cdot C_{DL}$ entre ce condensateur et la résistance de court-circuit serait de l'ordre de 25 secondes. Cela signifierait une décharge à 63% en 25 secondes, et à 95% en 1,25 minute. A l'observation des *Figure II.10.a)* et *b)*, la décharge est visiblement beaucoup plus lente que celle issue de ce calcul.

Pour le cas hybridé, on peut négliger la valeur de la capacité de double couche devant celle du SC qui est de 10 F. La constante de temps $R_{C-C} \cdot C_{UC}$ serait alors de l'ordre de 500s. Cela signifierait une décharge à 63% en 8,33 minutes et à 95% en 25 minutes. Or, on observe expérimentalement sur les *Figure II.10.c)* et *d)*, que l'évolution temporelle est bien plus lente.

Il y a deux hypothèses possibles à ces écarts. La première hypothèse serait que la résistance de court-circuit de la cellule change de valeur lorsque la cellule n'est plus alimentée en hydrogène. La seconde hypothèse serait que la mesure de la résistance de court-circuit est erronée. Compte tenu de la précision de la mesure effectuée et de la pertinence de celle-ci, nous pencherions plutôt pour la seconde proposition, sans être capables cependant d'estimer cette erreur.

L'hypothèse d'une décharge via la résistance de court-circuit interne étant bien incertaine pour nous, nous allons rechercher d'autres causes pouvant permettre de faire transiter des électrons de la cathode vers l'anode et donc de décharger le condensateur de double couche et/ou le SC. Les explications recherchées étant électrochimiques, un transfert d'électrons implique un transfert de protons.

Lorsque les canaux sont aérés, il est clair que l'oxygène pénètre facilement et rapidement à l'anode.

Lorsque les canaux sont bouchés, nous pensons que l'oxygène pénètre également à l'anode, même si c'est plus lentement, à cause d'une étanchéité anodique globale plutôt mauvaise.

Ainsi, dans tous les cas, nous pensons que de l'oxygène se retrouve à l'anode en plus ou moins grande quantité et plus ou moins rapidement.

Sous ces hypothèses, on se retrouverait dans des conditions similaires à l'arrêt classique d'une PAC H₂/Air. Le mécanisme principal pourrait ainsi être proche de celui existant à la mise en gaz ou à l'arrêt d'une PAC exprimé à la section 2.1.4.1, c'est-à-dire impliquant une réduction de l'oxygène à l'anode ($O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$).

Selon les cas canaux bouchés ou aérés, la quantité d'oxygène mise en jeu dans la réaction à l'anode pourrait expliquer les vitesses de décharge différentes entre ces deux cas.

A la cathode, le mécanisme réactionnel mis en jeu doit pouvoir fournir des électrons et des protons. Si l'on considère les réactions qui ont déjà été exprimées dans ce chapitre, on retrouve l'oxydation de l'eau, celle du carbone ou celle du platine (cf. *Figure II.11*).

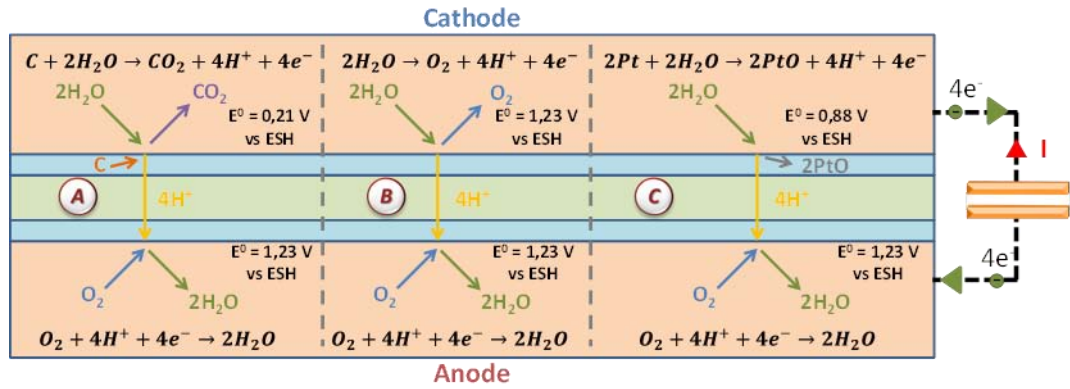


Figure II.11 : Mise en évidence de phénomènes permettant un transfert de 4 protons et 4 électrons de la cathode vers l’anode.

Compte tenu que la tension reste comprise entre 0 V et 1 V, il semblerait que les mécanismes (A) et (B) puissent coexister à la cathode. Cependant, si le mécanisme que nous proposons est correct, nous ne sommes pas en mesure de pouvoir dire dans quelles proportions ces réactions coexistent. Concernant le mécanisme noté (C), il est probablement également présent ; mais sa contribution doit diminuer au fur et à mesure que la tension de la cellule diminue, pour devenir assez rapidement négligeable.

Il reste donc difficile d’évaluer les cinétiques de ces réactions et de prévoir si l’une est prioritaire. Nous pensons qu’une analyse de CO₂ à la cathode aurait pu nous éclairer sur l’intensité des réactions proposées. Notons que l’analyse des gaz à la cathode d’une cellule à respiration ne semble pas évidente à mettre en œuvre (utilisation de la cloche nécessaire).

Si nous faisons fausse route et que l’oxygène était vraiment absent à l’anode, une réaction de réduction de l’hydrogène devrait être envisagée ($4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2$) correspondant alors à un fonctionnement électrolyseur. Cette réaction semble cependant peu probable compte tenu de la différence de potentiel insuffisante entre les électrodes.

Comme le lecteur l’aura remarqué, nous manquons de connaissances sur la cinétique et la probabilité d’apparition des réactions évoquées pour prononcer des réponses claires et précises aux questions qui ont été posées en introduction de cette section.

Cependant, on constate qu’un ensemble PAC-SC ne reste pas chargé si la PAC n’est plus alimentée en hydrogène (de même pour une PAC seule). Le SC se décharge bien dans la PAC puisque l’on observe un courant négatif. Le procédé de décharge n’est pas clairement identifié, mais la présence d’oxygène à l’anode nous semble jouer le rôle principal dans les vitesses de décharge.

L’hypothèse d’une dégradation de la PAC lors de cette phase (en particulier l’oxydation du carbone) n’est pas exclue. La communauté scientifique a validé a priori le fait qu’un arrêt par balayage en air à l’anode d’une PAC oxyde le carbone (comme illustré en **Figure II.5**). Le mécanisme semble similaire pour l’autodécharge d’une PAC seule ou d’une PAC hybridée. La principale différence entre les deux cas concerne le temps de décharge. Compte tenu de la capacité équivalente supérieure dans le cas hybridé, si la cinétique du mécanisme (A) (cf. **Figure II.11**) est non négligeable, les dégradations occasionnées pendant une phase de

décharge avec aération de l'anode semblerait potentiellement plus élevées pour l'association hybride.

Remarque :

Concernant les pics de courant que l'on peut observer dans le cas hybridé (*Figure II.9.c* et *d*)) ou les ralentissements sur la tension dans le cas non hybridé (*Figure II.9.a* et *b*)), une piste d'explication pourrait être la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone à l'anode comme le suggère l'auteur [ROE-4]. Mais d'où viendrait ce monoxyde de carbone sachant que l'hydrogène est issu d'un électrolyseur PEM? De l'air ambiant? Cette réaction est donnée en *Equation (II.11)* :



Le potentiel standard de la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone gazeux est $E^0 = -0,11 \text{ V}$ vs ESH. D'après l'auteur, celui-ci serait ramené à $+0,55 \text{ V}$ vs ESH lorsqu'il est fixé au platine. Il suggère la présence de cette réaction à l'anode pour les tensions entre $+0,4 \text{ V}$ et $+0,6 \text{ V}$ aux bornes de la PAC pour certaines technologies de membranes.

2.2.3 Précharge du SC via la PAC à respiration

Comme exprimé en introduction de ce chapitre, le principe d'hybridation que nous souhaitons développer doit être le plus simple possible pour rendre cette solution concurrentielle par rapport aux solutions avec convertisseur ; d'autant plus que pour une hybridation directe, la capacité du SC ne pourra pas être exploitée à 100%. L'idéal serait donc de n'avoir aucun dispositif spécifique pour la précharge du SC. Nous explorons ici l'idée de pouvoir contrôler cette précharge par une procédure spécifique de mise en gaz de la PAC.

Considérons un ensemble PAC et SC associés uniquement par de simples câbles électriques. A l'état déchargé, un SC peut être vu comme un court-circuit. Les questions qui se posent sont alors : si l'on alimente la PAC en gaz actifs, comment évoluent les courants d'appel ? Y-a-t-il possibilité de réduire ces courants en maîtrisant le débit d'alimentation de gaz ?

La *Figure II.12* présente différentes mises en gaz d'une cellule PAC à respiration hybridée avec un SC de 10 F. Au début de ces tests, précisons que la PAC est à l'arrêt et son anode pleine d'air. Quant au supercondensateur, il est initialement déchargé.

Il nous faut également préciser que cette monocellule à respiration n'était pas dans un état de santé remarquable avant ces essais. C'est justement pour cette raison que nous l'avons sélectionnée pour ces essais, sa destruction potentielle ayant peu d'importance pour la suite des travaux.

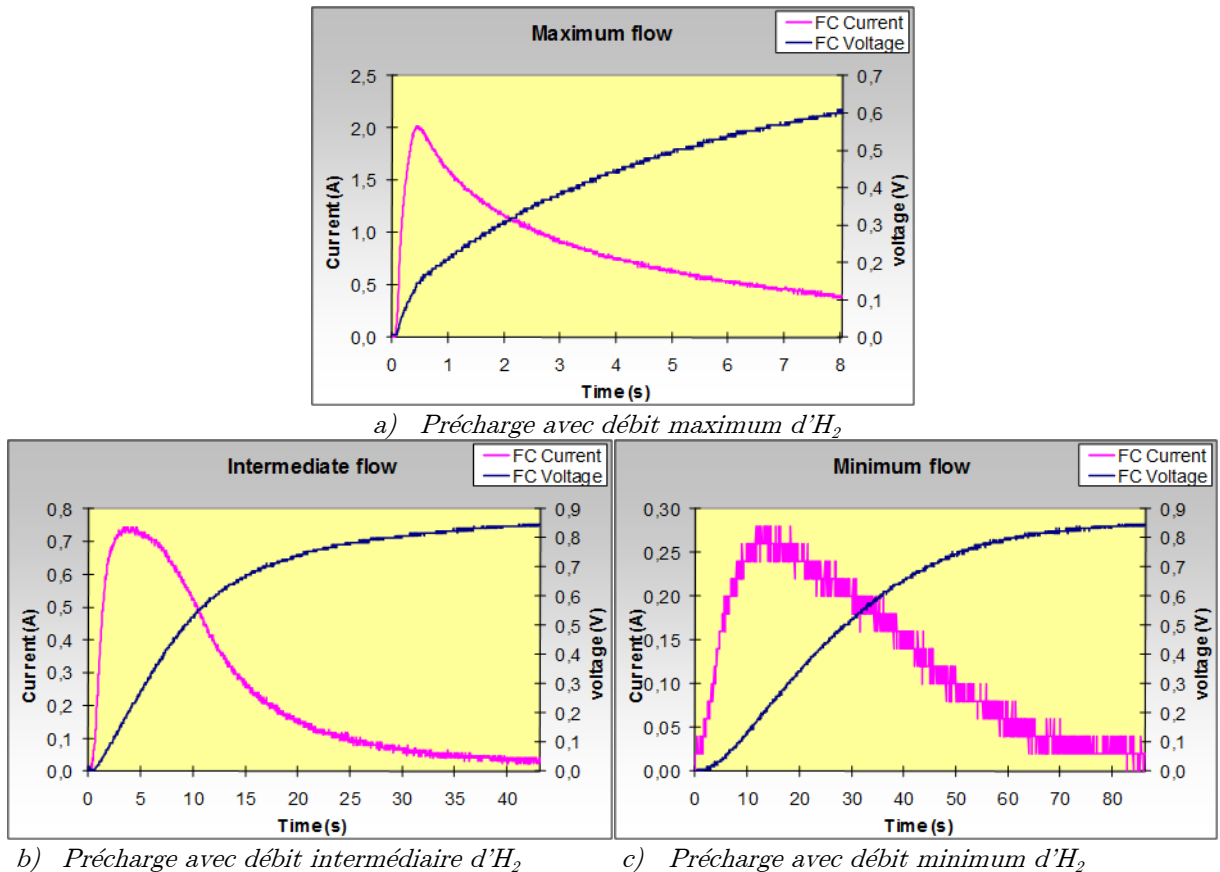


Figure II.12 : Essais de précharge d'un SC de 10F pour différents débits d'hydrogène avec une monocellule à respiration

Ces résultats montrent qu'il est possible de diminuer le courant d'appel en réduisant le débit d'alimentation d'hydrogène. Les mesures de débit n'ayant pas été effectuées lors de ces premiers essais, il nous est difficile de lier la valeur du courant d'appel à celle du débit.

La limitation du débit d'hydrogène a été réalisée, dans ces essais, par une vanne micrométrique. Cette vanne était complètement fermée pour l'essai de la **Figure II.12.c)**. Malgré tout, cette vanne n'étant pas complètement étanche, la fuite existante a permis la montée en tension de la PAC. La vanne était dans une position d'ouverture intermédiaire lors de l'essai de la **Figure II.12.b)**. Enfin, lors de l'essai de la **Figure II.12.a)**, la vanne était ouverte à son maximum conduisant à un courant maximal plus élevé que dans les deux réglages précédents.

Pour l'essai de la **Figure II.12.a)**, le courant de 2A obtenu est proche du courant « nominal » connu de la cellule. Afin d'extraire un courant « conséquent » de ce type de cellule, nous avons l'habitude de descendre assez bas en tension (jusqu'à 0,3 V). C'est pour ce niveau de tension que l'on considère le courant comme « nominal ». En milieu de vie, il est typiquement de 2A pour cette cellule de 16 cm² soit 0,125 A.cm⁻². A titre de comparaison, pour une cellule industrielle, le courant nominal est en général retenu pour une tension entre 0,6 V et 0,7 V et varie typiquement entre 0,8 A.cm⁻² et 2 A.cm⁻² suivant la technologie utilisée.

Ces essais montrent qu'il est donc possible, lors de la mise en gaz, de limiter le courant d'appel d'une PAC hybridée par un SC initialement déchargé en limitant le débit d'alimentation d'hydrogène. Il est probable que le tuyau d'amenée d'hydrogène, la géométrie

des canaux anodiques, les propriétés des couches de diffusion anodique ou encore la dynamique de l'organe régulant le débit (qu'il soit mécanique ou électrique) aient leur importance dans la valeur du courant maximal pendant cette phase.

Dans [HIN-12], les auteurs ont exploré une piste assez similaire. Partant dans leur cas d'une PAC H₂/air sous gaz, ils ont essayé de limiter le courant d'appel en limitant le débit d'hydrogène lors qu'une connexion déclenchée à un supercondensateur déchargé. Un dépassement de deux à quatre fois la valeur attendue au regard du débit d'hydrogène imposé est constaté. Ce dépassement est expliqué par les auteurs par la quantité de gaz contenue dans le volume des tuyaux d'alimentation d'hydrogène de la PAC. Après ce dépassement, le courant est en revanche bien fixé par le débit d'hydrogène imposé. Pour les auteurs, la PAC fonctionne alors en « source de courant contrôlée par le flux d'hydrogène ».

2.2.4 Caractérisation fréquentielle de notre PAC à respiration seule ou hybridée avec un SC

Afin d'avoir une première idée sur les propriétés fréquentielles d'une hybridation directe, nous avons réalisé quelques essais en charge (créneaux de courant de différentes fréquences) de notre PAC à respiration hybridée avec un SC de 10F, et de notre PAC seule pour comparaison. Le but de ces essais était d'appréhender les ordres de grandeur des mécanismes de partage mis en jeu, afin de mieux définir la future série d'essais qui allait être menée pour des monocellules industrielles H₂/O₂.

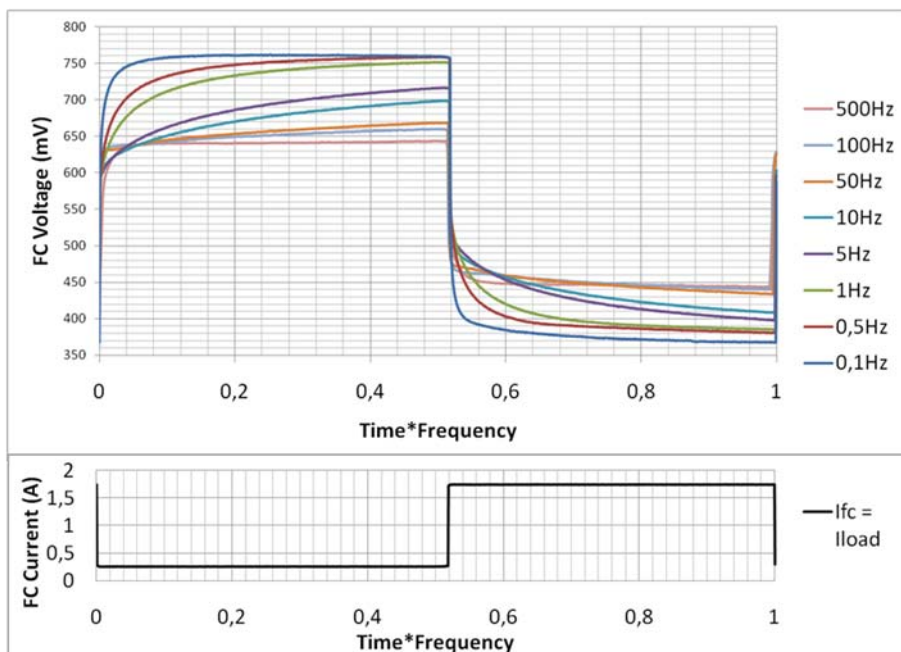


Figure II.13 : Créniaux de courant à différentes fréquences imposés à la PAC à respiration seule

La **Figure II.13** illustre, dans une représentation Temps x Fréquence, la réponse à des créneaux de courant de la PAC seule pour différentes fréquences.

On observe que, dès que les fréquences sont relativement élevées (environ >50 Hz), la réponse de la PAC s'approche de celle d'un circuit du type $U = E - R_{elec} \cdot I$ avec R_{elec} sa résistance électrique ($140,0 \text{ m}\Omega$) et E la tension de polarisation à $\langle I_{PAC} \rangle$ soustraite du terme $R_{elec} \cdot \langle I_{PAC} \rangle$. On bénéficie à ces fréquences élevées de l'effet de filtrage interne dû aux phénomènes de double couche.

Pour atteindre le régime permanent de la PAC au courant donné, il faut descendre aux alentours de $0,5$ Hz.

Les mêmes types d'essais ont été réalisés sur la PAC hybridée avec un SC de 10 F .

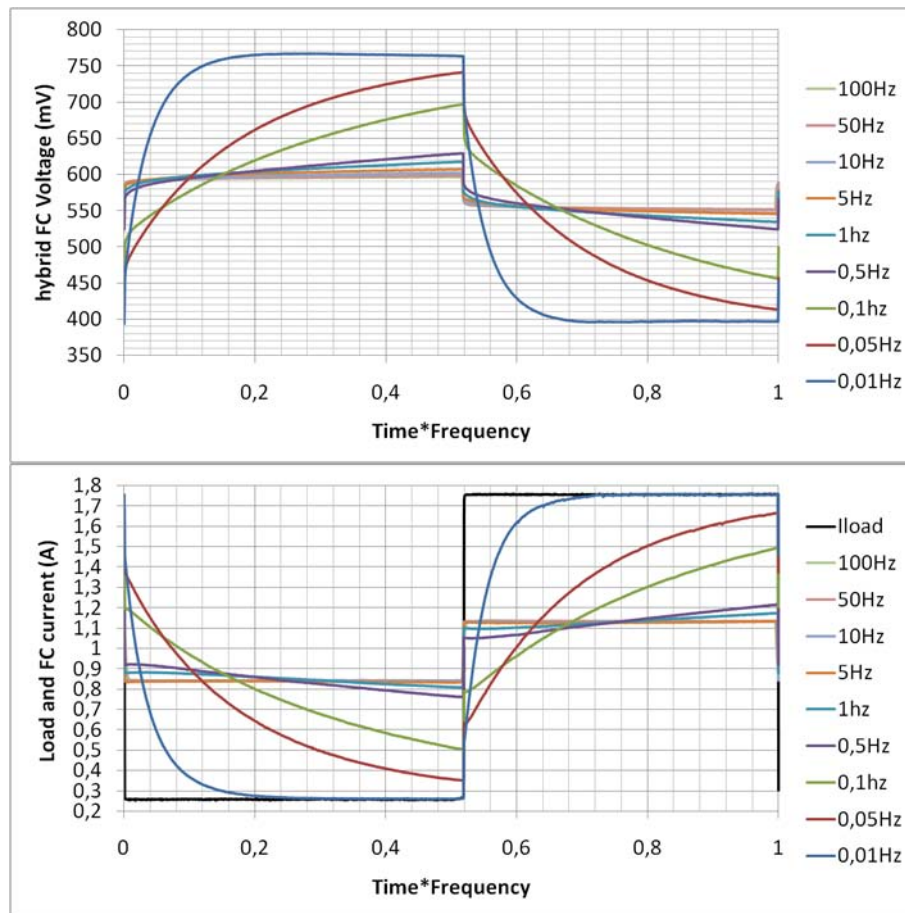


Figure II.14 : Créneaux de courant à différentes fréquences imposés à la PAC à respiration hybridée avec un SC de 10 F

La **Figure II.14** illustre, toujours dans une représentation Temps \times Fréquence, la réponse à des créneaux de courant de l'ensemble PAC-SC hybridés directement. On observe deux principales différences par rapport aux essais sans hybridation :

- la première est qu'à haute fréquence, la réponse en termes de variations de tension de l'ensemble est similaire à celle d'une résistance bien plus faible et équivalente à $27,7 \text{ m}\Omega$ (ΔV de 40 mV pour un ΔI de $1,44 \text{ A}$). A titre de comparaison, la résistance du SC, mesurée par spectroscopie d'impédance, est de $27,4 \text{ m}\Omega$.
- la seconde différence est le décalage du comportement de la PAC vis-à-vis des fréquences. En effet, dans le cas hybridé, on observe un comportement « quasi-résistif » pour des fréquences supérieures à $0,5 \text{ Hz}$, tandis que pour le cas non

hybridé, ce comportement est observé pour des fréquences supérieures à 50 Hz (deux décades de décalage). Il en est de même pour le régime permanent. Ici, la PAC atteint son régime permanent pour des fréquences avoisinant les 0,01 Hz ou moins, alors que dans le cas non hybridé, il faut descendre seulement en dessous de 0,5 à 1Hz (ici encore, il y a pratiquement deux décades de décalage).

Ces essais montrent que l'hybridation permet bien un filtrage de la puissance fournie par la PAC à la charge.

Cependant, lors d'un échelon de courant, on constate que la PAC prend en charge un certain « talon » de courant qui est toujours fixe dans ces essais ($\Delta I_{pac}=0,29$ A pour un $\Delta I_{charge}= 1,44$ A), que l'échelon soit montant ou descendant. La partie de l'échelon de courant prise en charge par la PAC est de 20,1 %. Ce qui nous a amenés à penser dans un premier temps que cette partie était le rapport entre les résistances internes hautes fréquences ($R_{SC}/(R_{elecPAC}+R_{SC})$) comme exprimé dans [GAR-07].

Ce rapport vaut 16,4% concernant les composants de cette hybridation. Comment expliquer la différence ?

La caractérisation des éléments PAC et SC a été réalisée au plus proche de ceux-ci. Cependant, pour l'hybridation, des câbles ont été utilisés pour relier les deux composants. Ces câbles n'ont pas été caractérisés. Malgré tout, on peut dire qu'ils ont comme effet l'augmentation de l'impédance du SC, puisque la charge a été directement connectée aux bornes de la PAC (cf. **Figure II.15**). Pour que la PAC fournisse 20,1 % du courant de charge au moment de l'échelon, il faudrait une augmentation de 35% de la résistance de la branche du SC. Cela conduirait à une résistance des câbles de 9,6mΩ qui semble cohérente. Ce résultat nous a confortés à l'époque dans l'idée que les puissances se partageaient selon le rapport des résistances comme exprimé dans [GAR-07].

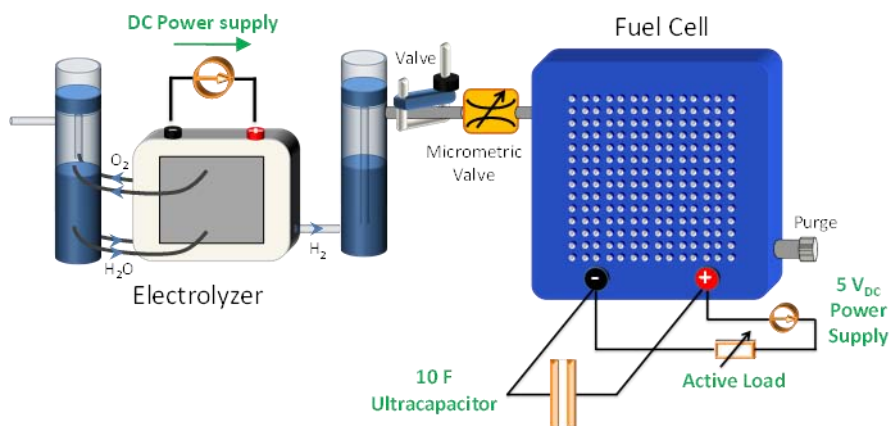


Figure II.15 : Schéma électrique et fluide des essais d'hybridation directe avec la monocellule PAC à respiration.

Ces conclusions ne peuvent cependant qu'être à portée limitée puisque la PAC utilisée avait un assez mauvais état de santé, que sa caractérisation n'avait pas été faite de manière complète, que le câblage n'avait pas été optimisé pour être le plus court possible et enfin qu'il n'ait pas été caractérisé. Il est donc au final difficile de quantifier les mécanismes de partage des puissances entre les deux composants à partir de ces seuls essais comportant trop

d'inconnues. Nous verrons d'ailleurs, dans les chapitres ultérieurs, que contrairement à cette première idée, les courants ne se partagent pas forcément au moment de l'échelon suivant le rapport des résistances.

En tout état de cause, ces essais ont mis en évidence l'intérêt de bien caractériser chaque élément du montage afin de pouvoir interpréter et quantifier les interactions plus finement.

2.3 Etudes expérimentales prospectives avec une monocellule PAC H₂/O₂

Le précédent « débroussaillage » a ensuite été étendu à une monocellule PAC H₂/O₂ dont l'état de santé était moyen. Des essais similaires à ceux effectués sur la PAC à respiration ont été réalisés. Ces essais nous ont été très utiles notamment pour continuer la définition de toutes les campagnes menées au chapitre III. Nous aurions pu nous contenter de ces premiers résultats, mais nous avons préféré renouveler l'ensemble de ces tests avec une monocellule possédant un meilleur état de santé, à savoir une monocellule H₂/O₂ utilisée lors des expérimentations finales (qui seront exposées au chapitre III).

Les caractéristiques de cette monocellule et ses conditions usuelles d'utilisation sont les suivantes :

- **Fabricant** : Hélium Hydrogen Power
- **Surface** : 25 cm²
- **Courant max** : 50A
- **Cathode** : Alimentée en O₂ à 2 bars absolus avec une fuite de 75mL.min⁻¹ (cf. chapitre III)
- **Anode** : Alimentée en H₂ à 2 bars absolus avec une fuite de 50mL.min⁻¹ (cf. chapitre III)
- **Température** : 70 °C ; régulation thermique par hystérésis à l'aide de couvertures électriques chauffantes (chauffage) et de petits ventilateurs (refroidissement).

Les risques de dégradation encourus pour la cellule lors de la campagne d'essais envisagée sont importants : temps longs à l'OCV, différences de pression supérieures à 1 bar entre les électrodes, etc. C'est pourquoi, nous avons choisi d'effectuer ces essais après toutes les campagnes qui seront présentées au chapitre III. Chronologiquement, ce sont donc les derniers essais qui ont été menés dans la présente thèse.

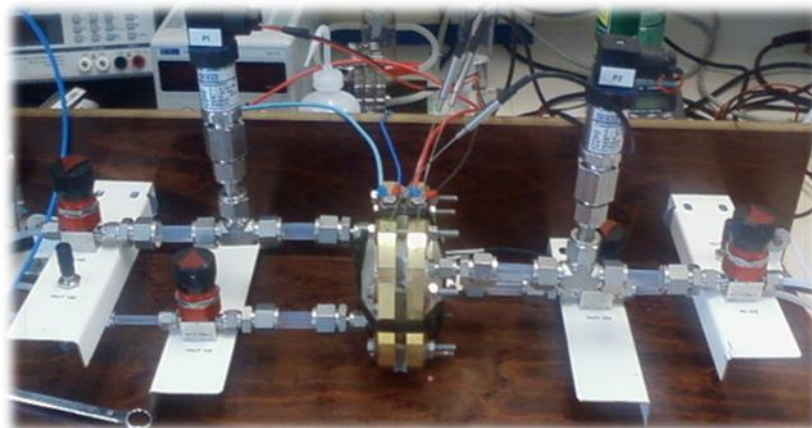


Figure II.16 : Photo du banc d'essais prospectifs pour les monocellules H₂/O₂ (ici, avec la première cellule testée)

Le banc de test utilisé (illustré en **Figure II.16**) a été conçu de manière à avoir des longueurs de tuyaux les plus courtes possibles et une très bonne étanchéité.

Dans cette section vont être successivement présentés la mesure du crossover d'H₂ de cette cellule, son autodécharge seule puis hybridée, les démarrages et les arrêts lorsqu'elle est seule puis hybridée.

2.3.1 Mesure du crossover d'H₂ par VBL pour la PAC H₂/O₂

L'objet de cette section est de relater la mesure du crossover d'hydrogène réalisée par VBL pour la monocellule H₂/O₂ étudiée. L'objectif est de pouvoir mettre cette mesure du crossover en regard des essais d'autodécharge. Nous invitons le lecteur à se référer au 2.1.1.2 pour la description du principe de la VBL.

La mesure s'effectue aux conditions usuelles d'utilisation de la PAC pour les pressions et débits. La principale différence réside dans le fait que le gaz alimentant la cathode est de l'azote.

En temps normal, la cellule s'humidifie par sa propre production d'eau. Il est évident qu'elle ne peut pas s'humidifier de cette manière dans le présent cas. Un système d'humidification de l'azote entrant a donc été introduit : il s'agit d'un bulleur maintenu à 80 °C.

Afin de permettre une mise en regard, la température pour la PAC est choisie identique à celles des essais d'autodécharge, c'est-à-dire l'ambiante (22°C).

Suite aux remarques sur la mesure du crossover d'hydrogène par VBL pour la cellule à respiration, les caractéristiques de la présente mesure sont les suivantes :

- Tension initiale de 120mV avec une stabilisation de 200 s
- Tension finale de 850mV
- Variation de tension de 1mV.s⁻¹.
- Reproduction de l'essai 5 fois de suite.

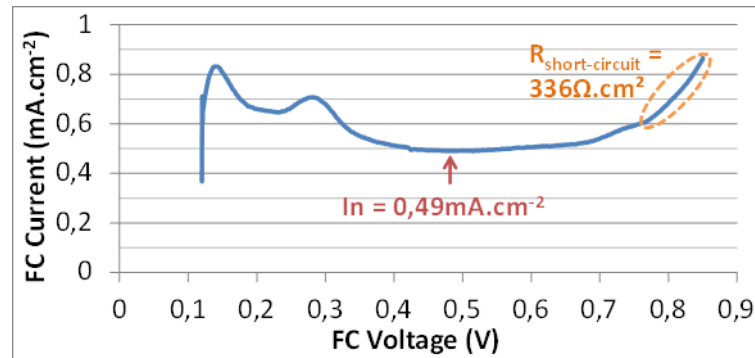


Figure II.17 : Mesure par VBL sur la monocellule H₂/O₂

La *Figure II.7* illustre la mesure par VBL réalisée pour la cellule H₂/O₂ étudiée. A partir de cette courbe et des méthodes d'identification exprimées en section 2.1.1.2, on détermine :

- un courant de crossover d'hydrogène de 0,49 mA.cm⁻² soit 12,25 mA
- une résistance de court-circuit de 336 Ω.cm² soit 13,44 Ω.

Ces valeurs sont dans le même ordre de grandeur que celles observées par [WAS-10] qui obtient, pour des cellules commerciales, des courants de crossover d'hydrogène d'environ 0,75 mA.cm⁻² et des résistances de court-circuit aux alentours de 200 Ω.cm².

Notons que plus le courant de crossover est faible et la résistance de court-circuit élevée, meilleures sont les performances de la monocellule.

2.3.2 Autodécharge de la PAC H₂/O₂ seule ou hybridée

Nous souhaitons observer et comprendre l'autodécharge de la monocellule PAC seule dans un premier temps, puis de la monocellule PAC hybridée avec un supercondensateur dans un second temps.

Deux intérêts particuliers se dégagent pour ces essais. Le premier est le fait qu'ils concernent une cellule PAC et un SC utilisées lors des expérimentations d'hybridation directe exposées au chapitre III, ce qui nous offre un point de comparaison. Le second est que nous allons ajouter à l'observation des tensions et courants celle des pressions.

Les essais qui ont été menées visaient à répondre aux nombreuses questions que nous nous posions à l'époque : si l'on place la PAC sous gaz actifs, que l'on bouche correctement la cellule, les gaz se consomment-ils ? Si oui, comment ? Qu'advient-il du potentiel s'il n'y a plus de réactifs ? Y-a-t-il une différence de temps de consommation des gaz si la cellule est hybridée ? Etc.

Au préalable de cette prospection, il est nécessaire de s'assurer que la PAC et son montage fluide exposé sur la *Figure II.16* ne possèdent que très peu de fuites vers l'extérieur. C'est l'objet de la section suivante.

2.3.2.1 Estimation préalable des fuites extérieures du système PAC

La première étape est de limiter les fuites du montage fluide au maximum afin de pouvoir observer le mieux l'action des gaz actifs dans les essais d'autodécharge. Ainsi, le banc de tests a

été réalisé avec des volumes de tuyaux réduits (cf. **Figure II.16**). Le capteur de pression est placé à l'entrée des gaz, au plus proche de chaque électrode. L'ensemble PAC et capteur de pression est immédiatement suivi de vannes performantes en termes d'étanchéité (vannes à membrane).

La mesure directe des quantités de gaz sortant du montage n'est pas évidente. Dans la majorité des cas, c'est une variation de pression qui est observée. Cependant, une telle mesure est difficile à exploiter si l'on ne connaît pas les volumes mis en jeu. Par conséquent, la seconde étape consiste à obtenir une estimation des volumes des tuyaux, ainsi que ceux des canaux internes de la PAC.

Une méthode exploitant les pertes de charge est la première idée venant à l'esprit. Cependant, à l'époque des essais, nous ne disposions pas de dispositifs de mesure des débits suffisamment performants sur ce banc pour appliquer une telle méthode.

Nous avons donc appliqué la méthode suivante : chaque cavité a été remplie d'eau. Puis, une fois extraite, cette eau a été pesée sur une balance de précision. Nous devons reconnaître que cette méthode ne permet pas d'obtenir une précision très grande. De même, l'impact sur l'état de santé de la cellule est inconnu. Cette mesure a donc été effectuée à la fin de toutes les campagnes d'essais. Il a été mesuré un volume (tuyaux d'amenée et électrode compris) de 26,47 mL côté cathode et de 26,24 mL côté anode. Cette mesure offre cependant une estimation minimale du volume : en effet, une partie de l'eau injectée a pu rester coincée dans la cellule. Les deux côtés étant a priori symétriques, et en supposant qu'une petite partie de l'eau est restée dans les pores des électrodes, nous allons considérer un volume de 27 mL pour chaque compartiment.

A l'issue de ces deux premières étapes, nous pouvons passer à l'étape principale, à savoir l'observation des variations de pression lors des tests de fuite. Pour cela, les deux compartiments anodique et cathodique ont été remplis d'un gaz identique, puis la chute des pressions a été enregistrée.

Remarque : Pour être honnêtes avec le lecteur, nous ne savons plus quel gaz a été utilisé pour cette mesure. La logique (que notre planning des essais aurait tendance à confirmer) aurait voulu que de l'hydrogène ait été utilisé puisque c'est le gaz le plus fuyard mis en jeu. Cependant, l'essai a été renseigné, après les deux semaines d'enregistrement, comme ayant été effectué sous azote. Malheureusement nous n'avons plus de moyens à l'heure actuelle pour retrouver cette information. Pour cette raison, nous préférons ne pas préciser ici la nature du gaz de cet essai.

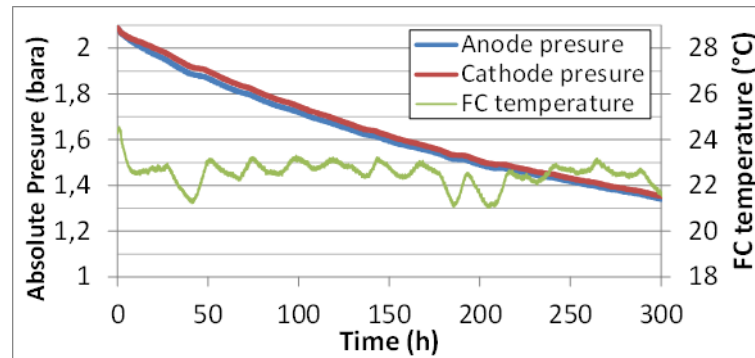


Figure II.18 : Mesure des fuites externes du montage sous gaz identique dans les compartiments

La *Figure II.18* donne une idée des fuites du montage vers l'extérieur. Faute de temps, il n'a pu être effectué jusqu'à l'équilibre. Cet essai, qui a duré 13 jours, témoigne de faibles fuites vers l'extérieur.

Deux hypothèses peuvent être émises concernant l'équilibrage des pressions : soit les fuites à l'anode et les fuites à la cathode sont équilibrées, soit l'équilibre est assuré par une fuite entre l'anode et la cathode.

À la pression proche de 2 bara nous pouvons relever des fuites de l'ordre de 4 mbar.h^{-1} , tandis que pour une pression proche de 1,4 bara, les fuites observées sont inférieures à 2 mbar.h^{-1} .

Note : la notation « bara » signifie qu'il s'agit d'une pression absolue mesurée en bars : 1,01325 bara correspond à l'atmosphère et 0 bara correspond au vide absolu. Tandis que la notation « bar » peut parfois prêter à confusion, en effet dans certains cas l'atmosphère est donnée à 1,01325 bar et dans d'autres cas à 0 bar (comme sur de nombreux manomètres).

2.3.2.2 Autodécharge de la PAC H_2/O_2 seule

L'essai d'autodécharge de la PAC seule consiste à placer la PAC sous gaz actifs, puis, après un certain temps de balayage en gaz actifs, à fermer les compartiments, et ensuite à observer l'évolution des pressions, de la température et de la tension. Les mesures sont présentées sur la *Figure II.19*.

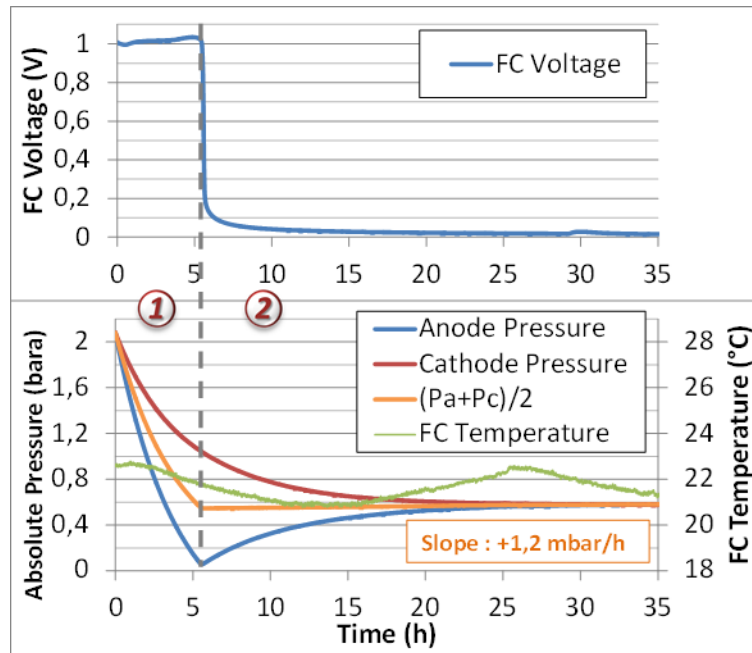


Figure II.19 : Autodécharge d'une cellule PAC H_2/O_2 seule

Tout d'abord, on constate que cet essai est d'une durée relativement courte comparée à celle de l'essai d'estimation des fuites externes. Compte tenu de cette remarque et de la valeur des fuites externes estimées pour les deux compartiments, nous allons négliger ces fuites dans les raisonnements suivants.

Deux zones peuvent être distinguées dans cet essai (*Figure II.19*) : une première où les pressions anodique et cathodique chutent (zone 1), une seconde où la pression anodique remonte pour rejoindre la pression cathodique (zone 2).

Les mécanismes suivants sont proposés pour expliquer les comportements observés :

- Zone 1 : l'hydrogène diffuse de l'anode vers la cathode, par crossover à travers la membrane, et s'y recombine avec l'oxygène par combustion catalytique en présence de platine. De même, l'oxygène diffuse vers l'anode par crossover et se recombine avec l'hydrogène par la même réaction. Les pressions chutent donc progressivement dans un rapport moitié respectant les coefficients stœchiométriques de la réaction de combustion catalytique d'hydrogène. On constate que la tension à vide (OCV) est maintenue dans toute cette zone.
- Zone 2 : cette zone débute lorsque la pression anodique atteint son minimum, « se rapprochant » même du zéro absolu ($P_{\text{MIN}} = 58,5 \text{ mbara}$ à $t = 20125 \text{ s}$), tandis que la pression cathodique atteint la moitié de la valeur de départ (1,040 bara pour 2,080 bara de chaque côté au départ). A l'instant où la pression anodique atteint son minimum, la tension aux bornes de la cellule chute rapidement pour tendre ensuite assez lentement vers zéro. On peut considérer qu'à l'instant de cette chute de tension, un des gaz actifs, l'hydrogène, a pratiquement totalement disparu. Ensuite, les pressions s'équilibrent lentement grâce au crossover de l'oxygène à travers la

membrane de la cathode vers l'anode. A la fin de l'essai, les deux pressions semblent s'équilibrer vers le quart de la pression initiale.

Nous allons tenter de justifier ce raisonnement par quelques quantifications.

Tout d'abord, tentons d'estimer la quantité de gaz nécessaire à maintenir l'OCV en présence du court-circuit électronique interne. Autrement dit, supposons que les gaz permettant de maintenir l'OCV sont consommés dans la résistance de court-circuit de la cellule. Celle-ci a été mesurée à 13,44 Ω par VBL, ce qui conduit à un courant équivalent de 74 mA sous 1V. Soit, d'après le volume des compartiments estimés précédemment et l'*Equation (II.12)* (obtenue à partir de la loi de Faraday et de l'équation des gaz parfaits), une consommation de 1,25 bar.h⁻¹ à l'anode et 0,63 bar.h⁻¹ à la cathode.

$$\Delta P = \frac{2.F.V}{R.T} \cdot \frac{I_{CRV}}{\Delta t} \quad : \quad \text{Equation (II.12)}$$

Sous cette hypothèse, il n'y aurait plus d'hydrogène en 1h36.

De plus, il est fort probable que l'on observerait une cassure dans la courbe de la pression cathodique à la frontière de la zone 1 et de la zone 2. En effet, les phénomènes de crossover étant présents en permanence, si un phénomène constant s'était éteint (comme l'arrêt de la consommation dans la résistance de court-circuit), alors la dynamique de la variation de pression aurait varié à la frontière de la zone 1 et de la zone 2.

Pour ces deux raisons, nous sommes amenés à supposer que la mesure de la résistance de court-circuit par VBL est erronée. L'absence de changement de dynamique dans la variation de pression cathodique nous amène même à penser que la consommation de réactifs dans la résistance de court-circuit est négligeable. Cette résistance semblerait en réalité bien plus élevée que celle mesurée.

Cela nous amène à supposer que les variations de pression sont bien essentiellement dues au crossover des gaz à travers la membrane et à la combustion catalytique de l'hydrogène. Suite à cette réaction, les deux gaz se combinent pour former de l'eau vapeur qui se condense immédiatement à la température de la PAC (22 °C). Les deux pressions diminuent donc puisque des gaz disparaissent pour laisser place à de l'eau liquide. En effet, le volume occupé par l'eau liquide ainsi formée est minuscule comparé aux volumes occupé par le gaz.

On ne peut a priori pas dissocier la part du phénomène de crossover d'hydrogène de celle du crossover d'oxygène dans les variations de pression observées en zone 1 en considérant uniquement ces mesures. Pour tenter de dissocier le crossover d'hydrogène de celui d'oxygène, nous pouvons comparer la valeur du courant équivalent calculé à partir de ces quantités de gaz à la mesure par VBL.

Dans une approximation, on peut linéariser la chute de pression d'hydrogène, soit une chute de pression de 2,08 bara en 20125 s. Cela revient à moyenniser les phénomènes de crossover. L'*Equation (II.12)* nous permet d'estimer un courant de crossover global (hydrogène et oxygène) de 21,86 mA soit 0,874 mA.cm⁻². Sous l'hypothèse que la mesure par VBL du crossover d'hydrogène soit correcte (12,25 mA soit 0,49 mA.cm⁻²), le courant équivalent correspondant au crossover de l'oxygène serait de 9,61 mA soit 0,384 mA.cm⁻² (ordre de grandeur très proche de celui de l'hydrogène).

A présent, revenons sur la pression anodique minimale observée de 58,5 mbara. Nous attribuons cette pression résiduelle aux impuretés gazeuses présentes initialement : CO₂, N₂... De plus, on peut noter qu'à l'instant où cette pression anodique minimale est atteinte, une différence de pression de 1 bar entre les deux électrodes est appliquée, différence qui ne semble pas ici destructive sans doute car elle a été appliquée très lentement.

Enfin, revenons sur la pression finale atteinte. En tenant compte des 2,08 bara d'H₂ consommés avec l'O₂, il reste 1,04 bara d'O₂ à l'issue de la zone 1. Dans la zone 2, l'oxygène se répartit entre les deux électrodes, soit 0,52 bara dans chaque compartiment. La pression finale de croisement mesurée est de 0,579 bara, ce qui est assez proche des 0,52 bara. On peut attribuer, en partie, cette différence aux 58,5 mbara d'impuretés relevées côté anode en supposant qu'ils se séparent équitablement à chaque électrode (0,52+0,0585=0,549 bara).

2.3.2.3 Autodécharge de la PAC H₂/O₂ hybridée

L'essai d'autodécharge de la PAC hybridée avec un SC de 650 F est identique au précédent dans son mode opératoire. En termes de métrologie, la différence est qu'une mesure du courant échangé entre les deux composants est ajoutée. Les mesures réalisées sont présentées sur la *Figure II.20*.

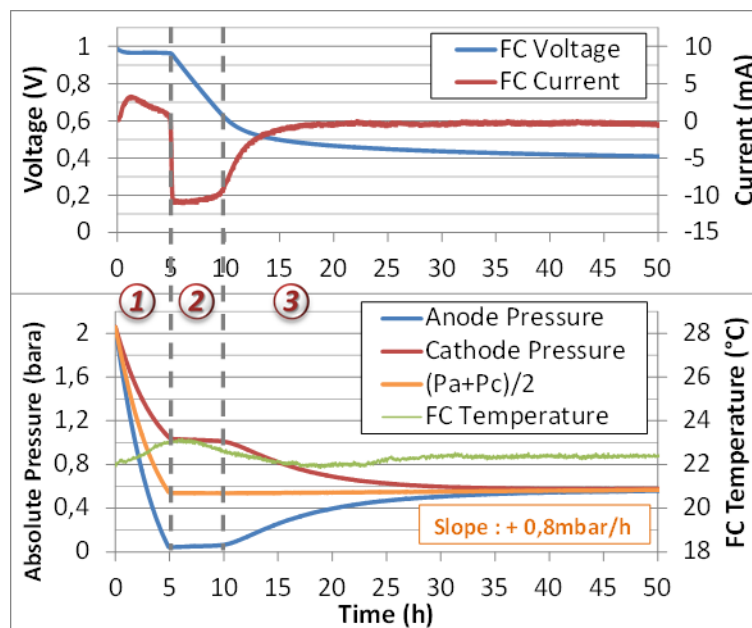


Figure II.20 : Autodécharge d'une cellule PAC H₂/O₂ hybridée avec un supercondensateur de 650 F

De la même manière que dans l'essai précédemment, les fuites vers l'extérieur seront négligées.

Sur la *Figure II.20*, on peut distinguer trois zones : une première où les deux pressions chutent (zone 1), une seconde où les pressions stagnent (zone 2) et une troisième où les deux pressions convergent vers une valeur identique (zone 3).

Signalons qu'il y avait un léger écart entre les pressions de départ des gaz : 2,055 bara pour l'hydrogène contre 2,080 bara pour l'oxygène.

Dans la zone 1, les mêmes phénomènes que dans le cas de la PAC seule se produisent, c'est-à-dire une consommation des gaz essentiellement par crossover et combustion catalytique de l'hydrogène. On constate que la tension à vide (OCV) est là encore maintenue dans toute cette zone. Cependant, à la consommation des gaz par combustion catalytique de l'hydrogène, s'ajoute celle liée au maintien de l'état de charge du SC que l'on peut observer à travers le courant fourni par la PAC.

En supposant le crossover des gaz constant et équivalent à l'essai précédent, la différence de temps observé (1631 secondes) entre le cas non hybridé et le cas hybridé correspond à une fuite de courant moyen de 1,65 mA. En moyennant le courant fourni par la PAC durant cette période, on obtient 1,61 mA. Aux erreurs de mesures près, cela confirme la nécessité pour la PAC de fournir un peu d'énergie au SC.

La zone 2 débute à partir du moment où la pression anodique a atteint son minimum, tandis que la pression cathodique atteint la moitié de la valeur de départ. De même qu'au 2.3.2.2, on attribue le minimum de pression observable à l'anode (43,7 mbara) aux impuretés présentes initialement. On peut considérer qu'au début de cette zone, l'hydrogène a pratiquement totalement disparu.

Dans la zone 2, les pressions n'évoluent pas (ou presque pas) tandis que la tension du SC diminue linéairement, le courant négatif le traversant étant pratiquement constant. Il ne semble pas raisonnable d'envisager que la stagnation des pressions soit dû à un arrêt momentané du crossover d'oxygène (seul gaz actif restant).

Pour justifier l'existence de ce courant, il s'agit de trouver un mécanisme permettant de faire transiter des électrons de la cathode vers l'anode sachant qu'il n'y a initialement pas de actif à l'anode (vide partiel à cette électrode). En nous appuyant sur les mécanismes qui ont déjà été proposés dans les sections précédentes (en particulier ceux de la section 2.2.2), nous proposons le mécanisme illustré en **Figure II.20**. Cependant, il est tout à fait possible que d'autres mécanismes que nous n'avons pas envisagés puissent exister, comme l'oxydation du platine par exemple (mais la quantité d'électrons à fournir semble trop importante dans cet essai pour qu'ils proviennent « massivement » de cette réaction).

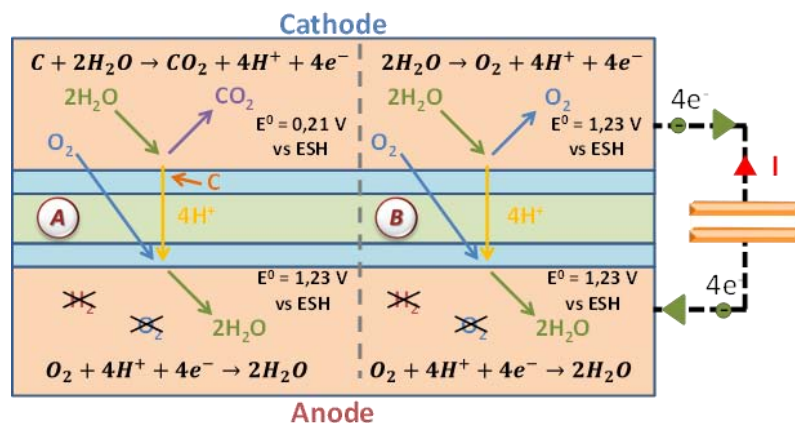


Figure II.21 : Illustration d'un mécanisme plausible régissant la zone 2.

Selon nous, l'oxydation du carbone (A) et l'électrolyse de l'eau (B) peuvent permettre de générer « massivement » des électrons à la cathode. Pour cela, il faut une réaction à l'anode capable de les consommer : nous proposons la réduction de l'oxygène ($O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$).

Le problème est qu'il est censé ne plus y avoir de gaz actif à l'anode, qui plus est de l'oxygène. Cependant n'oublions pas que le crossover d'oxygène, qui a été observé dans la zone 2 de l'essai pour la PAC seule, est toujours présent. Dès que de l'oxygène apparaît à l'anode, les deux réactions proposées à la cathode sont possibles grâce à la réduction de cet oxygène ayant traversé par crossover. Ainsi, dans cette zone 2, les cinétiques des réactions à la cathode seraient dictées (limitées) par le crossover de l'oxygène. Si le mécanisme décrit est juste, cela signifie que le courant observé est alors l'image du crossover d'oxygène. Ce courant serait donc logiquement constant à l'image du crossover d'oxygène qui n'a pas lieu d'évoluer puisque les pressions restent constantes.

Le mécanisme proposé suggère in fine que, pour une molécule d'oxygène traversant de la cathode à l'anode et réduite à l'anode, une autre molécule gazeuse est créée à la cathode. Ce qui justifie la stagnation des pressions dans cette zone. De plus, on peut souligner qu'un transfert d'eau de la cathode vers l'anode est réalisé avec ce mécanisme.

Comme pour le cas de l'autodécharge de la PAC à respiration (2.2.2), il est difficile de nous prononcer sur la prédominance d'une des deux réactions proposées à la cathode à l'heure actuelle.

Lorsque la tension aux bornes du SC ne suffit plus à fournir une cinétique suffisante aux réactions de la cathode pour suivre le crossover de l'oxygène, la pression à l'anode augmente. En effet, tout l'oxygène traversant la membrane n'est alors plus réduit pour former de l'eau : la pression anodique se met à croître. Alors on passe à la zone 3.

Dans la zone 3, la pression cathodique diminue d'autant qu'augmente celle anodique. La vitesse de variation des pressions est légèrement plus lente que pour le cas de la PAC non hybridée. En effet, une partie des molécules d'oxygène traversant vers l'anode est réduite en eau, impliquant qu'une autre molécule est produite à la cathode (O_2 et/ou CO_2). Ainsi, la réaction à la cathode suit sa propre cinétique inférieure au crossover de l'oxygène (donc plus dicté par celui-ci) et s'estompe au fur et à mesure que la tension diminue. Lorsque la tension du SC devient faible (aux alentours de 0,45V), la cinétique du mécanisme proposé est tellement réduite que l'effet n'est plus observable. Au final, l'équilibrage des pressions s'effectue toujours suivant les gradients de concentration existants par crossover des différents gaz au travers de la membrane.

Les explications précédentes nous amènent à envisager une estimation du courant équivalent de crossover d'oxygène grâce à la zone 2. Le courant moyen entrant dans la PAC pendant la zone 2 est mesuré à 10,62 mA. Cette valeur est proche du crossover d'oxygène estimé par la méthode précédente (2.3.2.2).

Enfin, comme déjà dit, nous ne pouvons pas nous avancer sur la prépondérance d'un mécanisme ou de l'autre expliquant la décharge du supercondensateur. En revanche un seul

semble dégradant pour la PAC. Une analyse de la constitution des gaz restants dans la PAC à la fin de l'expérience ou une mesure en ligne de CO_2 permettrait probablement d'apporter des éléments de réponse à ce raisonnement.

2.3.3 Mise en gaz de la PAC H_2/O_2 seule ou hybridée

Dans cette partie, nous nous intéresserons aux différentes manières de mettre une PAC seule sous gaz actifs : est-il plus pertinent d'alimenter en premier la cathode ou l'anode ?

Cette même interrogation peut également se poser pour le cas d'une PAC hybridée avec un supercondensateur, sans perdre de vue qu'il s'agit, dans ce cas, avant tout de limiter le courant d'appel occasionné par le supercondensateur initialement déchargé.

2.3.3.1 Mise en gaz de la PAC H_2/O_2 seule

Un premier essai a consisté à inerte la PAC par une seule électrode, puis à réalimenter cette électrode inertée une fois la tension redescendue à une valeur proche de zéro. Nous nous intéresserons dans cette partie qu'aux phases de mises en gaz ayant succédé l'inertage. Dans une optique de comparaison supplémentaire, cet essai a également été réalisé pour un inertage/mise en gaz des deux électrodes simultanément. Ces essais sont illustrés sur la **Figure II.22**.

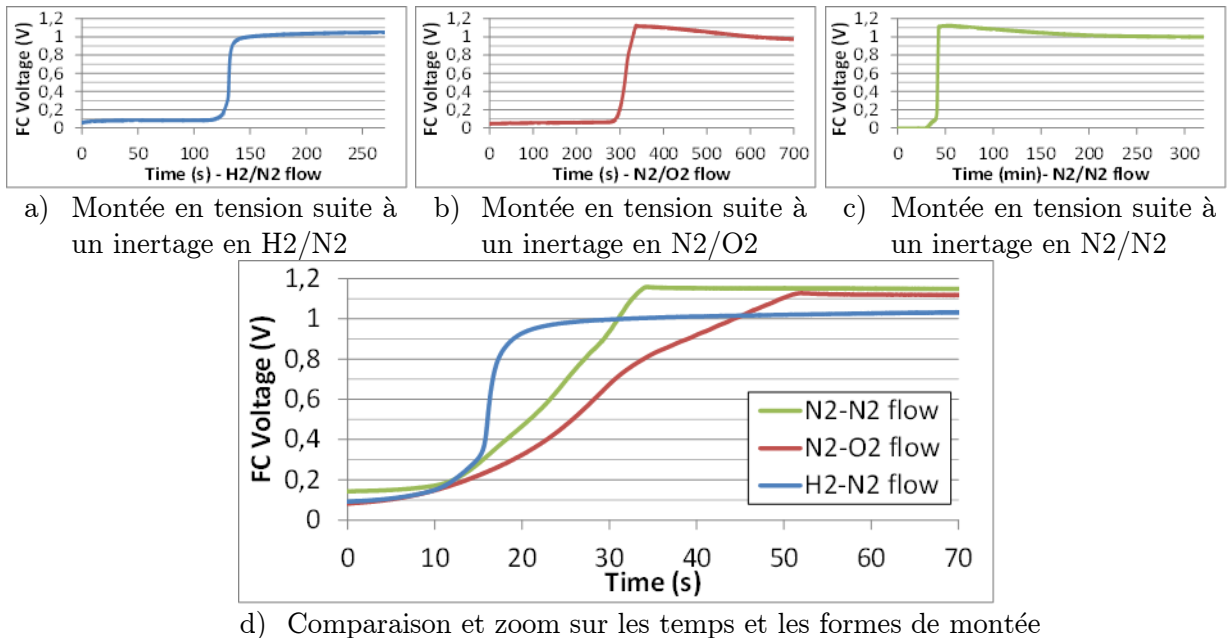


Figure II.22 : Montée en tension d'une cellule PAC H_2/O_2 par différentes mises en gaz actif. La légende correspond à la notation Anode-Cathode. Le gaz actif ayant permis la montée en tension est le gaz qui a été remplacé par l'azote.

On peut remarquer deux types de montées différentes pour la tension de la PAC : un premier type où la tension à vide est atteinte sans dépassement (cas de la montée en tension

par la cathode), un second type où cette tension à vide est atteinte après dépassement (cas des montées en tension par l'anode et par les deux électrodes).

Dans un souci de lisibilité, tout l'horizon temporel des essais n'a pas été représenté. Cependant la tension, lors de la montée en tension par la cathode (cas *a*)), converge vers une valeur plus haute que pour les autres cas (1,052 V contre 0,98 V pour les cas *b*) et *c*)), malgré le fait qu'il n'y ait pas de dépassement dans ce cas.

Si les tensions de démarrage sont différentes suivant les essais, alors la PAC ne se retrouve pas dans le même état suivant les stratégies de mise en gaz. Cette situation est a priori réversible puisqu'après utilisation de la PAC, la tension à vide revient systématiquement à une valeur proche de sa valeur normale (1,052 V).

La présence d'air non désiré pourrait expliquer les dépassements observés en mettant en jeu des réactions parasites créant temporairement un potentiel mixte.

L'essai N_2 - N_2 est difficile à mener puisque l'on doit sortir d'un inertage des deux électrodes. Les gaz actifs sont introduits simultanément de chaque côté. En pratique un des deux gaz actifs est arrivé à la zone active avant l'autre, d'où le sens limité de cet essai.

Dans cet essai, on s'affranchit de la possibilité qu'un gaz actif diffuse vers l'électrode opposée par crossover durant l'inertage. De plus, toutes les précautions ont été prises pour s'assurer que de l'air n'ait pas pu pénétrer ou n'était présent dans les tuyaux lors de l'introduction du front d'hydrogène. Malgré ces précautions, on observe encore un dépassement de la tension lors de la mise en gaz. On peut émettre l'hypothèse que l'oxygène est parvenu quelques instants avant l'hydrogène dans la cellule. Ces instants auraient pu suffire à une petite partie de l'oxygène pour traverser la membrane par crossover et créer des réactions secondaires lors de l'arrivée du front d'hydrogène. Ces réactions secondaires pouvant être responsables de la surtension initiale et de la tension à l'OCV réduite au démarrage.

Enfin pour conclure sur ces essais, si le dépassement en tension correspond à une oxydation accrue du carbone comme décrit dans la littérature, la montée en tension par la cathode semble la plus saine pour la cellule. En effet, ce cas ne présente pas de dépassement. De plus, les autres cas de mise en gaz envisagés possèdent une tension de démarrage plus faible que la tension à l'OCV lors d'un fonctionnement usuel. Il est probable que cette baisse de tension soit due à certaines réactions parasites.

Notons que la mise en gaz par la cathode est moins aisée à réaliser dans le cas d'une PAC H_2 /Air où la cathode est souvent aérée.

2.3.3.2 Précharge du SC par la PAC H_2/O_2 avec une limitation du débit d'oxygène ou d'hydrogène

Des essais de mise en gaz ont été réalisés sur la cellule hybridée avec un supercondensateur de 650 F. Nous avons vu à la section 2.2.3 qu'il est possible de réduire le courant d'appel lors d'une mise en gaz d'un ensemble hybridé par une maîtrise du débit d'hydrogène entrant.

L'objet des essais présentés ici était de déterminer si les résultats étaient similaires avec une mise en gaz maîtrisée par la cathode.

Sur la **Figure II.23** sont présentés les deux cas de figure : mise en gaz à l'anode (via l'hydrogène) et mise en gaz à la cathode (via l'oxygène).

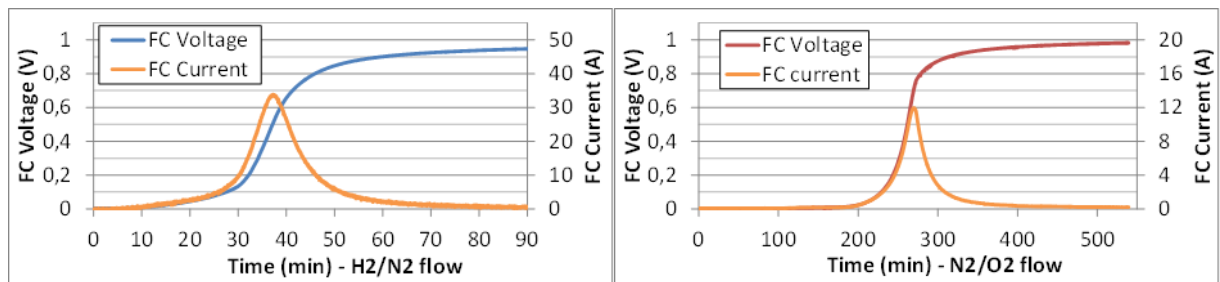
Le débit réglé est un débit de fuite. Les essais ont été réalisés à 2 bara, mais les débits sont mesurés en sortie, à l'atmosphère.

Les débits illustrés sont les débits minimums que l'on peut visualiser avec nos débitmètres à bille, c'est-à-dire $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ à la cathode (**Figure II.23.a**) et $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ à l'anode (**Figure II.23.b**). Ces débits correspondraient respectivement à un courant de $8,02 \text{ A}$ et à un courant de $2,67 \text{ A}$ en s'appuyant sur l'**Equation (II.13)** :

$$I_{\text{Limite}} = \frac{n.F.P.D}{R.T} \quad : \quad \text{Equation (II.13)}$$

Avec :

- n le nombre d'électrons mis en jeu (2 pour l' H_2 , 4 pour l' O_2)
- P la pression en Pa
- D le débit considéré en $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$.



a) Mise en gaz d'une association directe PAC - SC par la cathode b) Mise en gaz d'une association directe PAC - SC par l'anode

Figure II.23 : Illustration de mises en gaz anodique et cathodique d'un système PAC H_2/O_2 — SC (650 F)

On constate sur la **Figure II.23** que les courants attendus sont très largement dépassés (rapport entre 3 et 4). Cela pourrait s'expliquer en partie par le fait que le débit réglé est un débit de fuite. Il aurait peut-être fallu contrôler le débit d'entrée et non celui de sortie pour obtenir des meilleures performances. Cela pourrait également s'expliquer par les réserves de gaz contenues dans les canaux et les amenées de gaz [HIN-12]

On remarque que, contrairement aux différents essais de mises en gaz de la PAC seule, les mises en gaz pour l'ensemble PAC-SC présentent des formes de tension et courant similaires quelle que soit la stratégie.

A première vue il ne semble pas se dégager d'intérêt particulier à préférer utiliser une méthode ou l'autre pour mettre en gaz une hybridation directe PAC-SC.

Ces essais seront repris plus en détails dans le chapitre III.

2.3.4 Arrêt de la PAC H₂/O₂ seule ou hybridée

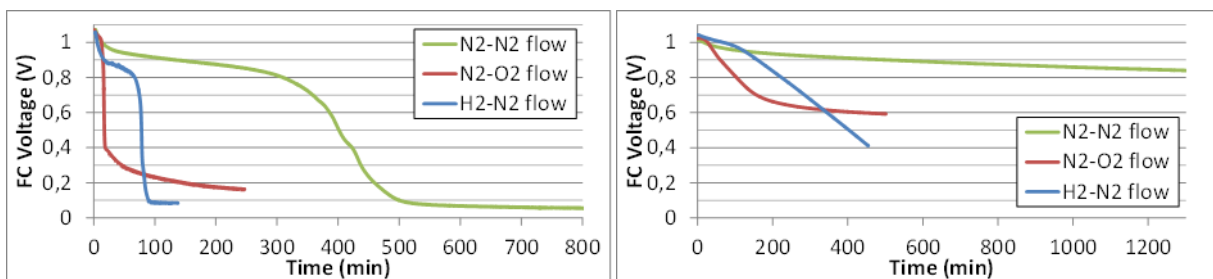
Quelques essais d'inertage d'une PAC et d'une PAC hybridée avec un supercondensateur de 650 F ont été réalisés afin d'appréhender les méthodes préférables à utiliser.

Ces essais ont précédé les mises en gaz de la partie précédente et portent sur différentes stratégies d'inertage pour la PAC seule et hybridée :

- inertage anode (N₂-O₂),
- inertage cathode (H₂-N₂)
- inertage des deux électrodes (N₂-N₂).

Les balayages ont été fixés à 50 mL.min⁻¹ à la cathode et 75 mL.min⁻¹ à l'anode pour les gaz inerts ou actifs.

Ces essais, illustrés sur la **Figure II.24**, n'ont pu être effectués qu'en journée : c'est pourquoi nous n'avons pas pu attendre que la décharge atteigne 0 V dans ces cas.



a) Inertages d'une cellule PAC seule

b) Inertages d'une PAC hybridée

Figure II.24 : Illustration d'inertages d'une PAC seule et d'une PAC hybridée

Dans les deux cas (hybridé et non hybridé), l'inertage pour lequel la tension commence à décroître le plus rapidement est l'inertage de l'anode. Cela signifie que l'énergie contenue dans le SC ou dans le condensateur de double couche s'évacue plus rapidement dans ce cas-là. Après que l'hydrogène ait été chassé par l'azote à l'anode, on peut supposer une diffusion de l'oxygène de la cathode vers l'anode par crossover couplée aux mécanismes décrits à la section 2.3.2.3.

Dans le cas de l'inertage de la cathode, le processus est assez lent au démarrage mais propose une chute de tension très rapide au bout de quelques minutes. On peut dans ce cas se trouver in fine dans une situation similaire à un appauvrissement en hydrogène pour lequel des dégradations du carbone ou un transfert d'eau d'une électrode à l'autre sont suggérés.

Enfin, le cas N₂-N₂ fait preuve de dynamiques beaucoup plus lentes. L'azote étant un gaz inerte, cela ne laisse pas beaucoup de possibilités de réactions pour permettre la décharge des éléments capacitifs en dehors de la résistance de court-circuit. Même si la corrosion du carbone pourrait être possible puisqu'elle utilise l'eau et le carbone pour réagir, il faudrait une réaction à l'électrode opposée capable de capter ces électrons et ces protons. Est-ce que le CO₂ produit à une électrode pourrait passer par crossover à l'autre et créer de cette réaction ? Cela semble délicat avec le balayage en gaz des électrodes. Des hypothèses précises semblent difficiles à émettre dans ce cas.

Si l'on considère la décharge du SC uniquement dans la résistance de court-circuit (cas N_2-N_2), cela supposerai une résistance de court-circuit de l'ensemble PAC+SC de 986Ω pour obtenir une chute de tension du SC à cette vitesse et pour un SC de 650F. L'autodécharge d'un SC étant plutôt lente, on peut supposer que cette résistance est principalement celle de la PAC, soit une résistance de court-circuit de PAC minimum d'environ $25\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Si l'on émet l'hypothèse que cette résistance est fonction de la nature des gaz présents aux électrodes, une différence entre les deux mesures est possible. Cependant, la définition de cette résistance (qui est la perméation des électrons à travers la membrane) semble éventuellement liée à l'humidité mais de manière peu probable avec la nature des gaz. Dans le cas présent les conditions d'humidité sont les mêmes que lors des mesures par VBL : les gaz entrants à la cathode sont humidifiés par passage à travers un bulleur maintenu à 80°C et sont à débit de fuite identique ($75\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Cette mesure tend à confirmer que la résistance de court-circuit serait en réalité bien plus élevée que celle mesurée par la VBL et remet en cause le mode de détermination de cette résistance par VBL appliqué dans ce chapitre et indiqué à la section 2.1.1.2.

Pour conclure, la possibilité de consommation de carbone n'est pas exclue dans certains cas. Compte tenu du nombre d'incertitudes persistant sur cette phase, par principe de précaution, la méthode d'inertage d'un système hybridé (comme un système non hybridé) qui suit est proposée :

- balayage des deux électrodes à l'azote pour réduire les réactions parasites
- une fois que l'on a l'assurance que les gaz actifs sont complètement chassés (ce qui est difficile à savoir — un balayage d'une durée bien déterminée peut être une alternative), il est préférable de décharger l'énergie du SC (ou du condensateur de double couche de la PAC pour le cas non hybridé). La décharge peut s'opérer dans une résistance par exemple. Le but de cette opération est de ne pas laisser la possibilité à l'énergie résiduelle de servir les réactions parasites comme l'oxydation du carbone.
- Une fois que la tension de la PAC est passée sous la barre des $0,21\text{ V}$, la cellule est a priori hors de portée de la plupart de réactions néfastes.

Conclusion

Ce chapitre regroupe des études préliminaires sur les dégradations possibles liées à l'hybridation. L'analyse de ces essais comporte beaucoup d'hypothèses qu'il est à ce jour assez difficile de vérifier avec nos moyens (temps, matériel, recul). La communauté scientifique n'est de plus pas toujours en accord sur certains des phénomènes mis en jeu dans cette partie. Ainsi il ne s'agit là que de propositions d'explications argumentées de manière plus ou moins fine suivant les cas, mais elles ne se veulent en aucun cas irréfutables.

Plusieurs mécanismes ont notamment été suggérés durant les différentes phases de démarrage et d'arrêt de l'hybridation d'une PAC et d'un supercondensateur. Certains ne sont, a priori, pas dégradants pour la PAC. Le principal risque reste la corrosion du carbone encourue si ce mécanisme est vérifié. Il est évident que l'association PAC/SC pourrait se

comporter de manière différente que celle observée dans notre cas, avec d'autres technologies de PAC ou d'AME (Assemblage Membrane Electrodes).

Les premiers essais sur une cellule à respiration et sur une cellule H_2/O_2 nous ont permis d'appréhender les mécanismes mis en jeu, de valider le principe à petite échelle et d'orienter la conception d'un banc d'essais dédié à l'hybridation directe (présenté au chapitre III). Ils ont également permis de mettre au point certaines procédures qui ont été très utiles pour les essais qui seront présentés au chapitre III.

Pour la première fois au laboratoire, des mesures par VBL ont été effectuées. Cependant un doute persiste quant à la qualité de l'information obtenue. En effet l'hypothèse de réduction de la totalité des molécules d'hydrogène traversant par crossover semble avérée, mais l'invalidation de l'estimation de la résistance de court-circuit montre les limites de la méthode. En revanche, il est possible que la méthode n'ait pas été appliquée ou interprétée correctement, même si elle nous a menés à des valeurs de paramètres usuels dans la littérature.

Des essais originaux (surtout ceux en H_2/O_2) d'autodécharge ont été proposés. Ces essais ont été rendus possibles compte-tenu des très faibles fuites vers l'extérieur de la PAC à notre disposition et du montage que nous avons réalisé. Ils ont été un très bon outil de travail pour envisager les réactions secondaires possibles dans des cas peu ordinaires.

Enfin, concernant la mise en gaz d'une cellule seule inertée, il semblerait que l'introduction d'hydrogène à l'anode, puis d'oxygène à la cathode une fois l'opération précédente terminée, soit préférable pour diminuer les réactions parasites induites par le crossover de l'oxygène.

En ce qui concerne une cellule hybridée, il ne semble pas y avoir d'importance dans l'ordre de l'introduction des gaz. Une limitation du débit de gaz à l'anode ou à la cathode permet, quant à elle, une limitation du courant d'appel de la PAC.

Pour l'arrêt d'un ensemble hybridé, l'inertage unique de l'anode provoque une chute de tension plus rapide dans nos essais. En revanche il semblerait qu'un inertage des deux électrodes simultanément suivi d'une décharge soit préférable. L'esprit de cette recommandation est le principe de précaution.

Dans le chapitre suivant, différentes associations d'hybridation directe PAC/SC vont être éprouvées lorsqu'elles débitent un courant, contrairement aux études majoritairement menées dans ce chapitre II.

CHAPITRE III

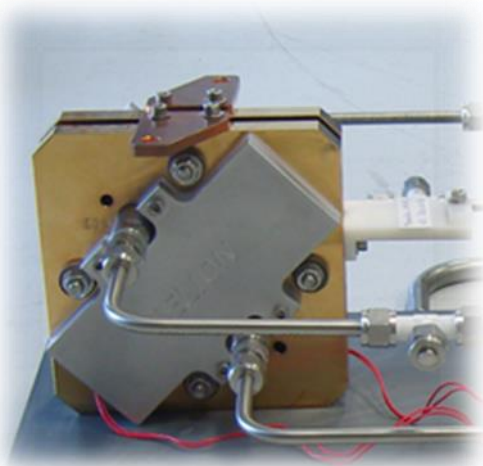
Expérimentation et Analyse d'une hybridation directe

Nous avons souhaité segmenter l'étude du plus simple au plus complexe en allant de la cellule unique hybridée à plusieurs cellules hybridées. Le choix des composants pour ces essais a été effectué en fonction de leur maturité technologique et de leur facilité d'approvisionnement. La société Hélium Hydrogen Power étant partenaire de cette thèse, nous avons retenu des monocellules H_2/O_2 de 25cm^2 pour les essais d'envergure présentés dans ce chapitre. En ce qui concerne les SC, les plus matures et facilement disponibles nous semblaient être les modules organiques fabriqués par Maxwell. La surface des cellules PAC utilisées (25cm^2) correspondant à la borne inférieure des surfaces généralement utilisées dans les systèmes industriels, nous avons choisi de l'associer à la borne inférieure des capacités pour les SC de puissance. Les caractéristiques principales des éléments sont données dans le **Tableau III. 1** et les éléments sont illustrés en **Figure III.1**.

PAC	SC
<ul style="list-style-type: none"> • Fabricant : Hélium Hydrogène Power • Surface : 25 cm^2 • Courant max : 50A • Cathode : Alimentée en O_2 à 2 bars absolus avec une fuite de $75\text{mL}/\text{min}$ (cf. section 3.1.1) • Anode : Alimentée en H_2 à 2 bars absolus avec une fuite de $50\text{mL}/\text{min}$ (cf. section 3.1.1) • Température : référence de $70\text{ }^\circ\text{C}$ chauffée par des couvertures électriques chauffantes, refroidie par ventilation des plaques 	<ul style="list-style-type: none"> • Fabricant : Maxwell • Modèle : BCAP0650 • Capacité : 650 F • Résistance série : $0,8\text{m}\Omega$ • Tension max : $2,7\text{ V}$ ($2,85\text{V}$ max absolu) • Courant DC max : 54A • Courant pic max : 600A • Poids : 165g

Tableau III. 1 :

Caractéristiques constructeurs des éléments



a) Photo d'une monocellule PAC utilisée



b) Image d'un SC semblable à ceux utilisés

Figure III.1 : Illustration d'une des monocellules PAC et d'un SC utilisés pour les essais d'hybridation directe de ce chapitre.

Dans une hybridation impliquant de nombreuses cellules PAC et SC, nous souhaitons étudier s'il est possible de supprimer les systèmes d'équilibrage habituellement employés pour les mises en série de SC au profit de simples connexions intermédiaires entre PAC et SC.

En effet, étant donnés les efforts déployés par les constructeurs (autant ceux de PAC que ceux de SC) pour éviter la dispersion entre les cellules, on peut penser que les courants nécessaires à l'équilibrage seront de faibles amplitudes. Pour appuyer ceci, il n'y a qu'à regarder les systèmes d'équilibrage actifs des modules SC industriels récents qui ne peuvent dériver que qq 10 à 100mA pour garantir l'équilibrage. Concernant les PAC, au sein d'un stack sain, il n'y a que très peu de différences entre les tensions des cellules qui sont traversées par un courant identique. On pourrait alors envisager de connecter ces fils d'équilibrage sur la tranche des cellules d'un stack. Ceci, en se gardant la possibilité d'y insérer une impédance pour limiter ces courants si nécessaire. En effet, d'une part la tranche des plaques bipolaires n'est pas prévue pour faire transiter des courants importants, d'autre part cela pourrait fortement dé-symétriser les lignes de courant sur la surface de la cellule.

Nous avons choisi dans un premier temps d'étudier le montage de la *Figure III.2.a*), ceci pour nous permettre d'observer les phénomènes mis en jeu, de les décrire et de les caractériser. L'objectif de ces premiers essais est également de prévoir le câblage et l'instrumentation des essais suivants.

Le montage de la *Figure III.2.b*) a été mis en place dans le but d'appréhender les mécanismes d'équilibrage. L'objectif est, dans un premier temps, d'avoir une première idée sur la valeur, la cause et le comportement du courant d'équilibrage. Dans un second temps ; il s'agit de prévoir un schéma électrique adéquat autant pour la partie « courants forts » que pour la partie « équilibrage » pour les essais suivants.

Ensuite le montage de la *Figure III.2.c*) représente une hybridation directe de quatre cellules optimisée énergétiquement et qui, de plus, possède un fil d'équilibrage, ce qui en fait un bon objet d'étude. Comme exprimé lors du chapitre I, l'association d'une cellule PAC avec une cellule SC représente en effet un taux d'utilisation de l'énergie maximale emmagasinable dans le SC de l'ordre de 16% ($W = \frac{1}{2} \cdot C \cdot V^2$). Alors que dans le cas de l'hybridation avec deux cellules, le taux d'utilisation énergétique du SC est de l'ordre de 66%.

Enfin, le montage de la *Figure III.2.d*) a pour but d'observer et de comparer les courants d'équilibrage. Dans le cas précédent, il n'y a effectivement d'équilibrage qu'un seul courant. De plus, cet essai étant programmé en dernier, on peut supposer que les PAC ne seront pas toutes dans le même état de santé à l'issue de la caractérisation des montages précédents. Celles-ci n'auront pas toutes le même vécu et donc l'impact sur les courants d'équilibrages sera peut-être amplifié.

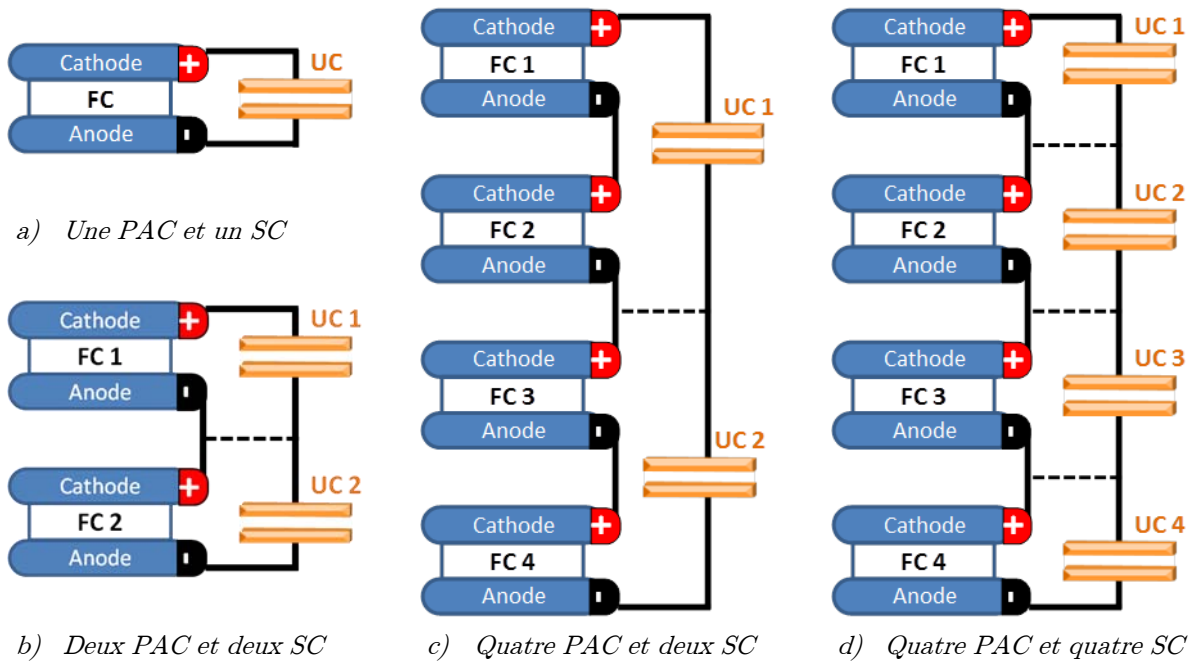


Figure III.2 : Illustration des schémas électriques utilisés pour l'hybridation de monocellules PAC.

Sur la **Figure III.2**, les fils d'équilibrage sont représentés en pointillés. Leur présence n'est remise en question, mais nous ne connaissons à ce jour pas l'impact qu'aura le fait de dériver des courants sur la tranche des plaques bipolaires d'un stack. Par contre, la forme naturelle (faiblement ou fortement impédante ?) de ces connexions est ouverte. En effet, lors des phases de précharge ou des phases d'arrêt, des courants importants risquent d'être appelés via ces connexions. Si l'on ne souhaite pas trop modifier la structure d'un stack, qui a priori, ne semble pas pouvoir faire transiter des courants importants via ces zones, il faut que ces courants soient réduits. On peut envisager plusieurs solutions comme rendre ces fils résistifs ou les associer avec des contacteurs (ou des semi-conducteurs) pour restreindre ou empêcher les courants d'échanges durant certaines phases.

Enfin, précisons que chaque essai a vu un câblage électrique et un montage fluide différents. De plus, des erreurs ont été réalisées dans les premiers essais (ou plutôt : des améliorations ont été apportées dans les essais suivants !). Afin que le lecteur puisse avoir conscience des méthodologies entreprises, nous avons choisi, pour le présent chapitre, de présenter les essais dans l'ordre chronologique dans lequel ils ont été effectués.

3.1 Etude du comportement d'une Cellule PAC hybridée avec un SC

Après une description du montage expérimental, cette partie présentera différentes méthodes permettant de précharger le SC avec la PAC. En effet, cette phase représente la première étape d'une utilisation d'un système hybride : avant de pouvoir utiliser un système hybride il est nécessaire de le précharger. L'accent sera mis sur une méthode n'utilisant pas d'autres composants que ceux déjà présents sur un banc d'essais typique : la précharge du SC par montée en gaz lente de la PAC.

En nous appuyant sur des essais où l'ensemble hybridé est soumis à divers profils de charge, nous nous attacherons à décrire le partage du courant de la charge entre la PAC et le SC. Ce partage sera décrit suivant 3 phénomènes. Dans un premier temps, nous tenterons de quantifier et expliquer chacun de ces phénomènes, puis dans un second temps, nous proposerons des méthodes permettant de retrouver les grandeurs observées par le calcul.

3.1.1 Montage Expérimental

Avant toutes choses, il faut prendre connaissance du banc d'essai qui possède quelques particularités. De manière générale, la plupart des composants du banc sont à commande manuelle.

En ce qui concerne la partie fluïdique illustrée en *Figure III.3.a*), des bouteilles de type B05 fournissant les gaz via des détendeurs mécaniques. Ces détendeurs fixent les pressions des gaz dans la PAC (homogènes à des sources de tension d'après l'analogie électrique).

En ce qui concerne les sorties gaz, des vannes micrométriques sont placées en sortie de la PAC ; et donc à pression constante (cas de notre étude), elles imposent un débit constant (qui varie suivant l'ouverture retenue). En toute rigueur, ces vannes restrictives devraient être représentées par des résistances, étant donné que nous cherchons à imposer un débit et que la pression est fixe durant les essais ; nous les avons représentées par des sources de débit (homogènes à des sources de courant).

Si nous souhaitons avoir des campagnes d'essais soumises aux mêmes conditions de facteur de stœchiométrie (λ), il faut adapter le débit de fuite en fonction du courant. Or ces vannes étant manuelles, cette adaptation permanente semble difficile et contraignante à réaliser. Nous avons donc choisi une ouverture de vanne micrométrique fixe pour chaque essai. Ainsi les λ sont variables en fonction du courant et ils vont de l'infini (à zéro de courant) à leur valeur minimale (pour le courant max) ; le mode bouché correspondant à $\lambda=1$. L'expérience nous a amenés à choisir un débit de sortie de 75mL/min pour la cathode ($\lambda_{O_2} \in [1.34, +\infty[$ pour $I_{PAC} \in [0A, 50A]$) et un débit de sortie de 50mL/min pour l'anode ($\lambda_{H_2} \in [1.112, +\infty[$ pour $I_{PAC} \in [0A, 50A]$). Notons que le fonctionnement H_2/O_2 de la PAC permet de se passer d'humidificateurs et de compresseur.

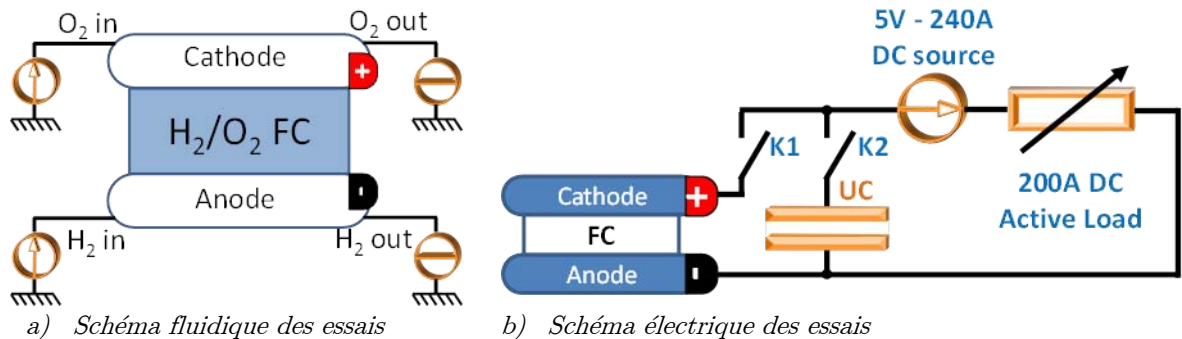


Figure III.3 : Illustration des schémas électrique et fluïdique utilisés pour l'hybridation de monocellules PAC.

En ce qui concerne la partie électrique illustrée sur la *Figure III.3.b*), l'ensemble est dimensionné pour faire transiter des courants de 200 A. Dans ces premiers essais, nous avons choisi un montage « sécuritaire ». Deux contacteurs ont été insérés pour permettre de séparer toutes les sources entre elles au prix d'une dégradation de l'hybridation. En effet, l'ajout d'une impédance (celle du contacteur, des connexions et des câbles permettant de relier le tout) n'aura certainement pas un effet bénéfique sur le partage des puissances ni sur la valeur des puissances échangées. Etant donné que ces essais sont les premiers essais à courant fort, toutes les précautions possibles sont nécessaires. De plus, cela permet de connecter ou déconnecter le SC de la charge pour faire fonctionner la PAC seule ou hybridée sans recâbler.

La charge active ne pouvant fonctionner avec toute sa dynamique qu'au-dessus de 2 à 3 V, il a été nécessaire de monter la tension vue par la charge active par l'ajout d'une alimentation en série. Nous pourrions nous servir de la charge active pour décharger le SC. Cependant cette solution ne sera pas utilisée car il y a un risque de polariser le SC en sens inverse, compte tenu de l'alimentation de 5 V dans le circuit.

L'ensemble électrique ne possédait pas de surveillance électronique à l'époque des essais pour ouvrir les contacteurs ou couper les alimentations en cas de défaut de tension. Un SC organique est réversible en tension par ses matériaux de construction, cependant l'impact sur sa performance et la durée de vie n'est pas clair : nous ne préférons donc pas aller dans ce quadrant.

3.1.2 Précharge du SC par la cellule PAC

La présence des contacteurs nous permet un large choix dans les manières de précharger l'ensemble. Pour la PAC, cela permet au préalable de la précharge de choisir de la réveiller, de l'humidifier (la seule manière avec ce banc d'essais d'humidifier la PAC étant de la faire tourner à courant conséquent) ou de la laisser en gaz inertes. Concernant le SC, on peut choisir de le charger via une source extérieure ou via la PAC. Il y a également la possibilité d'interconnecter des éléments en parallèle du contacteur. C'est l'essai qui sera décrit dans la section suivante.

3.1.2.1 Précharge du SC via une résistance (PAC sous gaz actifs)

La précharge résistive est sans doute la méthode la plus simple et la plus prévisible que l'on peut mettre en œuvre. En effet, en interconnectant une résistance entre la PAC et le SC, il est facile de prévoir l'ordre de grandeur du courant d'appel maximum. Tandis que cela est beaucoup moins facile à prévoir lors d'une connexion par fermeture du contacteur après mise en gaz, ou lors d'une mise en gaz PAC et SC connectés. Ainsi la certitude ne pas encourir de risque de détérioration de la PAC par cette solution est rassurante.

Sur le montage présenté en *Figure III.3.b*), la précharge via une résistance a été réalisée par le montage illustré sur la *Figure III.4*. En fermant l'interrupteur noté K1' dans un premier temps, le courant transite de la PAC vers le SC en passant par la résistance. Le courant d'appel est alors limité par la valeur de la résistance.

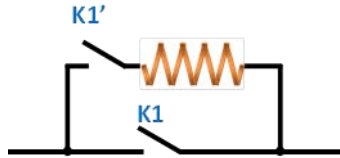


Figure III.4 : Schéma de principe de la précharge par une résistance

On peut envisager un dimensionnement rapide (bien qu'un peu grossier) si l'on considère la PAC comme une source de tension parfaite à la valeur de la tension à vide (ce qui n'est pas le cas). On négligera également la résistance de la PAC et celle du SC. Sous ces suppositions, en notant C_{UC} la capacité du SC et R la résistance utilisée pour la précharge et en considérant la résistance en convention récepteur, on a alors les équations suivantes :

$$I_{UC}(t) = \frac{V_{PAC}}{R} \cdot e^{-\frac{t}{R \cdot C_{UC}}}, \quad V_R(t) = V_{PAC} \cdot e^{-\frac{t}{R \cdot C_{UC}}} \quad : \quad \text{Equation (III.1)}$$

$$P_R(t) = \frac{V_{PAC}^2}{R} \cdot e^{-\frac{2t}{R \cdot C_{UC}}}, \quad W_R^{0 \rightarrow \infty} = \frac{1}{2} \cdot C_{UC} \cdot V_{PAC}^2 \quad : \quad \text{Equation (III.2)}$$

Notons que l'expression de l'énergie à dissiper dans la résistance est identique à celle de l'énergie stockée dans le SC en fin de charge. Ainsi, peu importe la valeur de la résistance connectée entre la PAC et le SC, il y aura autant d'énergie dissipée dans la résistance que celle transmise au SC. Le dimensionnement de la résistance résulte d'un compromis entre la valeur du courant max que l'on souhaite faire délivrer à la PAC (donc de la puissance max dans la résistance) et la durée de précharge souhaitée.

Supposons une tension à vide de la PAC de 1 V, alors la valeur du courant d'appel sera l'inverse de la valeur de la résistance de précharge. On connaît par cette méthode la puissance max et l'énergie à dissiper ce, qui permet de trouver une résistance adéquat. Notons que de manière générale, on peut surcharger les résistances durant quelques secondes.

Se pose ensuite la question du moment où l'on peut court-circuiter la résistance, car attendre que le SC atteigne la valeur de la tension à vide de la PAC peut être très long. En effet, dans le cas réel, c'est aux faibles densités de courant que la tension de la PAC possède la plus grande variation. Dans la zone d'activation, il faut augmenter fortement la tension du SC alors que la PAC ne peut fournir que de très faibles courants (typiquement qq mA). Dans notre cas, ce temps d'attente est de l'ordre de l'heure, d'autant plus qu'à l'OCV les dégradations de la PAC s'accroissent. Il est donc préférable d'envisager un court-circuit de la résistance avant la tension à vide.

On peut envisager (avec beaucoup d'approximations) que la PAC se positionnera alors sur son point quasi-statique. Par exemple : si le SC est à 0,8 V, le fait de court-circuiter la résistance de précharge à cet instant positionnera la PAC sur son courant correspondant à 0,8V (dans notre cas : 13 A pour 0,8 V, 6 A pour 0,85 V et 2,5 A pour 0,9 V). Notons qu'il est évident que cette méthode est trop approximative pour le dimensionnement au plus juste d'un système de précharge résistif.

Cette méthode est celle que nous avons utilisée lors des premières connexions PAC et SC en vertu de son aspect sécuritaire et prédictif vis-à-vis des courant fournis par la PAC. Cependant, ce n'est pas celle que nous souhaitons proposer à termes puisqu'elle nécessite l'ajout de

résistances capables de faire transiter des courants importants (si l'on souhaite une précharge relativement rapide) et capables de dissiper une énergie qui peut être conséquente (pratiquement équivalente à celle stockée). Si l'on souhaite une hybridation performante, la minimisation du volume sera importante.

3.1.2.2 Précharge du SC via une connexion directe (PAC sous gaz actifs)

Nous avons procédé à des connexions via le contacteur en partant du SC déchargé et de la PAC sous gaz. On ferme d'abord l'interrupteur K1 pour forcer la PAC à débiter un peu de courant dans la charge active, lui permettant ainsi de s'hydrater. Puis, une fois la charge active remise à zéro, on ferme l'interrupteur K2.

Etant données les résistances des éléments (3,2 m Ω pour la résistance électrique de la PAC et 0,8 m Ω pour la résistance série du SC), à 1 V de tension à vide, on peut s'attendre à un courant max de 250 A si l'on considère les résistances du câblage et du contacteur négligeables. Le système électrique étant dimensionné pour un courant nominal de 200 A, un pic court de 250 A ne poserait pas de problème sur la partie électrique. Dans ce cas on peut penser que ce sont les résistances électriques de la membrane, du SC et des câbles qui joueront le rôle de résistance de précharge. La membrane court des risques, à savoir : les détendeurs vont-ils réagir de manière suffisamment rapide et simultanée pour ne pas créer de variation de pression trop importante entre les électrodes ? Les couches de diffusion vont-elles subir des contraintes mécaniques dommageables par cette variation brusque de concentration (effet d'aspiration) ? D'autres questions sont encore possibles autour des dégradations liées à cet essai.

Dans les premiers essais, afin ne pas risquer de dégrader de matériel important pour la suite des travaux, nous avons choisi une cellule PAC en mauvais état de santé ($I_{max} = 12A$ à 0,6V au lieu de 50A) ainsi qu'un SC inutilisé par la suite (une cellule 350F extraite d'un module BPAK0058 E015 B01 endommagé lors des essais présentés dans les chapitres V). Les pressions ont également été réduites à 1,25 bar absolu (bara) pour ne pas risquer d'atteindre la différence de pression maximale autorisée entre les électrodes qui est de 0,3 bars. La précharge est présentée en ***Figure III.5***

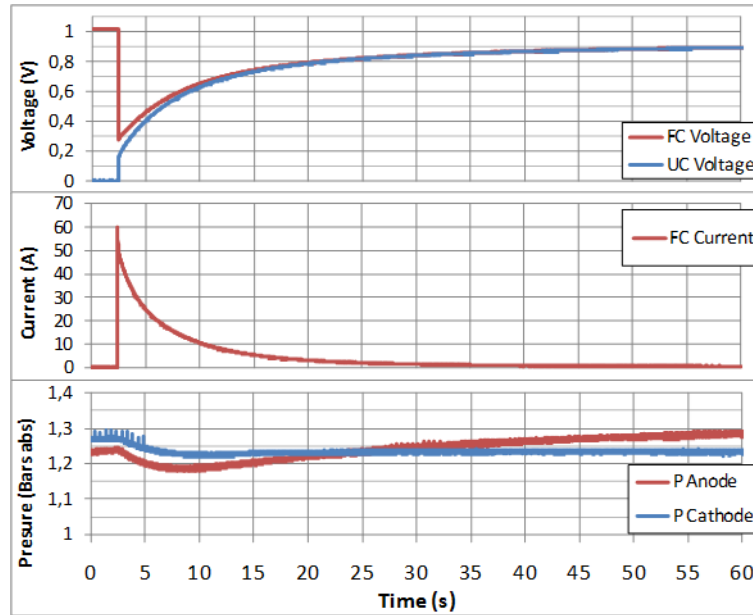
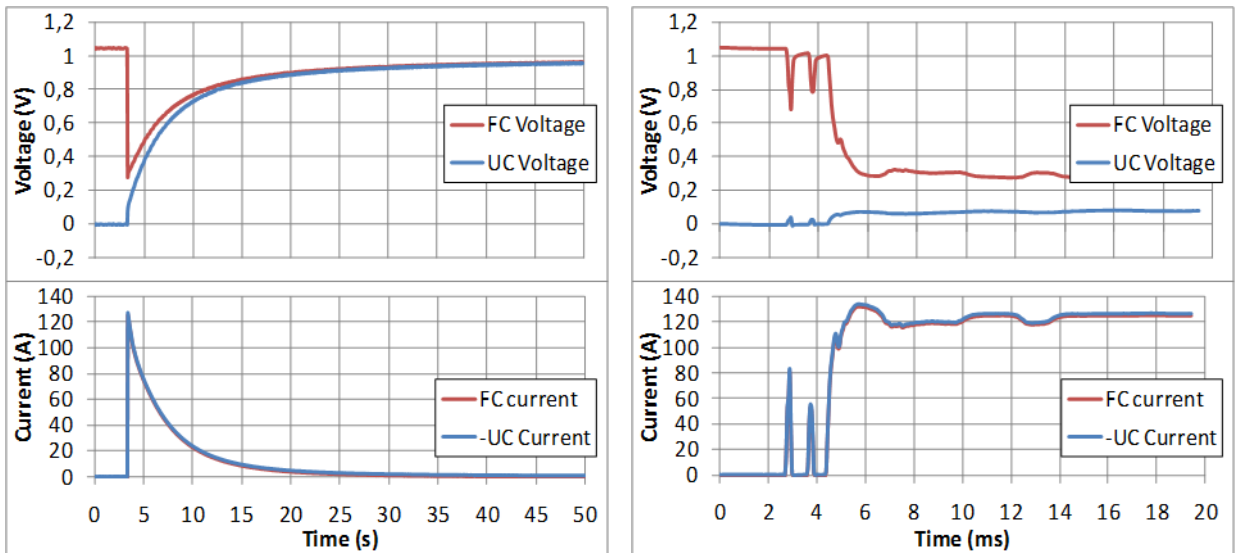


Figure III.5 : Premier essai de précharge par connexion directe (PAC-SC dégradés, pressions faibles)

On observe un courant d'appel de 60A ($5.I_{max}$) dans la PAC avec des variations sur les pressions raisonnables. Une caractérisation rapide de la PAC (non présentée ici) n'a pas montré d'effets néfastes sur celle-ci dus à la précharge. Cet essai que l'on peut qualifier de « débroussaillage » est plutôt positif ! On peut alors passer à l'essai avec une PAC en bonne santé et un SC prévu pour ces essais d'hybridation (leurs caractéristiques sont celles du **Tableau III. 1**). Cet essai est illustré sur la **Figure III.6** (les pressions ne sont pas représentées étant donné leurs faibles variations).



a) Précharge à l'échelle de la seconde

b) Précharge à l'échelle de la milliseconde

Figure III.6 : Essai de précharge du SC par la PAC par connexion directe après mise en gaz de la PAC

On observe lors de cette connexion un courant d'appel de 134 A ($5,36 \text{ A/cm}^2$ soit $2,7.I_{max}$). Notons que les résistances des câbles et les pertes par diffusion dans la PAC ne sont en réalité pas négligeables dans cet essai puisque le courant mesuré (134A) est bien éloigné du courant

maximisant estimé initialement (250A). On observe également sur le zoom de la *Figure III.6.b)* que le contacteur possède des rebonds.

Nous avons profité de cet essai pour avoir une première idée de la qualité de la mesure de courant de la PAC qui est réalisée ici avec un LEM (LA100P-SP13). Ce capteur est annoncé avec une bande passante de 200kHz. La mesure de courant du SC est réalisée avec une sonde plus performante, dont la bande passante indiquée est de 15MHz. Notre expérience montre que, de manière générale, il faut rester très prudent par rapport aux aspects bandes passantes données par les constructeurs. Pour les essais futurs, nous avons décidé d'équiper chaque PAC et chaque SC avec ce type de LEM compte tenu des performances observées ici très bonnes.

Nous n'avons pas le recul nécessaire pour répondre convenablement aux questions qui ont été posées au début de ce paragraphe concernant les potentielles dégradations. Cependant sur les quelques essais réalisés, nous n'avons pas constaté de diminution des performances électriques. Il faudrait une analyse avec un microscope adapté de la membrane et des couches de diffusion pour en dire plus. En l'état, cette méthode de précharge n'est pas la méthode que nous souhaitons retenir.

En revanche, cet essai nous donne un ordre de grandeur du courant maximum que pourrait fournir la PAC lors d'une précharge par montée en gaz très rapide. En effet, le cas présenté (connexion après mise en gaz) nous semble être le cas de précharge le plus « violent » possible pour la PAC. Malgré tout [HIN-12] a montré qu'il était possible de limiter ce courant d'appel en contrôlant le débit d' H_2 dans le cas d'une cellule H_2 /Air.

3.1.2.3 Précharge du SC via une montée en gaz lente de la PAC

Nous n'avons pas de modèles capables de modéliser une PAC sous gaz inertes, hors gaz ou en cours d'alimentation en gaz. Les essais précédents nous ont permis d'avoir une idée sur l'ordre de grandeur des courants que nous pouvons rencontrer. L'inconvénient des méthodes précédentes est qu'elles nécessitent au moins un contacteur entre la PAC et le SC. Non seulement cela augmente l'impédance entre les deux éléments mais aussi cela rajoute un élément dans le système. Pour le cas d'un stack, si l'on doit ajouter des contacteurs de puissance pour chaque cellule SC, cela rend probablement rédhitoire la solution recherchée.

Nous avons vu dans le chapitre 2 qu'il est possible de précharger un SC avec une PAC avec des courants d'appel modérés par une alimentation en gaz réactifs maîtrisée. Il a été montré que cela est possible quelle que soit l'électrode que l'on choisit d'alimenter en dernier. Cependant des essais à différents débits n'ont pas été effectués sur une PAC H_2/O_2 . Ce cas va pouvoir nous permettre d'avoir quelques mesures sur les débits.

Partant de ces constats, nous souhaitons faire l'économie des contacteurs entre la PAC et les SC. Ces contacteurs pourraient être remplacés par une procédure de mise en gaz.

A l'époque de ces essais, la PAC ne pouvait pas être mise sous gaz inertes en phase d'arrêt. En fin de journée les alimentations en gaz étaient coupées, puis les sorties gaz ouvertes. Ainsi le lendemain, la PAC se retrouvait à tension nulle et probablement avec les deux électrodes remplies d'air ayant remonté à travers les sorties par diffusion. La précharge par mise en gaz

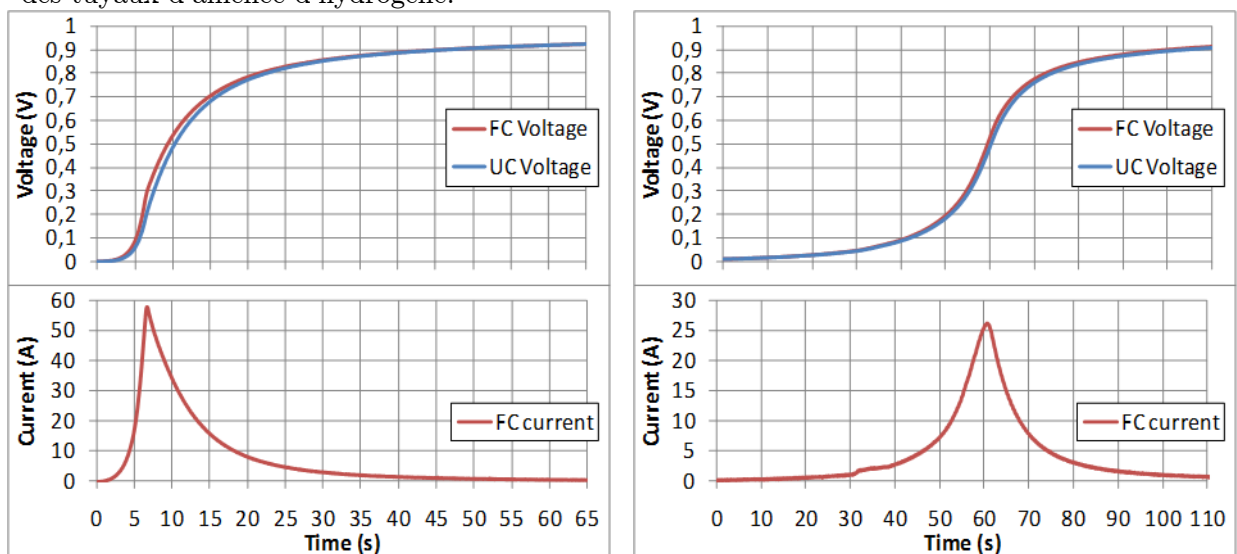
actifs ne pouvait donc se faire que par l'anode en hydrogène étant donné qu'à la cathode de l'air était déjà présent.

La **Figure III.7** illustre deux exemples de précharges par la mise en gaz : l'un où l'hydrogène était introduit à 350mL/min (**Figure III.7.a**) et l'autre où l'hydrogène était introduit à 20mL/min (**Figure III.7.b**). Ces essais ont été réalisés avec la PAC à température ambiante et dans un état d'humidification difficile à estimer. En effet, les gaz entrants ne sont pas humidifiés et la cellule avait passé a minima une journée avec les sorties de gaz ouvertes. On suppose cependant que la PAC avait suffisamment fonctionné la veille pour être humide, mais la nuit écoulée entre temps peut constituer une durée suffisante pour que la membrane se soit séchée.

On remarque dans ces essais qu'il faut descendre très bas dans les débits d'alimentation des gaz actifs pour diminuer fortement le courant d'appel. Ainsi entre les deux essais, il y a un facteur deux dans les courants max pour un facteur 20 dans les débits d'alimentation. Cela permet tout de même d'atteindre 25A de courant d'appel (soit 1A/cm²), ce qui représente la moitié du courant max que l'on fait passer usuellement dans cette cellule.

En revanche, il ne nous a pas été possible de descendre plus bas en débit. En effet, les vannes micrométriques sont prévues pour faire passer des débits beaucoup plus importants et donc le réglage de débits tels que ceux requis se joue au 10^{ième} de tour pour un gaz comme l'hydrogène. De plus, la gamme des débitmètres à notre disposition ne permet d'observer qu'un débit minimum de 20mL/min.

Il n'est pas certain que le fait d'appliquer des débits plus faibles aurait permis de réduire encore ce courant d'appel. En effet, dans ses travaux, [NOI-13] obtient bien une limitation du courant par une limitation du débit d'hydrogène entrant. Dans ces essais réalisés avec une PAC déjà en gaz (comme au 3.1.2.2), un dépassement de 3 à 4 fois le courant de référence est malgré tout observé au moment de la connexion entre les deux composants. Les auteurs attribuent ce dépassement à la capacité fluïdique liée aux canaux internes à la cellule et surtout aux volumes des tuyaux d'amenée d'hydrogène.



a) Précharge par les gaz à 350mL/min (anode)

b) Précharge par les gaz à 20mL/min (anode)

Figure III.7 : Essai de précharge sur la PAC et SC par alimentation en gaz de la PAC après connexion

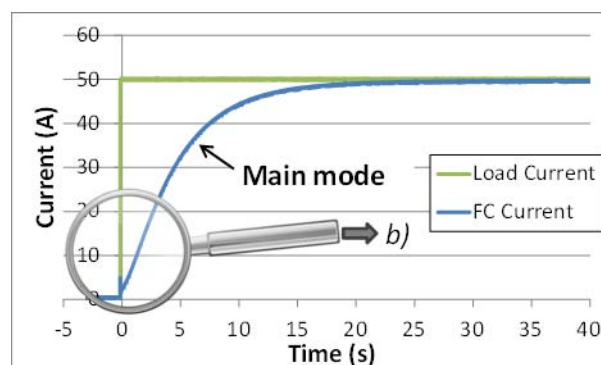
Une fois l'ensemble PAC-SC démarré (PAC sous pression et SC préchargé), il existe une multitude d'essais réalisables dont nous allons détailler une partie dans les sections suivantes.

3.1.3 Comportement de l'association hybride directe d'une cellule PAC et d'un SC face à des échelons de courant.

Dans cette section, nous allons nous attacher à étudier le partage de courant de charge entre la PAC et le SC lorsque des échelons de courants sont appliqués par la charge. L'application d'échelons nous renseigne rapidement sur les différents types de réponse et les dynamiques mises en jeu. Ainsi, nous constatons qu'il y a 3 phénomènes mis en jeu illustrés en **Figure III.8** où la partie *b)* est un zoom de la partie *a)* et la partie *c)* est un zoom de la partie *b)*.

On peut définir les trois phénomènes illustrés de la manière qui suit (du plus rapide au plus lent) :

- Un premier phénomène qui se produit au moment de l'échelon avec une constante de temps très faible : il est lié à la charge ou la décharge du condensateur équivalent de double couche (cela sera analysé en détails dans le chapitre IV). Ce phénomène est illustré en **Figure III.8.b)** où la manière dont il sera mesuré est précisée. Il peut passer facilement inaperçu ou apparaître de manière réduite si l'échantillonnage de l'acquisition n'est pas assez fin, comme en **Figure III.8.a)**.
- Un second phénomène qui va ensuite prendre le relais et imposer les conditions initiales du régime transitoire de l'hybridation directe : c'est ce que nous nommerons « saut du point de fonctionnement » dans la suite. Ce phénomène est illustré en **Figure III.8.c)** où la manière dont il sera mesuré est précisée.
- Un troisième phénomène qui va constituer le comportement dominant de l'hybridation directe, à savoir la charge (ou la décharge) du SC. Dans une approximation grossière, on pourrait parler de circuit $R.C_{UC}$ avec une résistance fortement non linéaire régie principalement par la courbe statique.



a) Mode dominant de la réponse en courant de la PAC

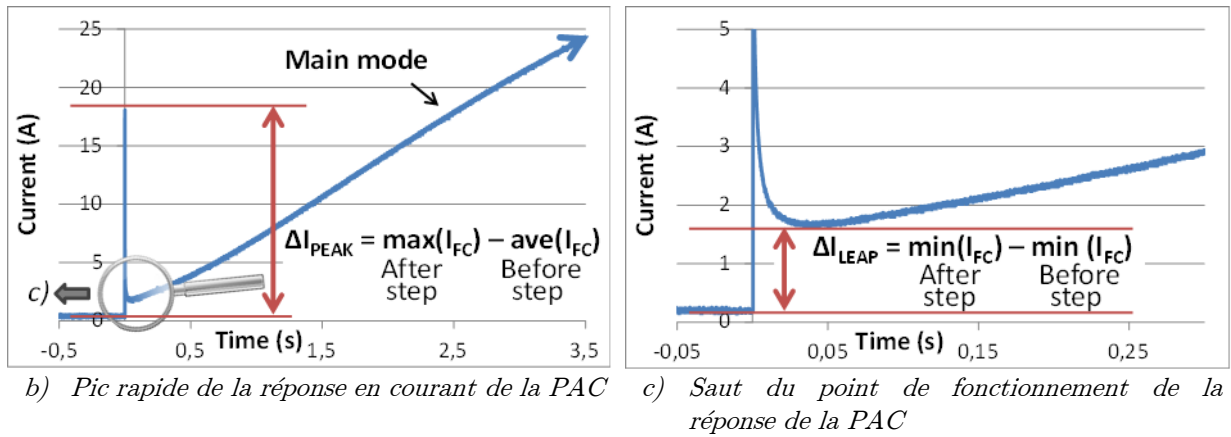


Figure III.8 : Observation des trois phénomènes visibles à travers le courant de la PAC mis en jeu suite à l'application d'un échelon à l'ensemble PAC/SC hybridé.

L'objet de cette section est de décrire précisément ces trois phénomènes. Nous allons traiter dans un premier temps ce phénomène de « saut de point de fonctionnement », puis dans un second temps, nous zoomerons sur le phénomène de pic se produisant au moment de l'échelon. Le troisième phénomène sera traité en section 3.1.5.

3.1.3.1 De l'idée préconçue du partage selon les rapports des résistances électriques des composants au moment de l'échelon

A l'issue de l'étude de [GAR-07], il ressortait que, lors d'un échelon de courant de charge, les courants doivent se séparer à l'instant $t=0$ de l'échelon de la manière suivante : $\Delta I_{FC} = (R_{UC} / (R_{Elec} + R_{UC})) \cdot \Delta I_{LOAD}$ et $\Delta I_{UC} = (R_{Elec} / (R_{Elec} + R_{UC})) \cdot \Delta I_{LOAD}$. Ce choix se justifie si l'on choisit de modéliser l'association directe PAC/SC par le schéma simplifié de la **Figure III.9**, cependant nous allons voir par la suite que cette idée reçue n'est pas vérifiée.

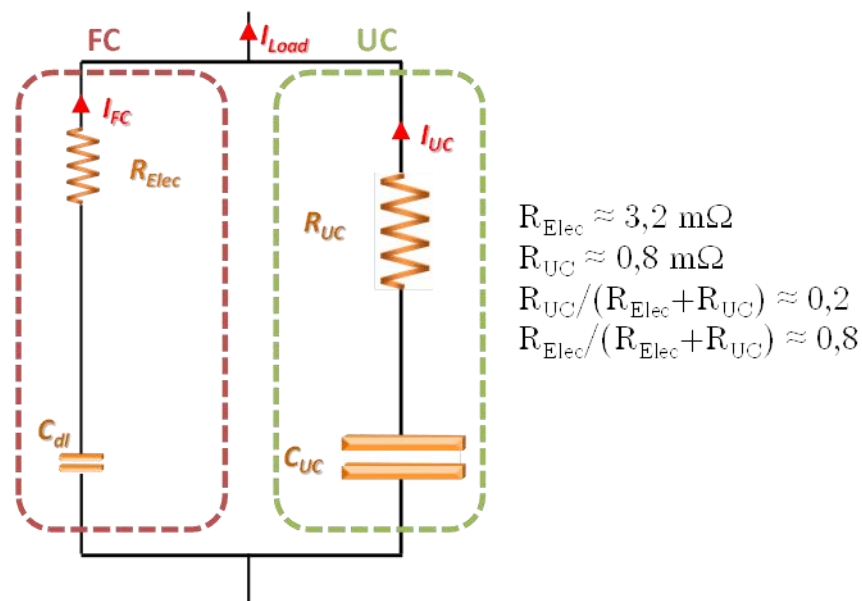


Figure III.9 : Modélisation simplifiée d'une association directe PAC et SC à l'instant de l'échelon.

Observons par exemple la répartition des courants suite à l'application d'un créneau de courant de charge sur l'ensemble hybridé. La **Figure III.10** montre ces réponses électriques pour une consigne de charge en créneau de 0 à 50A, à la fréquence de 10mHz. On observe que, lors de l'échelon de charge montant (0A→50A), la PAC prend en charge 1,50A soit 2,9% (car l'échelon fait 50,9A) ; alors que, lors de l'échelon descendant (50A→0A), la PAC prend en charge -5,17A soit 10,2% de l'échelon.

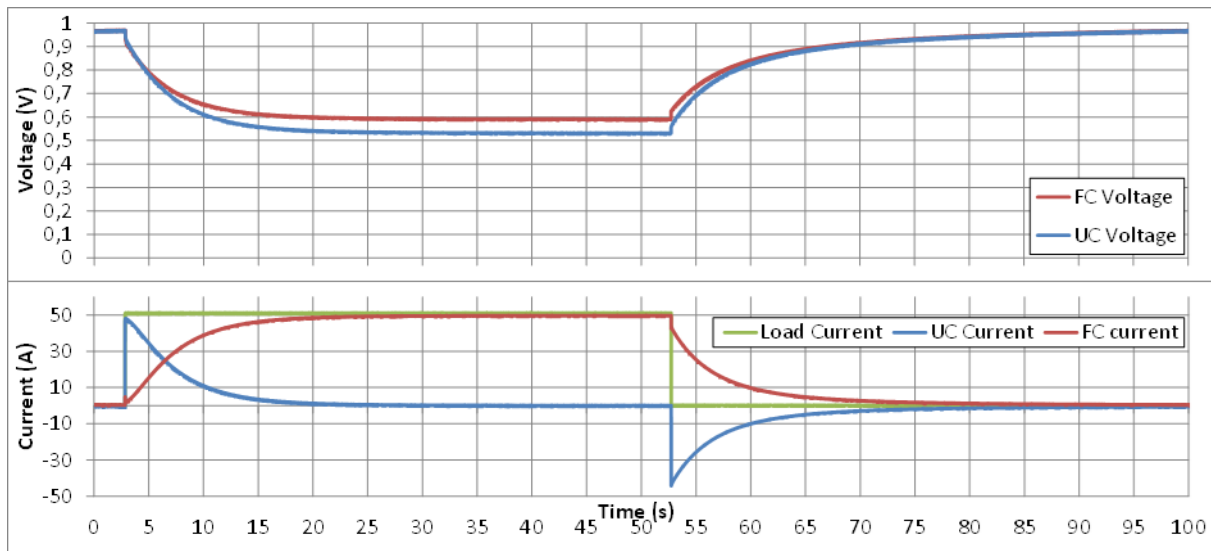


Figure III.10 : Répartition des courants lors d'un créneau 0→50A à 10mHz

On constate dans un premier temps que la part du courant de charge assumée par la PAC ne représente pas les 20% issus du calcul de $R_{UC}/(R_{elec}+R_{UC})$ (cf. **Figure III.9**). Cependant, il est tout à fait possible que les résistances prises en compte ne soient pas celles qui doivent intervenir dans le calcul présenté. En effet, dans ce cas, le câblage n'a pas été pris en compte : ce qui est une approximation grossière.

En revanche, on constate dans un second temps que ce rapport varie énormément entre le cas montant et le cas descendant : cela représente un rapport de 3,5 entre les deux cas. Il s'agit maintenant de vérifier si les résistances impliquées peuvent varier de telle manière à retrouver un rapport proche de celui observé dans ce partage des courants.

La résistance électrique d'un SC ne varie pas avec la tension, ou alors de manière infime et négligeable. Cependant, elle peut varier avec la température. Mais dans ces essais, le SC n'a pas le temps de s'échauffer pour montrer une variation importante de température. Ainsi, on ne peut pas mettre en cause la résistance du SC dans la variation de ces rapports.

L'étude dans [GAR-07] avait déjà observé une variation de ce rapport sans s'attacher particulièrement à sa description ; la variation de la valeur de la résistance électrique de la PAC avait été suggérée comme piste d'explication. Ici, la valeur considérée pour R_{Elec} est la valeur à courant nominal, c'est-à-dire la valeur minimale de R_{Elec} . Si la variation de cette résistance est responsable de ce rapport, cela suppose une multiplication par 4,125 de cette résistance entre le courant nominal et le courant nul. Il est vrai que la résistance électrique d'une PAC augmente lorsque le courant diminue, comme on peut l'observer sur la mesure effectuée sur cette cellule présentée en **Figure III.11**.

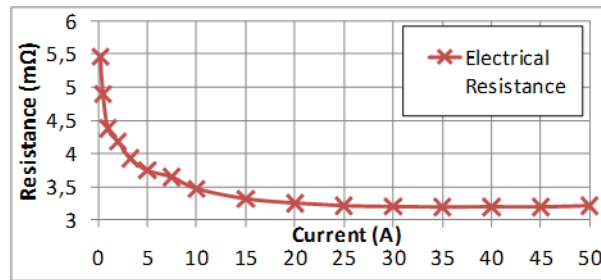


Figure III.11 : Mesure par spectroscopie d'impédance de la résistance électrique de la PAC en fonction du courant débité

Il faut noter que la mesure de cette courbe a été réalisée sur une séquence de 3h environ dans le sens des courants décroissants sous des débits de fuite fixes (cela sera illustré plus en détails au chapitre IV). Cela signifie que pour les faibles densités de courant le facteur de stœchiométrie est très important. La tendance à assécher la PAC de par cette sur-stœchiométrie est forte. La séquence est relativement longue et donc l'assèchement est d'autant plus sévère. Le fait d'assécher la membrane entraîne une augmentation de la résistance électrique de celle-ci. On peut alors dire que la résistance ainsi mesurée pour les courants faibles est une valeur maximale de celle que l'on aurait pu observer lors de l'essai de la *Figure III.10*. Cette valeur maximale ne dépasse pas le double de la valeur à courant nominal.

Aussi, [ZEI-11] a observé que, lors de la décroissance des courants, la résistance électrique de la PAC requiert un temps important avant de témoigner d'une variation conséquente (il observe plusieurs dizaines de minutes). Cela appuie le fait que dans notre essai, la résistance électrique de la PAC n'a pas le temps de varier dans un rapport supérieur à 4 en 50 secondes.

Cette analyse signifie que l'on ne peut pas expliquer le partage des courants par les rapports des résistances électriques des composants au moment de l'échelon ; en particulier parce que les composants en question ne peuvent pas témoigner de variations aussi importantes que celles que l'on observe dans le partage à deux courants différents. Il y a certainement d'autres phénomènes responsables de cette répartition. Nous concluons que l'on ne peut pas baser le raisonnement sur une approche aussi simplifiée que celle-ci. Une explication probable sera présentée dans les paragraphes qui suivent.

3.1.3.2 Saut du point de fonctionnement de la PAC au sein de l'ensemble hybridé 1 PAC - 1SC

Partant du constat que le partage des courants est visiblement plus faible pour la PAC que celui annoncé par le rapport des résistances électriques entre les composants, cela suggère que :

- Soit il faut considérer une impédance beaucoup plus élevée pour la PAC (d'un facteur 2,25)
- Soit il faut considérer une impédance plus faible pour le SC (représentant 44% de la valeur considérée).

La première proposition semble la plus pertinente, d'autant plus que nous avons vu au précédent paragraphe qu'au moins une des impédances considérées doit témoigner de variations d'un rapport 4,125.

L'explication proposée consiste à considérer les impédances en régime continu, autrement dit à considérer que le condensateur de double couche de la PAC s'est chargé ou déchargé pour rejoindre le régime quasi-statique. L'impédance en régime continu de la PAC est représentée par une dérivation de la courbe de polarisation. En effet, celle-ci propose de grandes variations : une forte impédance aux courants faibles et une faible impédance aux courants forts.

Par rapport au raisonnement précédent, cela revient à considérer l'impédance en régime continu de la PAC (que l'on notera $R_{FC}^{t \rightarrow \infty}$ et qui est fonction du courant I_{pac}) au lieu de sa résistance électrique. Alors, les relations de la répartition précédemment envisagée deviennent :

$$\Delta I_{FC} = (R_{UC} / (R_{FC}^{t \rightarrow \infty} + R_{UC})) \cdot \Delta I_{LOAD} \quad : \quad \text{Equation (III.3)}$$

$$\Delta I_{UC} = (R_{FC}^{t \rightarrow \infty} / (R_{FC}^{t \rightarrow \infty} + R_{UC})) \cdot \Delta I_{LOAD} \quad : \quad \text{Equation (III.4)}$$

La variation de tension appliquée aux bornes des composants est identique : $((R_{FC}^{t \rightarrow \infty} \cdot R_{UC}) / (R_{FC}^{t \rightarrow \infty} + R_{UC})) \cdot \Delta I_{LOAD}$. Bien que l'impédance $R_{FC}^{t \rightarrow \infty}$ varie beaucoup avec le courant, le rapport $((R_{FC}^{t \rightarrow \infty} \cdot R_{UC}) / (R_{FC}^{t \rightarrow \infty} + R_{UC}))$ représentant l'impédance équivalente de l'ensemble varie peu : de $6,8 \cdot 10^{-4} \Omega$ à $8 \cdot 10^{-4} \Omega$. Cette variation instantanée du courant de la PAC sera nommée par la suite « saut de point de fonctionnement » de la PAC.

La **Figure III.12** tente d'illustrer les propos précédents. La variation de tension a été ici exagérée pour permettre une meilleure illustration.

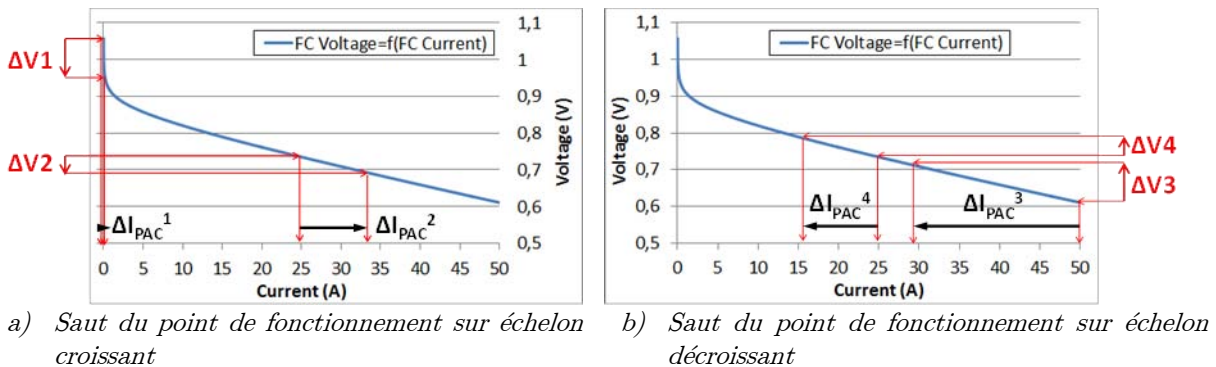


Figure III.12 : Illustration du saut du point de fonctionnement de la PAC sur un échelon croissant et décroissant

Avant tout il faut comprendre qu'un échelon de courant entraîne un échelon de tension aux bornes de la PAC régie par la résistance du SC ; la tension aux bornes de la capacité interne du SC étant supposée constante dans cette phase.

La **Figure III.12.a**) illustre l'application d'échelons de charge croissants sur l'ensemble hybridé. A la tension à vide : la courbe de polarisation de la PAC est très « pentue » (c'est-à-dire très impédante à faibles courants). Donc l'échelon de courant entrainera une grande variation de tension ($\Delta V1$ grand) mais entrainera un petit saut de son point de fonctionnement (ΔI_{PAC1} petit). Si l'on réalise un autre échelon de courant sur un autre point, par exemple à $I_{max}/2$, la chute de tension sera plus petite ($\Delta V2$ environ divisé par 2) puisque l'échelon maximal possible est plus petit (que de 25A à 50A). En revanche, sur ce point, la courbe de polarisation de la PAC est beaucoup moins « pentue » (c'est-à-dire à impédance plus faible). Dans ce cas, un saut plus important du point de fonctionnement de la PAC (ΔI_{PAC2} grand) pour un échelon plus faible sera réalisé. On conçoit ainsi que, pour les échelons de sens positif,

un échelon plus petit puisse entraîner un saut du point de fonctionnement de la PAC plus grand suivant son point de départ.

La **Figure III.12.b**) représente l'application d'échelons de courant de charge de sens négatifs sur l'ensemble hybridé. Dans ce cas, l'impédance continue de la PAC augmente lorsque le courant diminue : les deux actions possèdent des effets analogues, à l'inverse du cas de l'échelon montant. Ainsi, plus l'échelon sera de forte amplitude, plus le saut du point de fonctionnement sera important, peu importe son point de départ.

Les sens de variation des sauts du point de fonctionnement ayant été appréhendés, nous allons, dans les paragraphes suivants, proposer une méthode permettant de les représenter graphiquement en fonction du point de départ.

Tout d'abord, il est nécessaire de trouver une relation entre l'impédance en régime continu de la PAC et le courant. Pour cela, considérons le modèle quasi-statique présenté en détails dans l'Annexe 1 et rappelé ici par l'**Equation (III.5)**. On peut le développer sous la forme de l'**Equation (III.6)**.

$$U_{FC} = E_{rev} - \eta_{act} - \eta_{diff_{fast}} - \eta_{diff_{slow}} - \eta_{diff_{H^+}} - \eta_{elec} \quad : \quad \text{Equation (III.5)}$$

$$U_{FC} = E^0 + \frac{R.T}{2.F} \cdot \ln \left(\frac{P_{O_2}^{1/2} \cdot P_{H_2}}{a_{H_2O}} \right) - \frac{R.T}{2.\alpha.F} \cdot \ln \left(\frac{I+I_n}{I_0} \right) - \left| \frac{R.T}{2.\beta_{diff_{fast}}.F} \cdot \ln \left(1 - \frac{I+I_n}{I_{lim, diff_{fast}}} \right) \right| \quad : \quad \text{Equation (III.6)}$$

$$- \left| \frac{R.T}{2.\beta_{diff_{slow}}.F} \cdot \ln \left(1 - \frac{I+I_n}{I_{lim, diff_{slow}}} \right) \right| - \left| \frac{R.T}{2.\beta_{diff_{H^+}}.F} \cdot \ln \left(1 - \frac{I+I_n}{I_{lim, diff_{H^+}}} \right) \right| - R_{elec} \cdot (I+I_n)$$

Ainsi, l'impédance en régime continu peut être donnée par l'**Equation (III.7)**.

$$R_{FC}^{t \rightarrow \infty} (I) = - \frac{dU_{FC}}{dI} = \frac{R.T}{2.\alpha.F} \cdot \frac{1}{I+I_n} + \frac{R.T}{2.\beta_{diff_{fast}}.F} \cdot \frac{1}{I_{lim, diff_{fast}} - (I+I_n)} \quad : \quad \text{Equation (III.7)}$$

$$+ \frac{R.T}{2.\beta_{diff_{slow}}.F} \cdot \frac{1}{I_{lim, diff_{slow}} - (I+I_n)} + \frac{R.T}{2.\beta_{diff_{H^+}}.F} \cdot \frac{1}{I_{lim, diff_{H^+}} - (I+I_n)} + R_{elec}$$

Les différents termes constants de cette dernière équation sont issus de la paramétrisation qui sera présentée au chapitre IV.

Notons qu'il est également possible d'utiliser une expression de la valeur approchée de la résistance en régime continu de la PAC plus simple telle que :

$$R_{FC}^{t \rightarrow \infty} (I) = \frac{R.T}{2.\alpha.F} \cdot \frac{1}{I+I_n} + R_{diff} + R_{elec} \quad : \quad \text{Equation (III.8)}$$

L'impédance en régime continu de la PAC ($R_{FC}^{t \rightarrow \infty}$) est très forte à bas courant (jusqu'à 13 Ω) et très faible à fort courant (4,7 m Ω). Il peut être plus visible d'en représenter les variations par son admittance comme sur la **Figure III.13**. La précision pour les courants faibles est largement discutable compte tenu de l'hypothèse $I_n \ll I$, cependant la valeur de l'impédance aux courants très faibles a peu d'impact pour la suite.

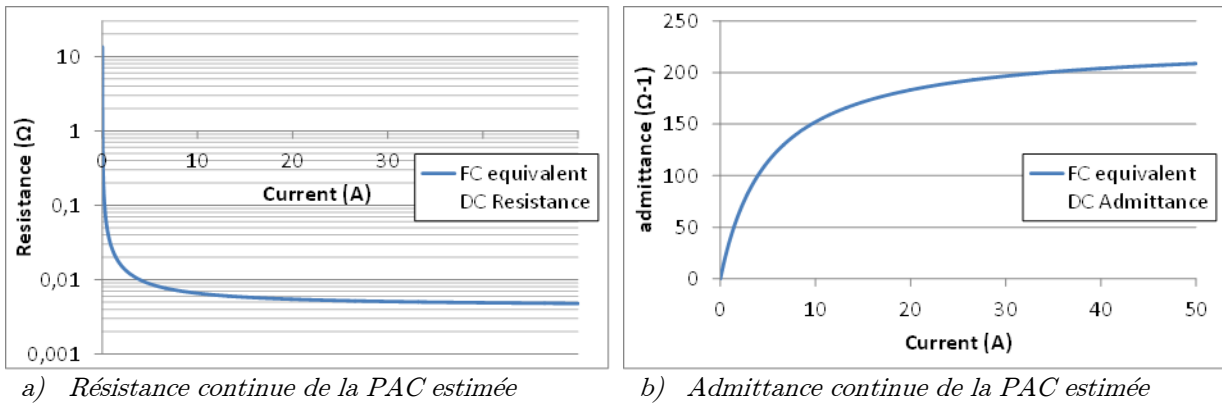


Figure III.13 : Représentation de l'impédance continue de la PAC

La **Figure III.14** représente la fonction $\Delta I_{FC}(I) = (R_{UC}/(R_{FC}^{t \rightarrow \infty}(I) + R_{UC})) \cdot (I_{LOAD} - I)$ qui caractérise les sauts de point de fonctionnement de la PAC (issue de l'**Equation (III.3)**). Dans cette courbe, les sauts positifs ne sont possibles que pour des échelons positifs et les sauts négatifs que pour des échelons négatifs. Les échelons ont été choisis maximums, c'est-à-dire l'échelon du point initial considéré sur l'abscisse jusqu'à 50A pour le cas positif, et l'échelon du point considéré sur l'abscisse jusqu'à 0A pour le cas négatif. Cette courbe est valable uniquement pour ces cas extrêmes (allant de $I_{Initial}$ à 0A ou 50A) à partir d'un régime permanent.

On observe alors que le pire ΔI_{FC} que la PAC peut subir lors d'un échelon croissant n'est pas pour un échelon $0 \rightarrow 50A$ à partir du régime permanent, mais pour un échelon $9,2A \rightarrow 50A$. Pour les échelons négatifs, le pire cas est bien celui $50A \rightarrow 0$ étant donné qu'il possède à la fois la plus grande variation de tension imposée et l'impédance de la PAC la plus faible.

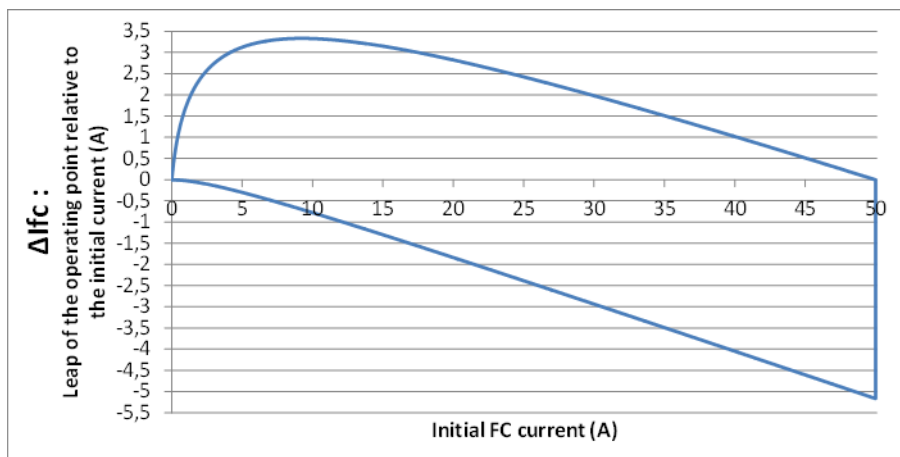


Figure III.14 : Quantification du saut du point de fonctionnement de la PAC en fonction du point de courant initial.

Comparons avec les sauts mesurés en **Figure III.10**. On relève que, d'après cette courbe estimative, si l'on procède à un échelon $0 \rightarrow 50A$ lorsque le courant initial de la PAC est complètement nul, celle-ci doit subir un saut minime (calculé à 9mA du fait de la résistance continue équivalente de la PAC très élevée à courant nul) ; or, on a mesuré un saut à 1,5A. D'après la courbe, ceci signifie que, pour témoigner d'un saut de cette amplitude, la PAC

n'était pas complètement à zéro de courant, mais à 0,79A. Cela semble correspondre : en effet, durant les 50 secondes qui ont précédé l'échelon, la PAC n'a pas eu le temps de charger le SC à sa tension à vide et donc de se placer à son point à zéro de courant. De plus, notons que pour parvenir à formuler de manière simple la quantification de ce saut, nous avons dû négliger la décharge du SC durant le transitoire de double couche ; l'erreur commise par cette simplification est faible si la valeur du condensateur de double couche de la PAC est très inférieure à celle du SC.

On relève également que le saut de -5,17A observé est bien visible sur cette courbe pour l'échelon 50A \rightarrow 0A.

3.1.3.3 Régime transitoire au moment de l'échelon lié au condensateur de double couche

Dans cette section, nous nous intéressons aux phénomènes illustrés en introduction comme des « pics » de courants rapides transitant par la PAC.

Pour les observer de manière détaillée, il est nécessaire d'observer l'instant $t=0$ des deux échelons (montant et descendant) avec un pas d'acquisition très fin ($10\mu\text{s}$). Les mesures sont illustrées en **Figure III.15**.

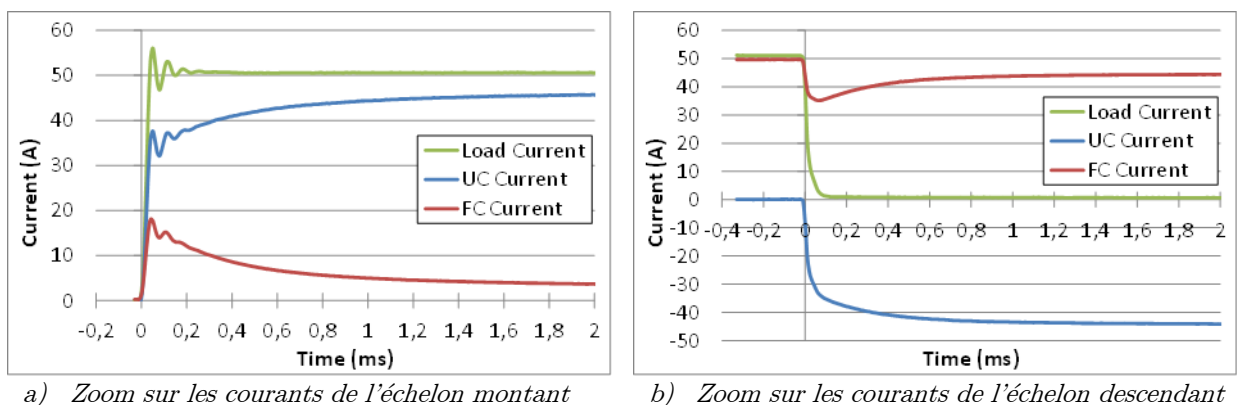


Figure III.15 : Répartition des courants lors d'un créneau 0 \rightarrow 50A et 50A \rightarrow 0 avec un pas d'acquisition rapide

Dans le cas de l'échelon montant (**Figure III.15.a**), on observe un dépassement de la référence du courant de charge et des oscillations liées à l'inductance du circuit total. En revanche, le temps de montée est très court (environ $30\mu\text{s}$), ce qui en fait un échelon acceptable. La part prise en charge immédiatement par la PAC est de 32,1% contre 67,9% pour le SC. Ensuite le courant de PAC redescend jusqu'au point de départ du saut du point de fonctionnement (1,50 A soit 2,9%).

Dans le cas de l'échelon descendant (**Figure III.15.b**), on observe d'abord que la charge peine à descendre à zéro et que le temps de descente est relativement long (environ $100\mu\text{s}$). La part prise en charge immédiatement par la PAC est de 31,3% contre 68,7% pour le SC. Ensuite le courant de PAC remonte jusqu'au point de départ du saut du point de fonctionnement (50,9 A - 5,17 A = 45,73 A), point que l'on retrouve sur la courbe théorique. Le rapport instantané du partage des courants est quasiment identique au cas de l'échelon montant.

On constate seulement que l'amplitude relative de ces pics ne semble pas dépendre du courant en régime continu de la PAC. Cela amène différentes questions : d'où proviennent ces pics ? Sont-ils néfastes pour la PAC ? Peut-on prédire leurs valeurs ? A ce stade, il est difficile de fournir des réponses précises. Une étude plus poussée de ces courants mettant en cause le condensateur de double couche de la PAC sera réalisée par simulation dans le chapitre IV.

3.1.3.4 Illustration des deux phénomènes sur des créneaux rapides

Un essai permettant de mettre en évidence les deux phénomènes illustrés précédemment est l'application de créneaux de courant haute fréquence. Lors de ces créneaux, l'état de charge de la capacité interne du SC ne varie pas même si la tension aux bornes du SC varie à cause de la chute de tension dans la résistance interne. A l'instant de l'échelon on peut observer des pics tels que ceux décrits dans la partie 3.1.3.3. Puis un régime s'installe autour du courant moyen (25 A) avec un saut du point de fonctionnement autour de ce point (cf. section 3.1.3.2).

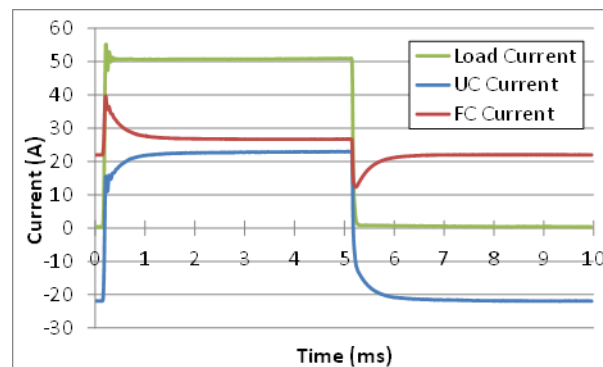


Figure III.16 : Créneaux de courant 0.50A à 100Hz appliqués par la charge sur l'ensemble hybridé

Sur la **Figure III.16**, on observe des pics de 32,4% pour la PAC à l'échelon montant et de 30,0% pour l'échelon descendant. Ces valeurs sont très proches des 32,1% et 31,3% respectifs mesurées dans la partie 3.1.3.3. Ce qui tend à confirmer le fait que l'amplitude relative de ces pics soit indépendante du courant moyen de la PAC.

On appellera régime pseudo permanent le régime visible à courant établi car le régime permanent réel est à $I_{SC}=0$. Durant cette phase, on peut observer une variation de courant de +2,38 A par rapport au courant moyen (qui est de 24,37 A) pour le cas de l'échelon montant et une variation de -2,39 A pour l'échelon descendant.

Revenons sur la courbe d'évolution du point de fonctionnement de la **Figure III.14**. Cette courbe suppose un point initial de la PAC en régime continu, puisqu'elle est extraite de l'impédance de la PAC relative à la courbe de polarisation.

Dans ce cas, la fréquence est suffisamment haute pour que l'impédance de la PAC ne varie que très peu. Le point de fonctionnement de la PAC peut être considéré comme son point moyen (24,37A). Le saut du point de fonctionnement évoluerait entre celui de l'échelon montant (+2,42 A) et celui de l'échelon descendant (-2,38 A). On retombe sur des valeurs proches de celles mesurées (+2,38A et -2,39A)

En résumé, la PAC présente une variation maximale de courant de 27,4 A dans cet essai (la différence entre la valeur max du pic positif et la valeur min du pic négatif). La variation de son courant en régime pseudo permanent de 4,76 A représente 17,4% des 27,4A de variation maximale vue par la PAC, mais inférieure à 10% de la variation du courant de charge.

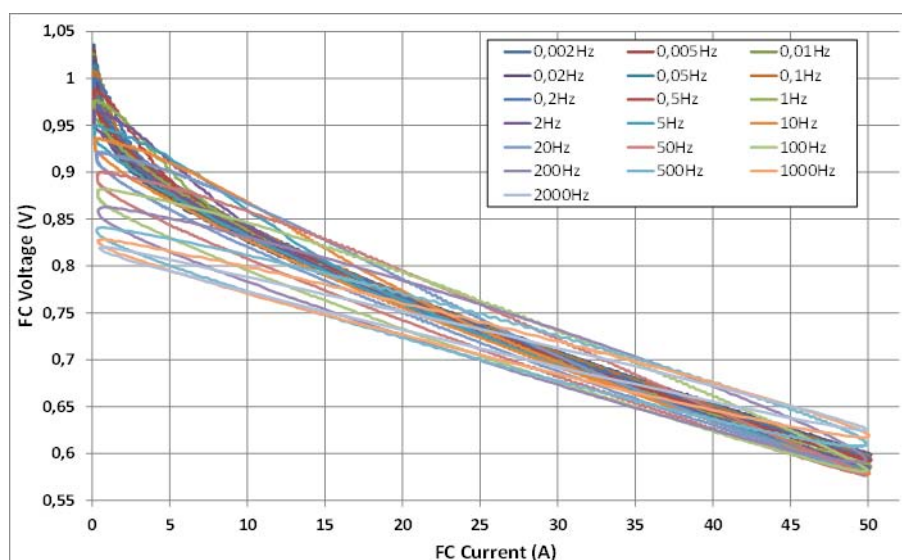
A priori, seule la variation en régime pseudo permanent (4,76A) serait vue par la réaction à proprement parler et donc entraînerait des à-coups de consommation en gaz et des variations de pression qui en découlent, le reste étant filtré par le condensateur de double couche (cf. chapitre IV). La membrane, quant à elle, voit toutes les variations du courant de PAC.

3.1.4 Comportement de l'association hybride 1PAC-1SC face à des balayages sinusoïdaux en courant de fortes amplitudes

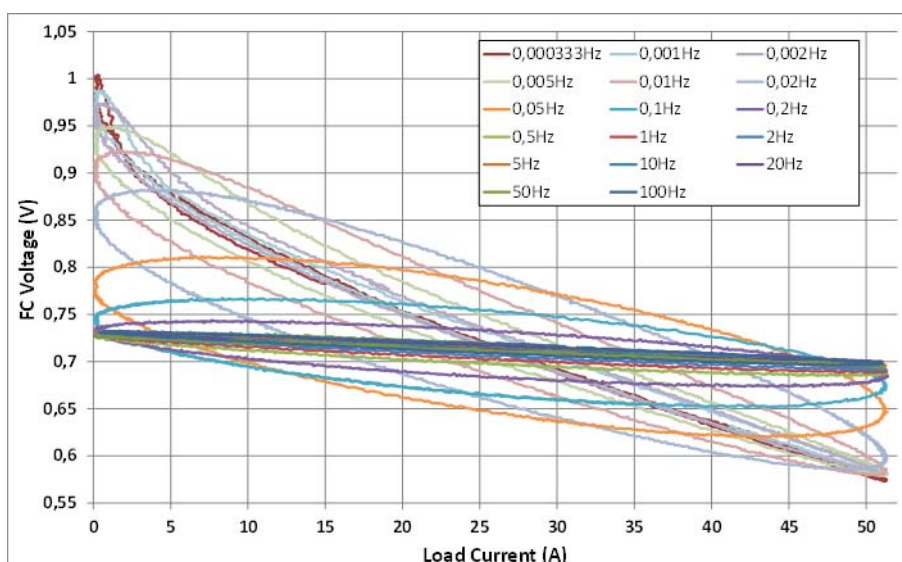
Un essai intéressant consiste à effectuer des balayages sinusoïdaux sur l'ensemble hybridé et observer la manière dont les courants se séparent suivant la fréquence du sinus. Dans cette partie seront présentés des essais ayant pour consigne de charge : des sinus de valeur min 0 A et de valeur max 50 A (Sinus 25 Adc — 25 Aac) à différentes fréquences (de 333 μ Hz à 2 kHz). Pour avoir une référence, des essais similaires ont été réalisés sur la monocellule seule. L'analyse du comportement de l'ensemble hybridé face à ces excitations sera observé suivant deux grandeurs : l'impact sur la tension aux bornes de la monocellule PAC et l'impact sur le courant délivré par la PAC dans l'ensemble hybridé.

3.1.4.1 Impact sur la tension aux bornes de la monocellule PAC

La *Figure III.17* illustre l'évolution de la tension PAC en fonction du courant dans la charge. Dans le premier cas (non hybridé), la totalité du courant de charge passe par la PAC alors que dans le second cas (hybridé), une partie de ce courant de charge est filtré par le SC.



a) Tension PAC en fonction du courant pour une consigne Sinus 0..50A à différentes fréquences : Cas d'une PAC seule (non hybridée)



b) Tension PAC en fonction du courant de charge pour une consigne Sinus 0.50A à différentes fréquences : Cas d'une PAC hybridée

Figure III.17 : Evolution de la tension PAC en fonction du courant pour des profils sinus 0.50A à différentes fréquences appliqués à la PAC non hybridée (a) puis hybridée (b).

A première vue, dès que l'on atteint une fréquence supérieure à 0,2 Hz, la PAC hybridée se comporte comme une source de tension presque parfaite. En effet, quelle que soit la valeur instantanée du courant fourni par l'ensemble, sa tension de sortie ne varie presque plus (de 30 à 40mV suivant les fréquences). La variation est linéaire (l'hystérésis disparaît). A l'échelle de ces fréquences, on peut approximer l'ensemble hybridé par une source de tension de 0,73V en série avec une résistance de 0,7m Ω . En ce qui concerne les moyennes fréquences (2mHz à 100mHz), l'hystérésis sur la tension devient relativement importante. A très basse fréquence (il faut descendre jusqu'au 1mHz et même en dessous), on retrouve la courbe de polarisation classique de la PAC.

En revanche pour le cas de la PAC seule (**Figure III.17.a**), lorsque la fréquence augmente, l'hystérésis sur la tension est toujours présente. La charge et l'enregistreur utilisés ne permettent pas de monter plus haut en fréquence sur de telles amplitudes AC (50A crête à crête), avec des formes d'onde propres.

La **Figure III.18** résume le gain que l'on peut avoir par l'hybridation sur la tension de la PAC. A partir de ces deux courbes, deux intérêts apparaissent concernant l'évolution de la tension dans le cas hybridé.

Le premier est que l'ondulation sur la tension est plus faible pour une large gamme de fréquence. Ceci devrait avoir un effet bénéfique sur la charge : il est en général plus facile d'exploiter une source si sa tension varie peu.

Le second est que, pour de tels profils (sinus 0.50A), la tension de la PAC hybridée dépasse rarement le potentiel de 0,8V (ou 0,85V) : il faut atteindre une fréquence inférieure à 50mHz pour dépasser 0,8V. La valeur de cette fréquence dépend d'ailleurs de la valeur de la capacité. On peut espérer une corrosion du carbone plus faible (ce seuil étant souvent considéré comme la limite à partir de laquelle cette corrosion devient importante). Cet aspect pourrait prévenir dans une certaine mesure les dégradations du carbone de la PAC pour un profil de mission

ayant des instants répétés à bas courant (ou courant nul). En effet, dans le cas hybridé, même si l'ensemble ne fournit pas de courant à la charge, la PAC recharge durant quelques instants le SC, ce qui évite d'atteindre l'OCV trop rapidement.

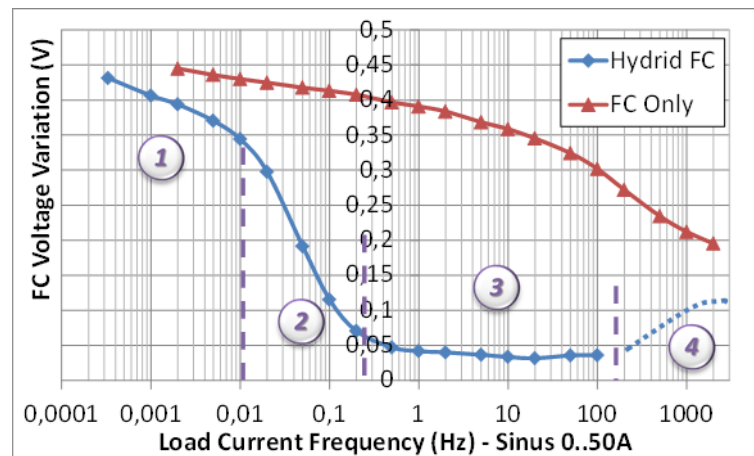


Figure III.18 : Variation de la tension PAC en fonction de la fréquence pour des profils sinus 0.50A — comparaison du cas hybridé et du cas non hybridé

Les quatre zones repérées sur la **Figure III.18** seront détaillées dans la section suivante puisque les impacts sont très liés. En effet une ondulation du courant fourni par la PAC entraîne une ondulation de tension à ses bornes et vice versa. La section en pointillée est une projection des mesures qui n'ont pas pu être réalisées ; elle sera détaillée dans la section suivante et validée à la fin de ce chapitre.

3.1.4.2 Impact sur le courant de la monocellule PAC

De même que pour la **Figure III.18**, on peut observer la répartition des courants en fonction de la fréquence. Il est inutile de tracer cette courbe pour le cas d'une PAC seule puisque la PAC fournit quoi qu'il arrive la totalité du courant de charge. Sur la **Figure III.19** est représentée cette répartition qui met en évidence les trois zones décrites précédemment :

- Zone 1 - à basse fréquence (freq. < 0,01 Hz) : la PAC fournit la totalité du courant de charge. Si le profil de charge est lent, le choix d'une hybridation directe avec un SC est naturellement à remettre en question pour ce type d'utilisation.
- Zone 2 - à moyenne fréquence (0,01 Hz < freq. < 0,2 Hz) : zone intermédiaire, l'utilisation énergétique du SC est maximale dans cette zone pour ce type de profil. En effet si le profil de charge est trop rapide sa tension ne varie que très peu et par conséquent son état énergétique aussi. Si le profil est trop lent, toutes les variations sont prises en charge directement par la PAC, la puissance échangée par le SC est alors très faible. C'est dans cette zone que l'on observe les hystérésis dans le plan V(I) de la PAC de la **Figure III.17. b)**, témoins d'une « bonne » utilisation énergétique du SC.
- Zone 3 - à haute fréquence (freq. > 0,2 Hz) : cas idéal pour la PAC ; à partir de cette zone sa part de prise en charge du courant devient constante et de l'ordre de 10% pour ce montage. En revanche, pour une utilisation dans cette zone uniquement, on

peut se poser la question de réduire la taille du stockage de manière à faire correspondre la zone d'utilisation avec la limite de la zone 2.

D'après le paragraphe 3.1.3.3, il devrait apparaître une quatrième zone située au niveau des hautes fréquences (tracée en pointillés). En effet, d'après la **Figure III.15**, la répartition des courants est plus importante à l'échelle de temps des pics. La constante de temps de ces répartitions semble être de l'ordre de 0,3 ms à 1 ms, ce qui devrait situer cette quatrième zone aux environs de 1kHz et au-delà. Compte tenu des difficultés à monter haut en fréquence tout en conservant un signal de forme sinus sur la charge, ces mesures n'ont pas été réalisées sur ce montage.

De plus, nous n'allons pas cacher que ces phénomènes n'ont été identifiés qu'après cette campagne d'essais. En effet, pour les deux dernières décades (côté HF) la part de prise en charge du courant par la PAC semblait en plus évoluer : nous n'avons alors pas cherché à aller plus loin en fréquence.

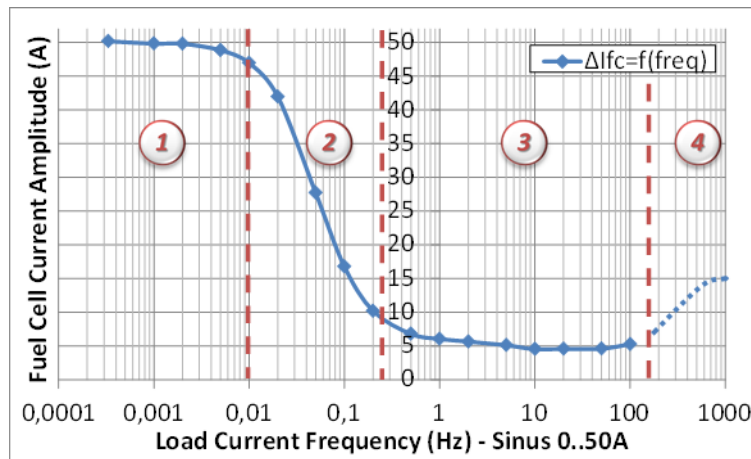


Figure III.19 : Amplitude du courant pris en charge par la PAC lors de l'application de sinus 0..50A à l'ensemble hybridé pour différentes fréquences

3.1.5 Plan de Ragone ou diagramme Energie-Puissance

On souhaite pouvoir déterminer la forme complète des courants de manière analytique. Il s'agit alors de résoudre les équations suivantes :

$$I_{LOAD}(t) = I_{FC}(t) + I_{UC}(t) \quad : \quad \text{Equation (III.9)}$$

avec

$$I_{UC}(t) = C_{UC} \frac{dV_{UC \text{ int}}(t)}{dt} \quad : \quad \text{Equation (III.10)}$$

$V_{UC \text{ int}}$ étant la tension aux bornes de la capacité interne du SC (soit la tension aux bornes déduire de sa chute ohmique) qui vaut donc :

$$V_{UC \text{ int}}(t) = V_{FC}(t) + R_{UC} \cdot I_{UC}(t) \quad : \quad \text{Equation (III.11)}$$

Les courants sont liés par :

$$I_{LOAD} = I_{FC}(t) + C_{UC} \frac{dV_{FC}(t)}{dt} - C_{UC} \cdot R_{UC} \cdot \frac{dI_{FC}(t)}{dt} \quad : \quad \text{Equation (III.12)}$$

Soit l'équation différentielle relative à I_{FC} , en considérant l'**Equation (III.8)**, suivante :

$$I_{LOAD} = I_{FC}(t) + C_{UC} \cdot \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \frac{1}{I_{FC}(t) + I_n} \cdot \frac{d(I_{FC}(t))}{dt} - C_{UC} \cdot (R_{Elec} + R_{Diff} + R_{UC}) \cdot \frac{dI_{FC}(t)}{dt} : \quad \text{Equation (III.13)}$$

La solution analytique de cette équation différentielle n'est pas évidente compte-tenu des non linéarités. La simulation du système au chapitre IV permettra d'en donner quelques résultats. Ainsi dans cette section, nous suggérons une méthode graphique, à partir du plan de Ragone du SC dans l'ensemble hybridé, pour obtenir une approximation de l'évolution temporelle des courants pour l'ensemble soumis à un échelon.

Le plan de Ragone [CHR-00] est un outil de représentation énergétique exprimant l'énergie en fonction de la puissance. Ce diagramme auquel on peut ajouter une notion de masse (densité massique d'énergie - densité massique de puissance) est très souvent utilisé pour comparer les sources embarquées. En effet, il permet de mettre sur le même plan de comparaison les sources d'énergie associées à leurs réservoirs (moteur à combustion interne ou PAC par exemple) et les sources de puissances (batteries, supercondensateurs, volants d'inertie, etc.).

En ce qui concerne les moyens de stockage, on peut délimiter un plan de Ragone limite par l'énergie maximale emmagasinable en fonction de la puissance maximale qu'ils peuvent stocker/restituer. Côté consommation, on peut également représenter dans le plan de Ragone un profil de charge à énergie de départ donnée. L'utilisation ce diagramme comme outil de dimensionnement dans l'hybridation consiste à vérifier que le plan de Ragone du consommateur (profil de mission) est compatible avec le plan limite de Ragone du producteur (source principale + stockage) : c'est la méthode utilisée dans [LAN-06].

De manière générale, l'organe hybridé (source d'énergie) va fournir la valeur moyenne de la puissance exigée (ce qui représente toute l'énergie requise par le profil de mission intégrant les pertes) tandis que l'organe de stockage (source de puissance) va chercher à fournir la différence (c'est-à-dire des pics de puissance à valeur moyenne et par conséquent à énergie moyenne nulle).

3.1.5.1 Plan limite de Ragone d'un SC

Une étude de 2006 [LAN-06] réalisée au laboratoire a déjà appuyé un dimensionnement d'hybridation avec des supercondensateurs sur ce type de diagramme. La partie théorique sur le plan limite de Ragone présentée dans cette section sera fortement inspirée de ces travaux.

Si l'on considère un modèle à simple condensateur (cas idéal) en adoptant une convention générateur pour le composant, alors le plan de Ragone est limité par deux grandeurs :

- La tension maximale admissible par le condensateur (**Equation (III.14)**) qui définit l'énergie maximale emmagasinable par le composant. Au-delà de cette limite qui est donnée par le constructeur (notée ici $W_{UC \max}$), on risque l'électrolyse de l'électrolyte.

$$W_{UC \max | (V_{\max})} = \frac{1}{2} \cdot C_{UC} \cdot V_{UC \max}^2 : \quad \text{Equation (III.14)}$$

- Le courant maximum admissible par le composant (**Equation (III.15)**) définit la puissance maximale en fonction du niveau énergétique qui peut transiter par le composant (et inversement).

$$W_{UC \max(I_{\max})} = \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{C_{UC}}{I_{UC \max}^2} \right) \cdot P_{UC}^2 \quad : \quad \text{Equation (III.15)}$$

De manière générale, certains constructeurs préconisent un courant continu maximum mais aussi un courant de pic maximum. La principale raison de ces limitations semble thermique. En effet, compte tenu des pertes dans le composant et dans les connexions, l'échauffement se propage dans l'électrolyte et il y a risque d'ébullition au-delà d'un certain seuil. La limitation en courant est donc fortement dépendante de l'environnement d'utilisation du SC : taille des conducteurs limitante, température ambiante, ventilation naturelle ou forcée, etc. Pour notre cas d'étude, les températures des PAC sont réglées à 70°C et les SC sont placés relativement proches des PAC (suivant les essais). L'impédance entre les deux est minimisée, or une bonne conduction électrique implique une bonne conduction thermique (cuivre de forte section et faible longueur). Ainsi la température du SC sera élevée dans certains essais. Nous allons choisir le plus faible courant maximum annoncé par le constructeur (courant continu maximum pour un échauffement inférieur à 15°C) comme courant maximum (noté $I_{UC \max}$) pour cette étude énergétique.

Maintenant, considérons un modèle de supercondensateur avec une résistance série R_{UC} tel que celui illustré sur la **Figure III.20**. Les équations énergétiques sont alors modifiées. En effet l'énergie contenue dans le SC n'est plus définie par la tension vue à ses bornes mais par celle aux bornes de son condensateur interne. De plus une partie de la puissance fournie/accumulée par le SC est perdue dans la résistance interne.

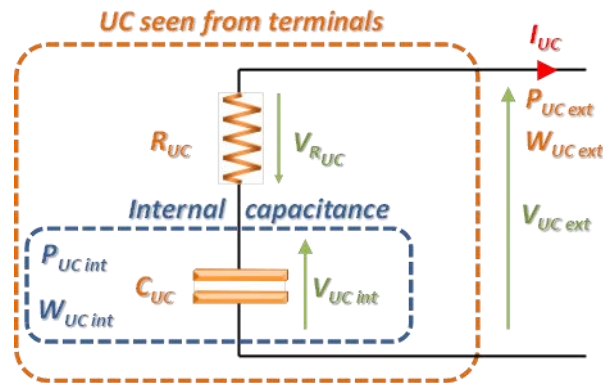


Figure III.20 : Nominations des grandeurs électriques et énergétiques associées à un modèle équivalent RC d'un SC

Le plan de Ragone représente l'énergie effectivement stockée dans le composant ($W_{UC \text{ int}}$) en fonction de la puissance disponible aux bornes de l'organe ($P_{UC \text{ ext}}$). L'énergie stockée étant définie par l'**Equation (III.16)**, avec la tension aux bornes de son condensateur interne régie par l'**Equation (III.17)** et la puissance aux bornes du composant par l'**Equation (III.18)**.

$$W_{UC} = W_{UC \text{ int}} = \frac{1}{2} \cdot C_{UC} \cdot V_{UC \text{ int}}^2 \quad : \quad \text{Equation (III.16)}$$

$$V_{UC \text{ int}} = V_{UC \text{ ext}} + R_{UC} \cdot I_{UC} \quad : \quad \text{Equation (III.17)}$$

$$P_{UC} = P_{UC \text{ ext}} = V_{UC \text{ ext}} \cdot I_{UC} \quad : \quad \text{Equation (III.18)}$$

Ainsi, à partir de ces trois dernières équations, il est possible de déterminer la relation entre l'énergie interne et la puissance aux bornes du composant (à courant donné). Cette dernière est donnée par l'**Equation (III.19)**. Pour tracer le plan limite de Ragone du SC, nous choisirons comme courant donné I_{UC} le courant max (**Equation (III.20)**).

$$W_{UC} = \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{C_{UC}}{I_{UC}^2} \right) \cdot P_{UC}^2 + (R_{UC} \cdot C_{UC}) \cdot P_{UC} + \left(\frac{1}{2} \cdot R_{UC}^2 \cdot C_{UC} \cdot I_{UC}^2 \right) \quad : \quad \text{Equation (III.19)}$$

$$W_{UC \max(I_{\max})} = \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{C_{UC}}{I_{UC \max}^2} \right) \cdot P_{UC}^2 + (R_{UC} \cdot C_{UC}) \cdot P_{UC} + \left(\frac{1}{2} \cdot R_{UC}^2 \cdot C_{UC} \cdot I_{UC \max}^2 \right) \quad : \quad \text{Equation (III.20)}$$

On doit considérer la tension maximale annoncée par le constructeur comme la tension maximale admissible aux bornes du module $V_{UC \text{ ext}}$ (étant donné que la tension du condensateur n'est pas mesurable). Comme pour la relation précédente, il est possible de déterminer l'énergie en fonction de la puissance à tension donnée, la relation est exprimée dans l'**Equation (III.21)**.

$$W_{UC} = \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{R_{UC}^2 \cdot C_{UC}}{V_{UC \text{ ext}}^2} \right) \cdot P_{UC}^2 + (R_{UC} \cdot C_{UC}) \cdot P_{UC} + \left(\frac{1}{2} \cdot C_{UC} \cdot V_{UC \text{ ext}}^2 \right) \quad : \quad \text{Equation (III.21)}$$

Pour le cas de la recharge ($I_{UC} < 0$ en convention générateur), en considérant la chute de tension dans la résistance, on ne peut pas atteindre le niveau d'énergie maximum au courant maximum. En effet, la limitation en tension s'applique aux bornes de l'élément et non aux bornes du condensateur interne. Alors, le diagramme de Ragone sera limité par l'expression de l'**Equation (III.22)**.

$$W_{UC \max(V_{\max}, P < 0)} = \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{R_{UC}^2 \cdot C_{UC}}{V_{UC \max}^2} \right) \cdot P_{UC}^2 + (R_{UC} \cdot C_{UC}) \cdot P_{UC} + \left(\frac{1}{2} \cdot C_{UC} \cdot V_{UC \max}^2 \right) \quad : \quad \text{Equation (III.22)}$$

Cependant pour le cas de la décharge ($I_{UC} > 0$), à tension aux bornes du composant fixée à la valeur maximale, la formule précédente autorise d'avoir une tension aux bornes de la capacité interne supérieure à la tension max. Ceci est permis dans la formule compte tenu de la chute de tension dans la résistance interne positive dans les conventions utilisées. En revanche, ce niveau d'énergie ne peut pas être atteint par la recharge et la trajectoire de la décharge ne peut pas aller vers des niveaux d'énergies croissants. Dans ces cas ($I_{UC} > 0$), le plan limite de Ragone sera défini par l'**Equation (III.23)**.

$$W_{UC \max(V_{\max}, P > 0)} = \frac{1}{2} \cdot C_{UC} \cdot V_{UC \max}^2 \quad : \quad \text{Equation (III.23)}$$

Une représentation du plan limite de Ragone d'un SC à courant donné est donnée en **Figure III.21**, la résistance du SC ayant été exagérée pour mettre en évidence son effet sur le diagramme.

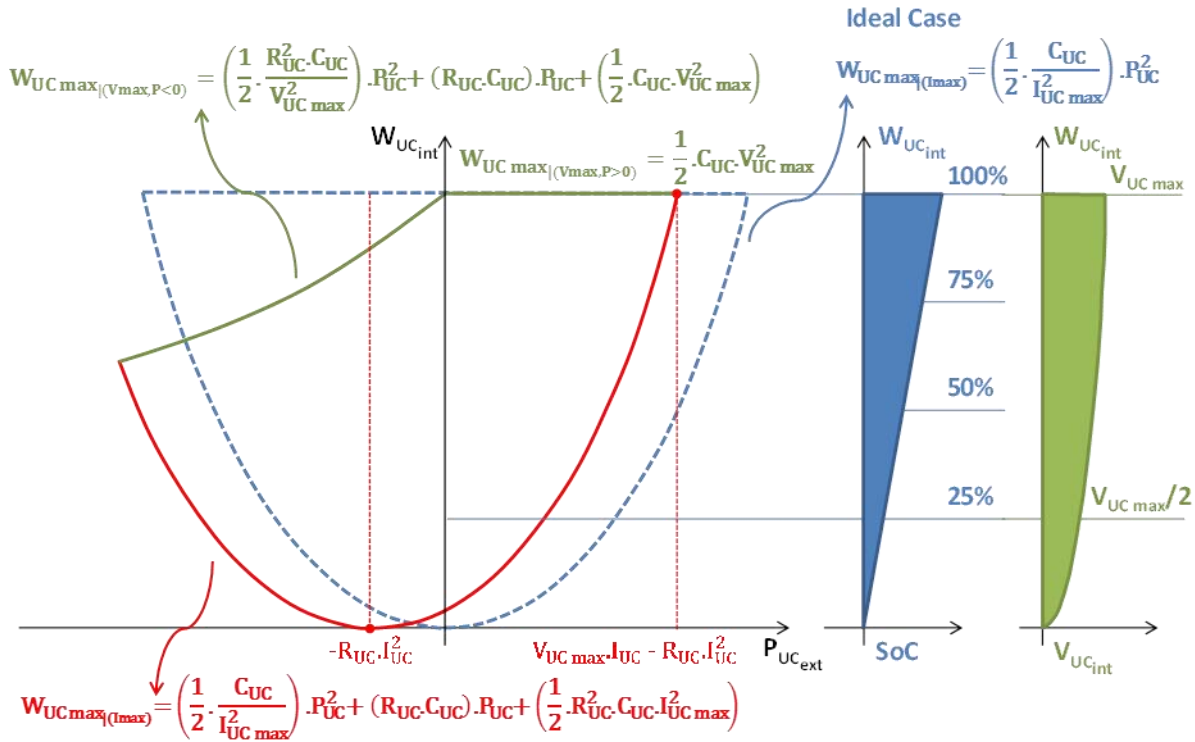


Figure III.21 : Diagramme « énergie stockée » - « puissance fournie » du supercondensateur, et visualisation de l'état de charge et de la tension.[LAN-06]

3.1.5.2 Application au cas de l'hybridation directe

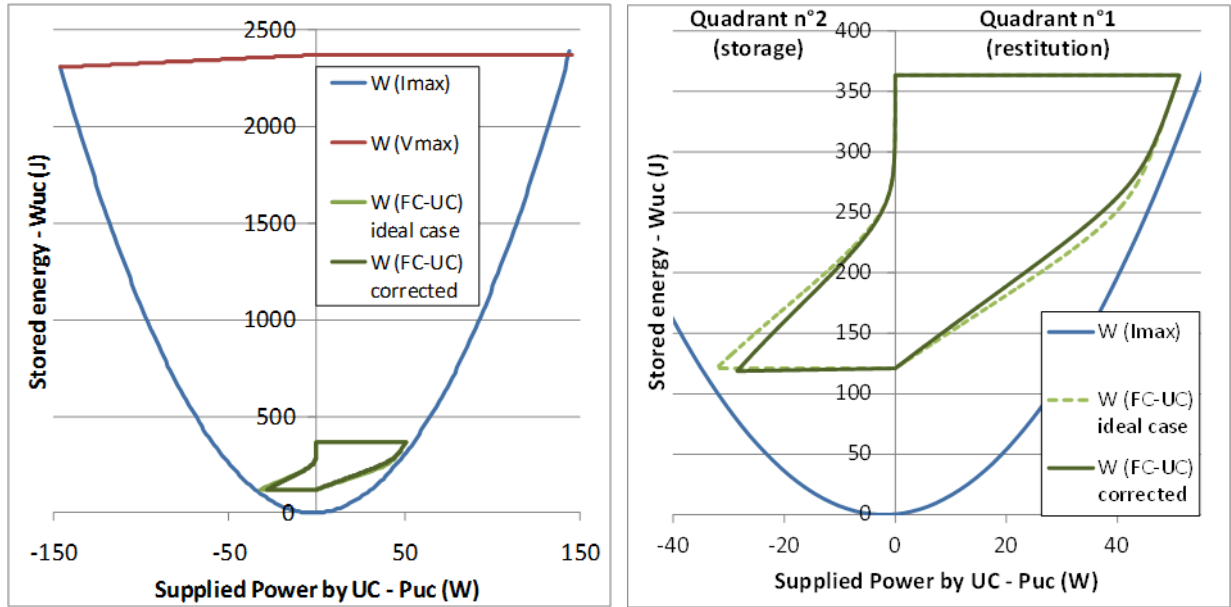
Lors d'une hybridation directe, le SC ne va pas être libre de parcourir la totalité de son espace limite dans le plan de Ragone. La tension maximale (et donc l'énergie maximale) est fixée par la PAC. En ce qui concerne l'énergie minimale, en régime permanent (c'est-à-dire à puissance fournie nulle pour le SC), l'énergie dans le SC correspond à une certaine tension dans la PAC. De manière générale (pour des questions de rendements), on veille à ne pas descendre trop bas en tension sur la PAC.

Dans notre cas, nous limitons le courant PAC à 50A (2A/cm²), ce qui correspond à une tension entre 600 mV et 630 mV. Nous avons choisi dans un premier temps de limiter notre étude à 50 A puisque nous cherchons à atteindre le régime permanent.

Le courant $I_{UC\ max}$ d'après les données constructeur est de 54 A. Sur la **Figure III.22.a)** est représentée la zone limite dans le plan de Ragone de notre SC décrite dans la partie 3.1.5.1 (limite bleue pour le courant maximal et rouge pour la tension maximale).

A l'intérieur de cette limite est tracée en vert la zone d'utilisation pour le cas d'une hybridation directe PAC-SC. Cette zone est tracée pour le pire cas, c'est-à-dire du niveau d'énergie maximal au niveau minimal à courant nominal (50A). En utilisation classique, la trajectoire ne pourra pas sortir de cette zone. En effet, l'énergie maximale emmagasinable dans le SC est liée à la tension à vide de la PAC et l'énergie minimale à la tension correspondant au courant nominal de la PAC (il n'y a pas de dépassement). Les bornes d'utilisation en puissance sont définies par le courant nominal de la PAC pour ce cas d'étude.

On peut noter que, pour cette architecture (une cellule PAC associée avec un SC), la zone d'exploitation est faible au regard de la limite globale du SC. Le cas intitulé « corrected case » correspond au cas où le saut du point de fonctionnement précédemment décrit est pris en compte. En effet, à l'instant de l'échelon, si la PAC témoigne d'un saut de point de fonctionnement, alors le SC ne prendra pas en charge la totalité de la variation sur cet instant.



a) Zone d'exploitation du plan énergie — puissance d'un SC au sein d'une hybridation directe
 b) Zoom sur le plan limite de Ragone du SC dans l'association directe avec une PAC prenant en compte le saut du point de fonctionnement.

Figure III.22 : Limite globale et dans le cas hybridé du plan « énergie stockée » — « puissance fournie » du SC

Sur la **Figure III.22.b)** est tracé un zoom sur la zone d'exploitation du SC dans le plan de Ragone pour une hybridation directe PAC-SC. Le cas idéal correspond à un partage des courants sans prise en compte du saut du point de fonctionnement mais en considérant les pertes résistives du SC. Dans ce cas, le SC prendrait en charge la totalité de la variation à l'instant d'un échelon. L'influence du saut du point de fonctionnement est la plus visible sur l'échelon négatif (50A → 0A), où l'on voit un décalage important. Pour l'échelon négatif, le SC ne prend en charge que 89,8% à l'instant t=0 contre 100% dans le cas idéal.

Notons que le cas présenté ici concerne celui d'échelons d'un point de départ donné mais allant soit jusqu'à 50A, soit jusqu'à 0A suivant le sens de la variation.

3.1.5.3 Reconstitution de l'évolution temporelle de la tension aux bornes de la PAC hybridée

La particularité du diagramme de Ragone est qu'il représente l'énergie en fonction de la puissance. Or il existe un lien fort entre les deux (**Equation (III.24)**) :

$$\langle P_{UC} \rangle = \frac{\Delta W_{UC}}{\Delta t} \quad ; \quad \text{Equation (III.24)}$$

Si l'on connaît la trajectoire du SC dans le plan de Ragone d'un point A (P_A, W_A) à un point B (P_B, W_B), on peut alors déduire le temps de parcours pour aller de A à B. Si l'on discrétise la trajectoire en segments [AB], le temps de parcours s'exprime par l'*Equation (III.25)* :

$$t_{A \rightarrow B} = \frac{W_A - W_B}{\frac{P_A + P_B}{2}} \quad : \quad \text{Equation (III.25)}$$

Ce qui permet de mettre en évidence quelques propriétés du diagramme de Ragone appliqué au cas d'un SC en convention générateur. A savoir :

- un déplacement horizontal (iso-énergétique) correspond à un temps nul,
- de manière duale, un déplacement vertical (iso-puissance) correspond à un temps infini (ceci n'est possible ici qu'à puissance nulle),
- les déplacements montants dans le quadrant n°1 [$P > 0 ; W > 0$] (soit $W(t) \nearrow$ et $P > 0$) ne peuvent exister puisqu'ils correspondraient à des temps de parcours négatifs.
- les déplacements descendants dans le quadrant n°2 [$P < 0, W > 0$] (soit $W(t) \searrow$ et $P < 0$) sont proscrits également (temps de parcours négatifs).

On peut donc observer une trajectoire quasi-verticale dans la *Figure III.22.b*) au niveau du quadrant 2 et des énergies hautes, ce qui représenterait environ 6100 secondes (1heure 40 minutes) pour aller de 1,040V à 1,050V sur le SC. Ceci s'explique également par le fait que dans cette zone le SC doit augmenter son niveau énergétique de manière relativement importante alors que la PAC ne peut fournir qu'un courant très faible (coude d'activation dans la courbe de polarisation de la PAC). C'est pourquoi, dans les essais d'échelon précédents (à 10mHz), le niveau énergétique du SC correspondant à l'OCV de la PAC n'est jamais atteint. Du coup, le saut du point de fonctionnement théorique à 0 A n'est jamais observé dans nos essais.

A partir de cette trajectoire dans le plan de Ragone et en discrétisant de manière suffisamment fine, il est possible de déduire le temps de parcours entre chaque point et donc de reconstituer le courant du SC en fonction du temps. Ainsi, il est possible d'obtenir une estimation du courant à fournir par la PAC en fonction du temps sans passer par une simulation.

Cette estimation est donnée en *Figure III.23* pour les échelons montants et descendants. Cependant on remarque une erreur notable au niveau du coude pour les deux cas. A ce jour, la cause n'en est pas clairement identifiée. Plusieurs phénomènes peuvent être mis en cause tels que l'état de santé de la PAC qui n'était pas tout à fait similaire lors des échelons et lors de la caractérisation. C'est de cette caractérisation quasi-statique que découle la trajectoire limite du SC dans le plan de Ragone. Une autre explication pourrait mettre en cause le modèle de SC utilisé, en effet celui-ci est des plus simples, en particulier les valeurs de paramètres R_{UC} et C_{UC} qui ont été choisies à partir des données constructeur (une correction a été appliquée sur la résistance pour inclure le câblage dedans). Nous n'avons cependant pas souhaité aller vers un modèle trop complexe pour le raisonnement sur les interactions entre les deux composants, au regard de la complexité globale de la problématique.

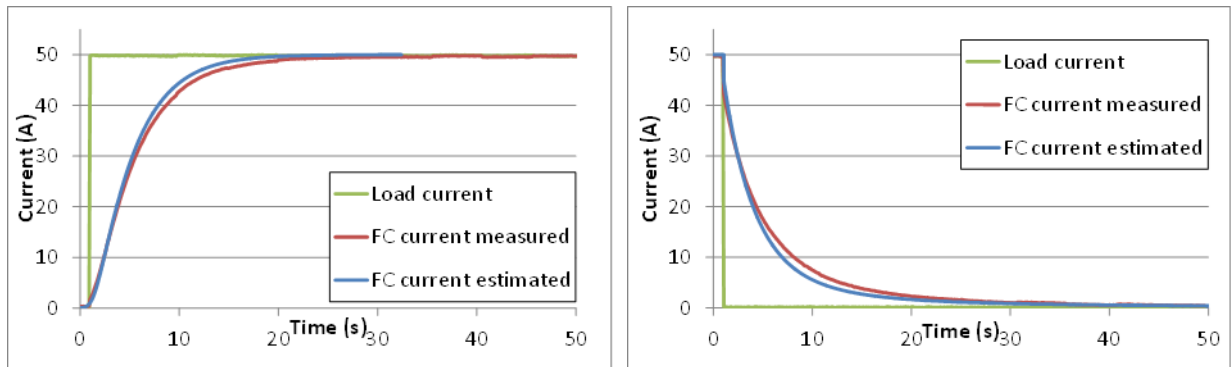
a) Echelon montant ($0A \rightarrow 50A$)b) Echelon descendant ($50A \rightarrow 0A$)

Figure III.23 : Estimation du courant de PAC en fonction du temps à partir de la trajectoire du SC dans le plan de Ragone

Malgré tout, dans ces conditions, cette méthode permet de donner des formes de courants et tensions en fonction du temps pour la PAC et pour le SC relativement proches de celles mesurées. L'avantage de la méthode par plan de Ragone est qu'elle permet de donner les caractéristiques d'une hybridation directe (telles que la part de l'échelon pris en charge par la PAC, dI/dt max, etc.) sans avoir recours à la simulation. Ainsi dans le cadre d'un dimensionnement, cette méthode pourrait être éventuellement adaptée à l'optimiseur et permettre de réduire considérablement les temps de calculs qui sont habituellement en grande partie des temps de simulation. On pourrait envisager de pouvoir définir ainsi le meilleur couple PAC-SC en fonction des critères qui ont été imposés.

3.2 Etude du comportement d'une association hybride avec deux cellules PAC et deux SC

Cette architecture est celle présentée en *Figure III.2.b*). Elle a pour but principal l'observation du point milieu ainsi qu'une première version de mise en parallèle fluïdique. Nous souhaitons par cette architecture nous rapprocher progressivement d'un stack à l'aide de monocellules. Rappelons que dans un stack, les cellules sont en parallèle fluïdiquement et en série électriquement.

3.2.1 Mise en parallèle fluïdique de cellules PAC

Le schéma fluïdique décrit sur la *Figure III.25* représente la mise en parallèle fluïdique des deux monocellules. Les principaux défis de cette installation sont :

- Obtenir la symétrie la plus parfaite possible sur les entrées et sorties des gaz pour assurer une alimentation symétrique en gaz.
- Maintenir une isolation électrique sur les tuyaux de gaz étant donné que les plaques des monocellules ne sont pas isolées.

Afin de garantir la symétrie fluïdique, nous avons choisi de réaliser toute la tuyauterie en tube inox, ainsi les angles des coudes sont maîtrisés (contrairement aux tuyaux souples). En revanche, cela ne permet pas l'isolation électrique ; c'est pourquoi, sur chacune des

entrées/sorties de gaz, immédiatement après le coude, une courte section en PVC a été introduite.

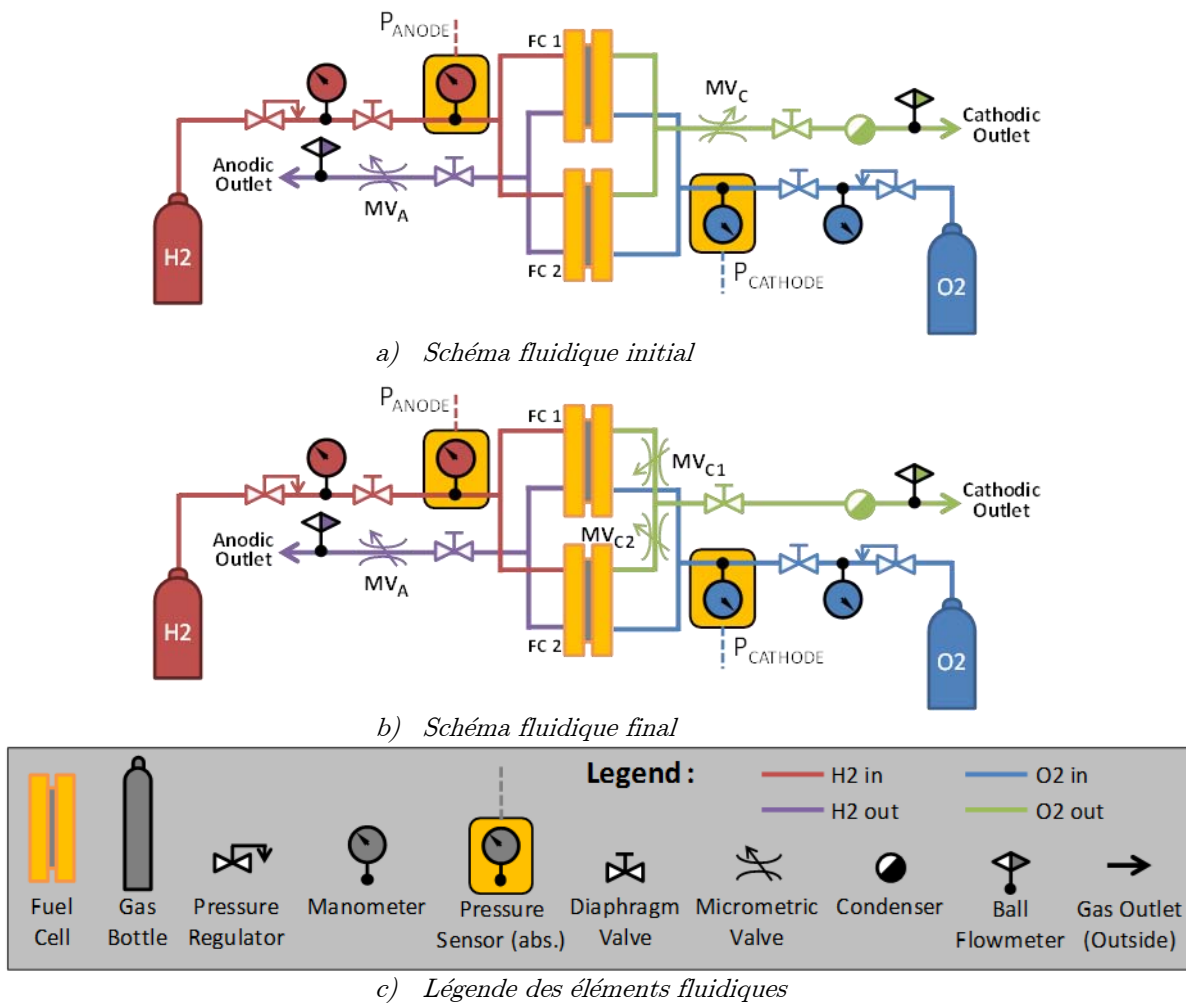


Figure III.24 : Illustration schématique du montage fluidique pour deux monocellules

Initialement, le schéma fluidique qui a été réalisé est celui de la **Figure III.25.a)** possédant une seule vanne micrométrique pour régler les débits de chaque sortie (MV_A et MV_C). Nous avons mis la plus grande rigueur dans la réalisation du montage, cependant les débits ne s'équilibraient pas malgré les efforts. Il semblerait que les monocellules qui sont censées être similaires et ont été assemblées en même temps ne possèdent pas des pertes de charges identiques.

La réalisation de quelques spectroscopies d'impédance simultanées pour les deux PAC données en **Figure III.25** permet de confirmer ce défaut d'équilibrage. Les interprétations de ces spectres sont issues de l'expérience en la matière du laboratoire et que l'on peut en partie retrouver dans [ZEI-11].

Lors de débits de gaz usuels à la sortie des cathodes (qui est de 75mL/min/PAC soit 150mL/min régulé pour l'ensemble par l'unique vanne micrométrique de sortie cathode), on peut constater que la PAC 1 est en phase d'engorgement. La composante BF de l'impédance est très supérieure à la normale et sa résistance HF est faible, ce qui est caractéristique d'une

affectation des couches de diffusion liée à un engorgement. En ce qui concerne la PAC 2, son spectre ne présente pas d'anomalie pour ce débit de fuite hormis le fait qu'elle est plus résistive aux HF que la PAC 1. Il est probable que ce soit la conséquence d'un léger assèchement de la PAC 2. En effet, le débit global est fixé pour que la moitié de celui-ci convienne à chacune des PAC. A débit normal : si la PAC 1 n'en reçoit pas assez, alors la PAC 2 en reçoit trop et vice-versa.

Lors de débits de gaz excessifs, on remarque que la PAC 1 revient à un spectre usuel ; hormis un léger changement de pente sur les BF dont l'origine pourrait être une mauvaise stabilisation du point de mesure. En revanche concernant la PAC 2, la partie réelle de son impédance HF, autrement dit sa résistance électrique augmente considérablement, ce qui est caractéristique d'un assèchement.

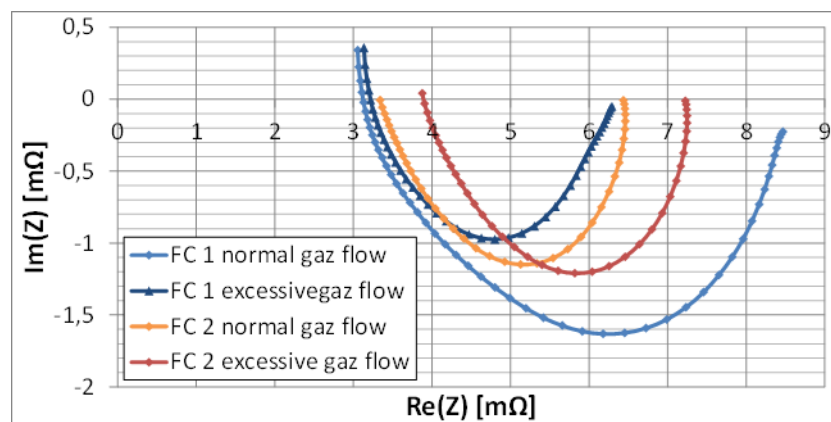


Figure III.25 : Spectroscopies d'impédance permettant la mise en évidence du défaut de symétrie fluïdique (Courant moyen 50 A).

Pour résumer :

- si l'on « souffle » normalement, la PAC 1 se noie,
- si l'on « souffle » de manière à ce que la PAC 1 ne s'engorge pas, alors la PAC 2 s'assèche.

On peut conclure que la PAC 1 possède une perte de charge fluïdique (à la cathode du moins) supérieure à celle de la PAC 2. Le montage ne peut donc pas fonctionner correctement dans ces conditions.

Après d'autres essais, nous avons constaté que l'impact du déséquilibre de flux à l'anode est moindre, ainsi nous avons décidé de n'insérer des vannes micrométriques qu'à la sortie cathode de chaque monocellule uniquement (*Figure III.25.b*) : MV_{C1} , MV_{C2}).

Le débit de chacune des PAC est ensuite ajusté un par un : en fermant complètement une vanne micrométrique, on peut ajuster un premier débit, puis ajuster le second en soustrayant le premier débit réglé à celui lu sur le débitmètre à bille.

L'inconvénient majeur de ce type de montage est que les vannes micrométriques sont situées en amont du condenseur, c'est-à-dire que toute l'eau produite doit transiter par l'ouverture interne très faible de ces vannes. En passant, l'eau bloque le débit de fuite quelques instants et

l'on retrouve un coefficient stœchiométrique unitaire à la cathode durant ces instants où l'eau produite est difficilement évacuée.

Le montage fluïdique a été réalisé au plus court pour différentes raisons : d'abord nous souhaitons réaliser des essais d'autodécharge dans lesquels l'inertie liée aux pseudo-capacités fluïdiques (c'est-à-dire les volumes mis en jeu, en particulier dus aux tuyaux) est limitée, ensuite pour optimiser la précharge du SC par montée en gaz lente de la PAC (cf. section 3.1.2.3). Au niveau encombrement, la réalisation finale doit mettre en œuvre 4 PAC en ligne, les distances entre chacune doivent être les plus courtes si l'on veut que le montage tienne sur une paillasse. Les condenseurs sont la plupart du temps encombrants et doivent se situer à un niveau inférieur au niveau le plus bas de la PAC, ce qui en contraint l'implantation sur une paillasse.

3.2.2 Architecture électrique d'une hybridation de 2 cellules PAC et 2 SC

La mise en série électrique de cellules PAC est plus simple que la réalisation fluïdique. Cependant pour ce cas d'étude, il faut commencer à mettre en place une instrumentation un peu plus conséquente.

Nous avons alors choisi d'instrumenter les câbles à l'aide de capteurs LEM pour les mesures de courant : en particulier les câbles de liaison entre les SC et entre les PAC (qui sont identiques) sur lesquels 2 capteurs (un pour chaque élément) ont été placés. Ici les mesures sont redondantes. En effet, nous aurions pu déduire certaines mesures par différence des mesures voisines. Pour des raisons d'échelle (le courant milieu ne sera pas du même ordre de grandeur que celui des PAC) et de précision, nous avons préféré avoir mesurer tous les courants.

Pour les mesures de tension, chaque élément est équipé de connexions au plus proche de celui-ci. Ces mesures seront ensuite traitées par un enregistreur à entrées analogiques isolées.

Etant donnée la présence du point milieu, il n'est plus possible d'isoler les PAC, les SC, de la source et de la charge de la même manière que pour le cas 1 PAC - 1SC avec seulement deux contacteurs. Nous avons donc choisi un contacteur pour les PAC et un contacteur pour l'ensemble hybridé. Rappelons que la solution que nous souhaitons développer ne doit pas posséder un contacteur par élément. De plus la partie précédente (notamment la section 3.1.3.2) a mis en évidence l'importance de la résistance liée aux SC dans la part de courant prise en charge par la PAC sur un échelon. Si l'on souhaite favoriser le partage de puissances, on a tout intérêt à minimiser cette résistance et donc à éviter un contacteur en série avec les SC. Le montage électrique final est donné en *Figure III.26*.

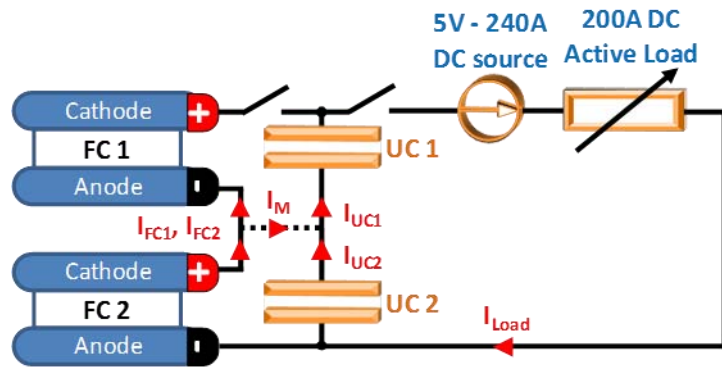


Figure III.26 : Schéma électrique de l'architecture à 2 PAC et 2 SC

3.2.3 Comportement du point milieu face à différentes excitations électriques

Les données issues de ces essais serviront à la simulation de l'hybridation directe et à la validation des modèles, c'est l'objet du chapitre IV. C'est pourquoi une première caractérisation complète des PAC a été effectuée avant les essais, puis une autre après, afin de s'assurer que l'état de santé de PAC n'a pas été modifié (du point de vue électrique du moins). Sans le point milieu, il est possible de caractériser les deux PAC simultanément puisqu'elles sont traversées par le même courant. La caractérisation sera détaillée dans le chapitre IV consacré à la modélisation d'une hybridation directe. Ainsi l'analyse des résultats dans cette partie portera principalement sur l'étude des formes d'ondes en réponse à des échelons de courant, et celles en réponse à des balayages sinusoïdaux.

3.2.3.1 Comportement du point milieu face à des créneaux de courant BF

La **Figure III.27** illustre les variations de tension et courant pour chacun des éléments (PAC et SC) lorsque l'ensemble hybridé est soumis à des créneaux de charge $0\text{ A} \rightarrow 50\text{ A} \rightarrow 0\text{ A}$ à 10 mHz (cas de charge similaire à celui présenté en **Figure III.10**). Rappelons que l'observation d'un échelon est un outil très pratique d'analyse du comportement électrique puisqu'il sollicite toutes les constantes de temps.

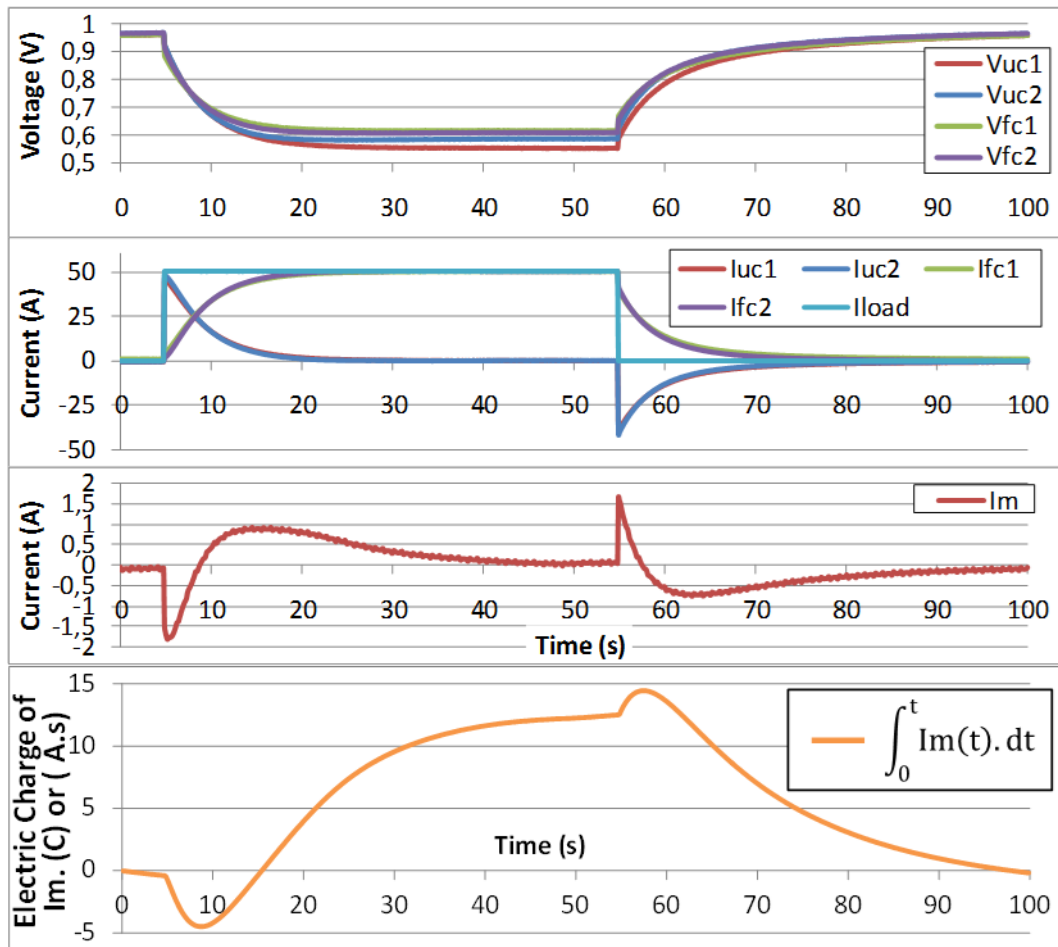


Figure III.27 : Formes d'ondes pour un créneau de courant 0→50A à 10mHz

Le **Tableau III. 2** résume les variations de courant mesurées au sein des PAC aux instants de l'échelon.

A un instant donné, la différence entre le courant de la PAC 2 et celui de la PAC 1 est le courant milieu (noté I_m). On constate que la valeur minimale de I_m ne correspond pas à la différence des sauts de points de fonctionnement ($\Delta I_{FC2} - \Delta I_{FC1}$) donnée dans le tableau pour l'échelon 0A → 50A. En effet, cette différence correspond bien au point de départ du courant du point milieu à l'instant de l'échelon, mais celle-ci évolue rapidement après pour atteindre une valeur minimale plus basse. On peut expliquer le fait que le courant du point milieu diminue encore après sa valeur de départ par le fait que les PAC ne possèdent pas des courbes d'activation rigoureusement identiques. Ainsi, la différence $I_{FC2} - I_{FC1}$ a tendance à augmenter après le saut initial. Cet aspect est très légèrement visible sur l'échelon montant où l'on remarque un arrondi de la pointe du courant I_m .

Les valeurs correspondent bien entre la valeur maximale de I_m et la différence des sauts de points de fonctionnement ($\Delta I_{FC2} - \Delta I_{FC1}$) donnée dans le tableau pour l'échelon 50A → 0A.

	Step 0A→50A	Step 50A→0A
ΔI_{FC1}	+2,782 A	-8,580 A
ΔI_{FC2}	+1,453 A	-6,787 A
$\Delta I_{FC2} - \Delta I_{FC1}$	-1,329 A	1,793 A
$\Delta I_{FC1} / \Delta I_{FC2}$	1,915	1,264
ΔI_{UC1}	47,204 A	-40,980 A
ΔI_{UC2}	48,691 A	-42,920 A

Tableau III. 2 : Récapitulatif de variations de courant mesurées sur la PAC

L'idée dans l'explication suivante est d'essayer de prédire ces variations à partir des paramètres du système.

Une caractérisation des câbles et des SC a permis de déterminer les paramètres donnés en *Figure III.28*.

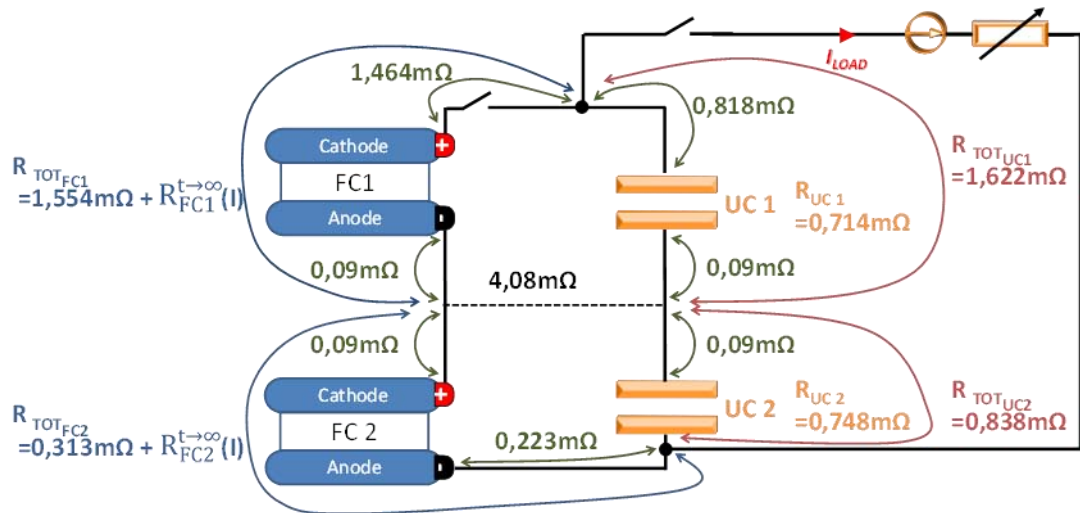


Figure III.28 : Résistances du câblage

Etant donné le nombre important d'éléments dans ce circuit (câblage compris), il est difficile de raisonner avec les impédances exactes des éléments. Une explication pour retrouver l'ordre de grandeur des rapports $\Delta I_{FC1} / \Delta I_{FC2}$ du *Tableau III. 2* par des approximations fortes est suggérée :

- Dans le cas de l'échelon montant (0A→50A), il est possible de considérer l'impédance du point milieu très faible devant celle des PAC. D'après la *Figure III.13*, l'impédance $R_{FC}^{t \rightarrow \infty}(I)$ vaut près de 13Ω à courant nul. L'impédance des PAC est alors aussi négligeable dans l'impédance $((R_{FC}^{t \rightarrow \infty} \cdot R_{UC}) / (R_{FC}^{t \rightarrow \infty} + R_{UC}))$ d'un couple PAC/SC. Sous ces hypothèses, le rapport $\Delta I_{FC1} / \Delta I_{FC2}$ peut s'approximer par le rapport $R_{tot_{UC1}} / R_{tot_{UC2}}$, soit 1,935. La valeur mesurée est de 1,915
- Dans le cas de l'échelon descendant (50A →0A), il est possible de considérer l'impédance du point milieu grande devant celle des PAC et des SC. Supposons les impédances en régime continu des PAC égales entre elles à courant max (soit $4,7m\Omega$), celles-ci possèdent un point de fonctionnement à courant nominal pratiquement équivalent. On peut envisager le rapport $\Delta I_{FC1} / \Delta I_{FC2}$ en

l'approximant par le rapport $R_{tot_{FC1}} / R_{tot_{FC2}}$, lié aux variations de tensions subies par les PAC. Alors le rapport $R_{tot_{FC1}} / R_{tot_{FC2}}$ est égal à 1,247, valeur proche de la valeur mesurée à 1,264.

On constate que le courant qui traverse le point milieu semble en partie causé par la dissymétrie du montage. Pour le cas $0A \rightarrow 50A$, c'est la dissymétrie entre les SC qui va jouer. Pour le cas $50A \rightarrow 0A$, c'est la dissymétrie entre les PAC qui influe. Ces dissymétries sont en grande partie causées par le câblage car les composants sont très similaires entre eux.

On peut exprimer quelques propriétés sur le point milieu de la manière qui suit. Tout d'abord, compte tenu des conventions adoptées sur les courants (*Figure III.26*), on peut exprimer l'*Equation (III.26)* et l'*Equation (III.27)* :

$$I_{FC2} - I_{FC1} - I_M = 0 \quad : \quad \text{Equation (III.26)}$$

$$I_{UC2} - I_{UC1} + I_M = 0 \quad : \quad \text{Equation (III.27)}$$

Un courant milieu positif correspond à $I_{FC2} > I_{FC1}$ et $I_{UC1} > I_{UC2}$, tandis qu'un courant milieu négatif correspond à $I_{FC1} > I_{FC2}$ et $I_{UC2} > I_{UC1}$.

En ce qui concerne la forme du courant du point milieu (visible en *Figure III.27*), pour le cas de l'échelon $0A \rightarrow 50A$:

- Sur un horizon de temps long, c'est la PAC la plus impédante qui va offrir au SC associé une tension plus faible. Donc, elle va imposer la valeur moyenne de I_M , autrement dit le signe de $\int_0^{50} \text{Im}(t).dt$, positif dans le cas présent.
- A l'instant $t=0$, la variation de tension induite par le SC le plus impédant sur la PAC associée est plus grande et impose un courant I_M de démarrage.

Autrement dit : l'impédance forte du SC 1 entraîne un courant I_M négatif au démarrage, mais l'impédance forte de la PAC 1 le contraint à une valeur moyenne positive jusqu'à la fin de l'échelon (soit une décharge plus profonde du SC1 que celle du SC2).

L'explication duale est valable pour le cas $50A \rightarrow 0A$: l'impédance forte du SC 1 entraîne un courant I_M positif, mais il doit être à valeur moyenne négative ($\int_{50}^{100} \text{Im}(t).dt < 0$) pour rattraper l'écart sur la tension (une plus grande charge du SC1 que celle du SC2).

Pour le cas de ces échelons, on constate un changement de signe dans le courant milieu qui est imposé par le montage. La dynamique de ces variations est liée aux capacités des SC. Un équilibre est trouvé entre les variations de point de fonctionnement de PAC et la nécessité de réguler la différence d'état de charge entre les SC. Notons aussi que sur un créneau complet, la valeur moyenne du courant milieu est nulle : $\int_0^{100} \text{Im}(t).dt = 0$.

3.2.3.2 Comportement du point milieu face à des créneaux de courant HF

Les phénomènes appréhendés dans la partie précédente peuvent être illustrés dans différents essais tels que l'échelon haute fréquence (*Figure III.29*). Ainsi, on peut observer les pics rapides liés à la charge/décharge des condensateurs de double couche des PAC (cf. section 3.1.3.3), pics que l'on retrouve légèrement sur le point milieu.

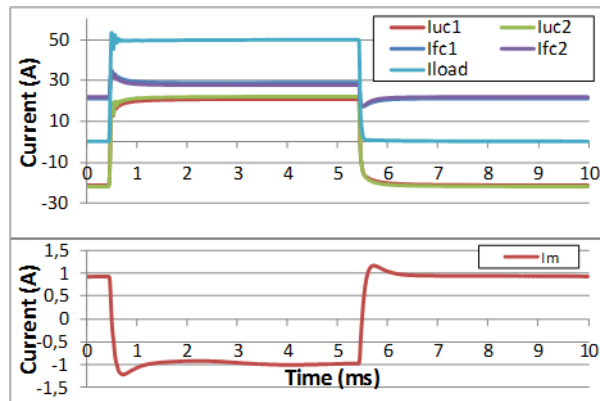
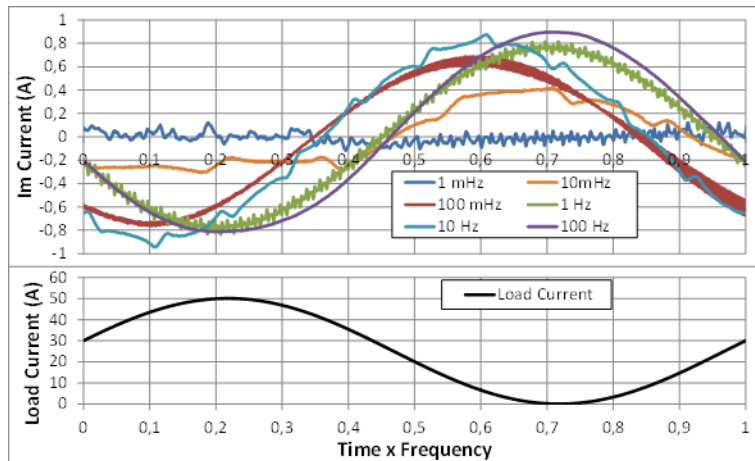


Figure III.29 : Répartition des courants lors de l'application de créneaux de courant 0..50A à 100Hz par la charge sur l'ensemble hybridé

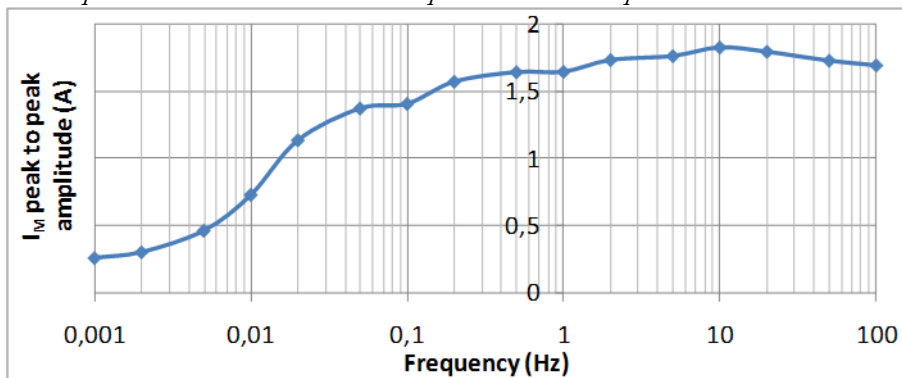
En ce qui concerne le courant milieu, sa forme est différente par rapport au cas de la *Figure III.27*. En effet, ici, l'état de charge des SC ne varie pas compte tenu de la fréquence importante des créneaux. Ainsi, le changement de signe observé pour réguler les différences d'état de charge n'a plus lieu d'être dans ce cas, cette différence ayant été régulée avant l'enregistrement de cette portion. De même que dans le cas précédent, sur un créneau complet, la valeur moyenne du courant milieu est nulle.

3.2.3.3 Comportement du point milieu face à des excitations de courant sinusoïdales et de fortes amplitudes

Les mêmes essais que ceux présentés en partie **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et 3.1.4 ont été effectués, cependant ils ne seront pas présentés étant donné qu'ils proposent des résultats similaires. La différence principale est liée à la présence du point milieu. La figure suivante détaille ces essais. La valeur crête à crête retenue est la différence entre la valeur maximale et la valeur minimale d'un signal.



a) Forme temporelle du courant I_m mesuré pour diverses fréquences



b) Amplitude crête à crête du point milieu en fonction de la fréquence du courant de charge

Figure III.30 : Evolution du courant dans le point milieu pour l'ensemble hybridé soumis à des excitations de courant sinusoïdales et de fortes amplitudes (0A..50A) à diverses fréquences

On observe sur la **Figure III.30** que l'amplitude mesurée du courant milieu diminue lorsque la fréquence du courant de charge est très basse et augmente jusqu'à garder une valeur à peu près constante entre 100mHz et 100Hz.

On relève du bruit important dans les mesures à certaines fréquences probablement dû aux cycles thermiques et à l'évacuation de l'eau produite.

D'après les conclusions de la partie précédente, l'amplitude de ce courant serait très liée au montage et à sa symétrie, c'est pourquoi dans la partie suivante, un câblage différent sera mis en œuvre pour permettre une meilleure symétrie dans le montage.

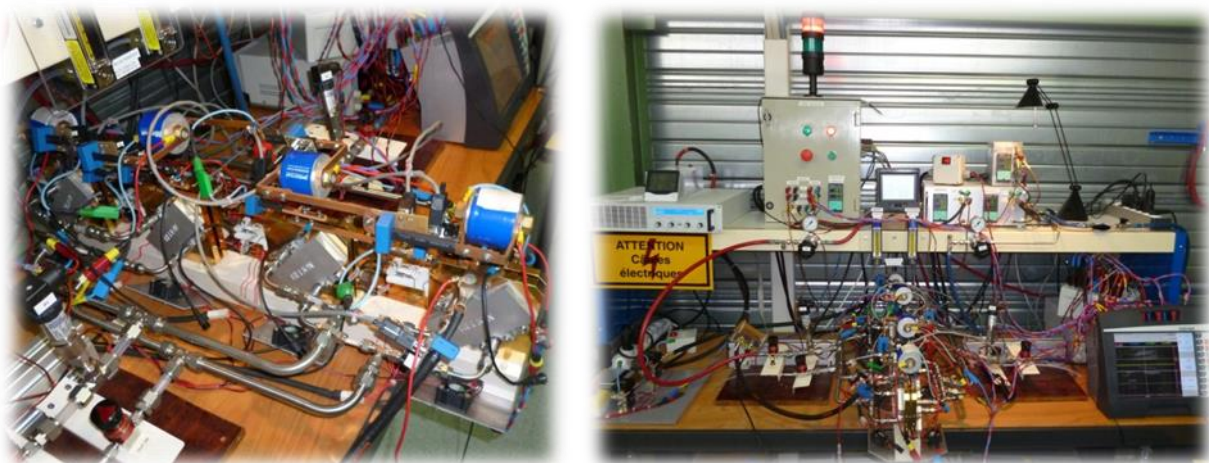
3.3 Etude du comportement d'une association hybride avec 4 cellules PAC et 2 ou 4 SC

Ces travaux ont été effectués dans des locaux différents des précédentes manipulations. C'était l'occasion de reprendre le montage en corrigeant les défauts qui ont été mis en évidence dans les parties précédentes. C'est pourquoi la partie suivante corrige des éléments sur la fluide et la partie électrique du montage.

Nous avons fait l'effort de simplifier ce montage au maximum : les gaz entrants ne sont pas humidifiés, et les régulations de débits, de pressions et toutes les vannes sont manuelles. Cependant l'utilisation d'une monocellule nécessite :

- Un système de chauffe : les monocellules possèdent deux “couvertures chauffantes” qui sont deux résistances isolées collées sur les parois pour maintenir leur température lorsque leurs pertes irréversibles ne sont pas suffisamment importantes — *soit 4 fils d'alimentation*
- Un système de refroidissement : deux ventilateurs (un pour chaque plaque de serrage de la PAC) sont nécessaires pour une éviter les surchauffes à courant important — *soit 4 fils d'alimentation*
- Un thermocouple permettant la régulation thermique, le même régulateur alimente les ventilateurs et les couvertures chauffantes — *soit 2 fils de mesure*
- Un thermocouple pour la supervision (déclenchement de sécurité et enregistrement continu des données) — *soit 2 fils de mesure*
- Une mesure de tension pour la supervision — *soit 2 fils de mesure*
- Une mesure de tension annexe (spectroscopies, autre enregistreur, etc.) — *soit 2 fils de mesure*
- Une mesure de courant par LEM — *3 fils d'alimentation, 2 fils de mesure*

Soit, pas moins de 21 fils à connecter par monocellule pour la gestion thermique et les mesures de sécurité (tensions, courant, température). A cela s'ajoute les connectiques de puissance, les mesures communes aux monocellules telles que température ambiante et les pressions, les alimentations des auxiliaires (superviseur, contacteurs, régulateurs de température, capteurs de courant, capteurs de pression, source DC, charge active, etc.). Ce qui, au final, représente plus d'une centaine de connectiques électriques à mettre en place et environ 150 raccords fluidiques à serrer pour un montage que l'on a cherché à simplifier un maximum... La plus grande rigueur est alors nécessaire pour mettre en place ce montage. Des photos sont proposées en **Figure III.32**



a) Photo de l'assemblage 4 cellules PAC et 4 SC b) Photo d'une vue d'ensemble sur la paillasse SC

Figure III.32 : Photos du montage 4 cellules PAC et 4 SC et de son environnement.

3.3.2 Mise en œuvre électrique

Comme vu précédemment, le fait que le montage ne soit pas symétrique pénalise la répartition des courants mais aussi joue sur le courant circulant dans le point milieu. C'est pourquoi il est nécessaire de réaliser un câblage optimisé, le plus symétrique possible mais également le moins impédant. Nous nous sommes fixés les conditions suivantes : le même câblage doit pouvoir satisfaire chaque architecture (présentées en **Figure III.2**) et doit posséder un nombre minimal d'éléments. Pour respecter ces conditions, il semble difficile de conserver les contacteurs dans le circuit : il faudrait quatre contacteurs pour satisfaire la symétrie au prix d'une impédance plus élevée.

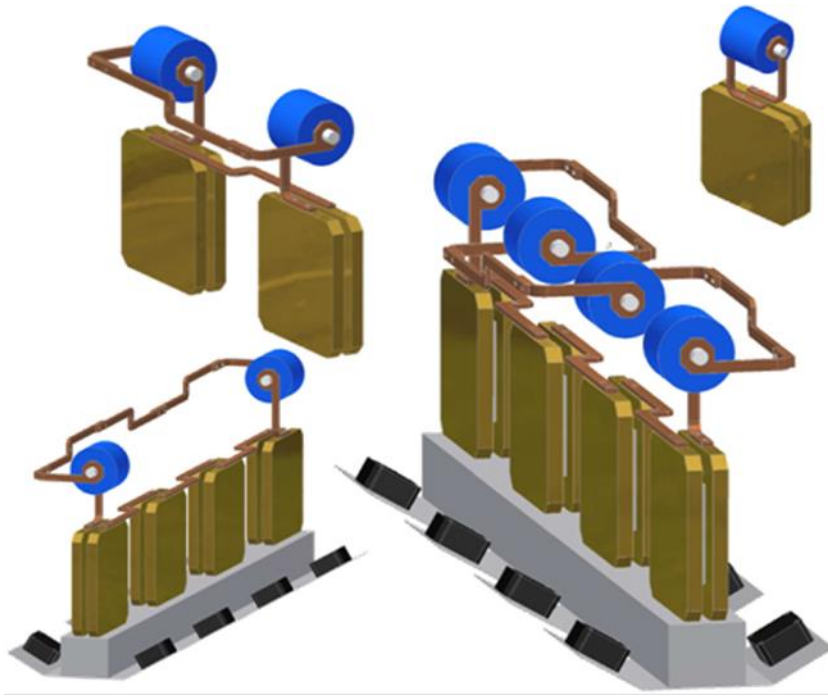
En créant des barres de mise en série des PAC (**Figure III.33.a**), on peut réutiliser ces mêmes barres pour mettre en série les SC à condition que les connexions des SC soient identiques à celles des PAC (ajout des barres illustrées en **Figure III.33.b**). Ainsi, avec un jeu de deux types de barres, il est possible de réaliser toutes les connexions présentées en **Figure III.33.c**. Peu de place est disponible dans le montage : les espaces de chaque côté des PAC sont utilisés pour le câblage fluïdique (entrée/sortie anodes et cathodes non représentées ici) et les espaces supérieurs sont utilisés par les SC ; ce qui ne laisse que la partie inférieure pour placer les ventilateurs de refroidissement (visibles en noir sur la **Figure III.33.c**). La section des barres de cuivre permet l'insertion de capteurs LEM ; le trou visible dans la partie centrale du raccord de mise en série permet une connexion du point milieu.



a) Raccord de connexion pour la mise en série



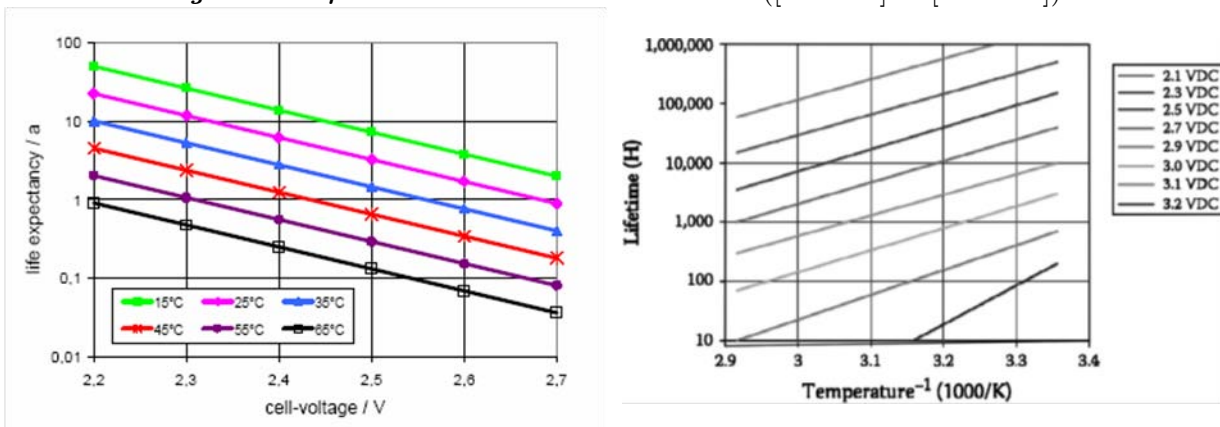
b) Raccord de connexion des SC



c) Exemples d'assemblages d'hybridation directe PAC-SC (points milieux non raccordés)

Figure III.33 : Montage électrique de puissance

L'avantage d'un tel câblage est que les modules SC sont au plus proche des monocellules, que la symétrie semble conservée dans les quatre cas exposés que et la tenue mécanique est assurée par la rigidité des barres de cuivre. En revanche, la chaleur des PAC (maintenues à 70°C) diffuse à travers les barres de cuivre et maintient certains SC (les modules placés aux extrémités) à une température élevée voire proche de la température maximale recommandée par le constructeur (65°C). On peut voir l'impact de la température sur la durée de vie des modules en **Figure III.34** issue de deux sources différentes ([EPC-02] et [GUA-12]).



a) Source : [EPC-02]

b) Source : [GUA-12]

Figure III.34 : Evolution de l'espérance de vie d'un SC en fonction de la tension et de la température.

Pour allonger la durée de vie des modules SC, on peut se poser la question du refroidissement de ceux-ci, du changement de type de connectique (trouver un bon conducteur électrique mais isolant thermique) ou d'un éloignement plus important entre les composants au prix d'une impédance accrue. Cependant pour la première phase de ces essais, la durée de vie

des composants ne sera pas évaluée. Les SC sont utilisés dans leur gamme préconisée par le constructeur (même si c'est la limite). Ainsi, nous allons poursuivre avec le câblage présenté ci-dessus sans ajouter de refroidissement supplémentaire sur les SC.

Pour tous les essais qui suivent, nous allons adopter les conventions exprimées en **Figure III.35** pour la mesure des courants. Les tensions sont mesurées aux plus près des composants et dans le sens usuel (c'est-à-dire positives lors une utilisation normale).

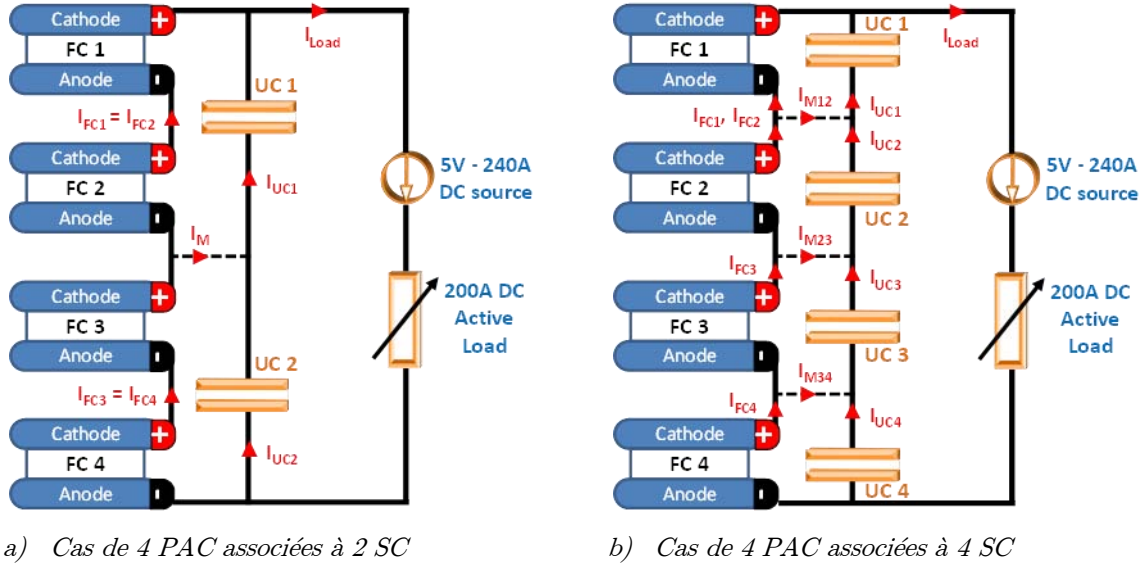


Figure III.35 : Conventions adoptées pour le sens de mesure des courants.

Malheureusement, nous n'avons pas pu refaire des essais pour le montage 1 PAC-1 SC et pour le montage 2 PAC-2 SC dans le temps imparti en tenant compte des améliorations décrites sur la partie électrique et fluïdique.

3.3.3 Approche énergétique en fonction du nombre de SC

Le montage à 4 PAC-2 SC est celui qui semble le plus pertinent énergétiquement parmi ceux proposés. En effet, les SC étant associés à 2 PAC chacun, leur tension d'utilisation sera doublée (et leur énergie emmagasinable quadruplée). L'impédance BF de deux PAC en série étant doublée en tension par rapport à celle d'une seule PAC, le saut du point de fonctionnement sera amélioré par rapport aux cas d'études précédents.

La **Figure III.36** illustre l'aire maximale que l'on peut occuper dans le plan de Ragone pour l'association d'un SC avec 1 PAC, 2 PAC et 3 PAC. La méthode de correction par saut du point de fonctionnement détaillée dans la partie 3.1.3.2 a été appliquée.

On voit sur ce diagramme que l'association de 2 PAC par SC utilise beaucoup mieux l'énergie emmagasinable dans le SC ainsi que sa puissance disponible. En revanche, pour l'association de 3 PAC par SC, la tension maximale du SC est dépassée de quelques 100mV, une grande proportion de la zone d'utilisation sort de plan limite de Ragone du SC. Compte tenu de la pente verticale (temps longs) en dehors de la zone admissible, il est possible (mais risqué) de réaliser cette association : il suffit de ne pas laisser l'ensemble à vide trop

longtemps. En s'appuyant sur la **Figure III.34**, on peut se poser la question de l'impact sur la durée de vie des SC pour une association 3 PAC -1 SC.

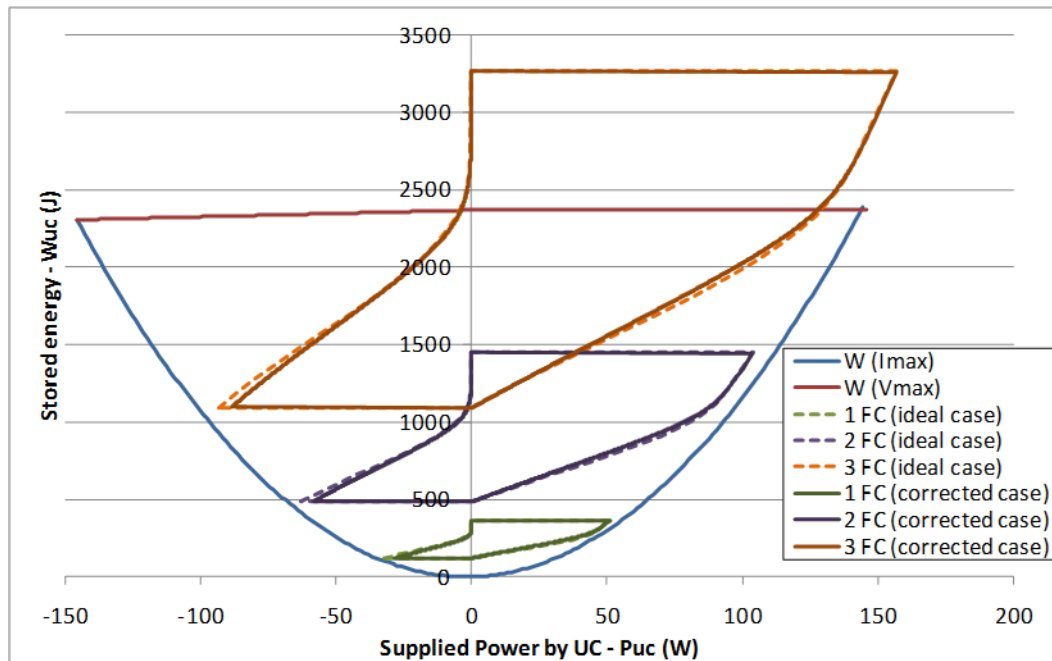


Figure III.36 : Limite globale et dans le cas hybridé du plan « énergie stockée » — « puissance fournie » pour l'association d'un SC avec respectivement 1 PAC, 2 PAC et 3 PAC

Le cas de 4 PAC associées à 4 SC s'assimile énergétiquement à 4 fois le cas de 1 SC associé à 1 PAC et le cas de 4 PAC associées à 2 SC s'assimile à 2 fois le cas de 1 SC associé à 2 PAC.

Dans le cas où il y a 2 SC, la capacité équivalente du stockage sera doublée ($C_{UC}/2$) par rapport au cas de 4 SC ($C_{UC}/4$). Il est de même pour l'énergie emmagasinable : on stocke 4 fois plus d'énergie par SC mais il y en a deux fois moins....

C'est le principe dual pour la résistance, elle sera doublée pour le cas de 4 SC ($4 \cdot R_{UC}$) par rapport au cas de 2 SC ($2 \cdot R_{UC}$). Rappelons que la résistance R_{UC} est pénalisante pour l'hybridation car responsable du saut du point de fonctionnement et que la valeur de la capacité est bénéfique (c'est le principe même de l'hybridation).

A ce stade, on peut supposer obtenir un meilleur fonctionnement dans le cas de 4 PAC associées à 2 SC si l'interaction se passe bien.

3.3.4 Précharge des SC

Rappelons que nous cherchons un fonctionnement de système hybride le plus simple possible. Dans cet objectif et pour se dispenser de systèmes de précharge, nous allons chercher à maîtriser la précharge des SC via la montée en gaz réactif comme cela a été proposé au chapitre II.

Tout d'abord, supposons que notre ensemble de 4 cellules est initialement sous gaz inerte. Lors d'une montée en gaz, il sera difficile d'alimenter les 4 cellules simultanément même si les

distances entre les zones actives et l'arrivée des gaz sont identiques pour notre cas (contrairement à un stack).

On retrouve le même problème sur un stack. La **Figure III.37** (figure inspirée de [THO-07]) illustre le principe de distribution des gaz le long du stack utilisé par la majorité des fabricants. Ainsi, toutes les cellules ne sont pas alimentées au même instant puisqu'elles ne se situent pas à la même distance de l'arrivée des gaz et qu'elles ne possèdent pas rigoureusement les mêmes pertes de charge. Ce phénomène est visible lorsque l'on met un stack en gaz : en observant toutes les tensions, généralement les cellules du bout montent après les cellules proches de l'entrée. Typiquement sur un stack ce temps peut varier de quelques secondes à quelques 10s. Bien que ce phénomène ne soit pas idéal pour nos manipulations, il sera également présent sur les systèmes industriels et reflète une certaine réalité. C'est pourquoi nous ne souhaitons pas dépenser trop d'énergie pour tenter de le réduire.

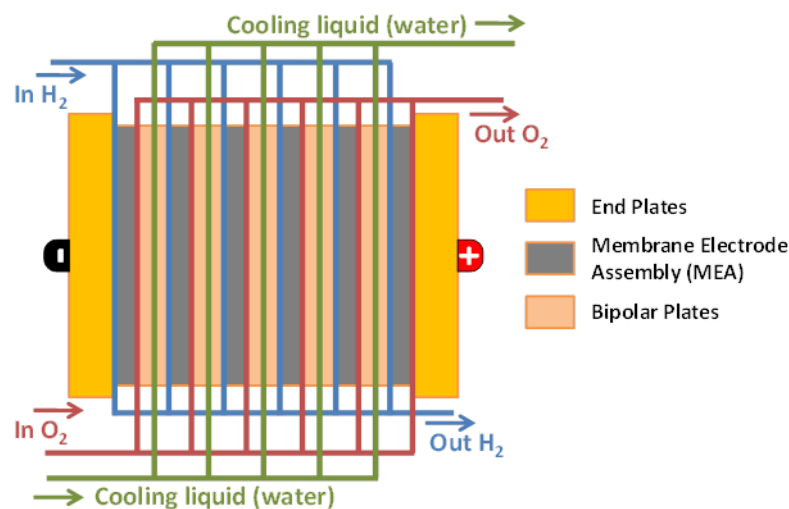


Figure III.37 : Exemple de distribution des gaz dans un stack (figure inspirée de [THO-07])

3.3.4.1 Etude de la précharge des SC dans le cas de 4 PAC associées avec 2 SC

Le schéma électrique est représenté sur la **Figure III.35.a**). Cette hybridation nous amène plusieurs questions lorsque plusieurs cellules PAC sont associées au même SC ou lorsqu'il n'y a pas de point milieu :

- Comment se comportent les cellules sous gaz inerte si des cellules voisines sont alimentées en gaz réactifs ? En effet, la branche de SC étant déchargée et à tension nulle, la somme des tensions des PAC doit être nulle.
- Si les tensions de certaines cellules s'installent avant les autres, deviennent-elles négatives pour conserver une somme nulle ?
- Un courant peut-il circuler à travers des cellules qui sont encore sous gaz inerte ?

Il existe peu de modèles permettant la prise en compte d'un inertage ou d'une mise en gaz, ou s'il en existe nous ne les maîtrisons pas à ce jour. C'est pourquoi l'expérimentation semble le

meilleur moyen d'obtenir des éléments de réponse à ces questions. Le risque est de dégrader des cellules par l'application de tensions négatives, en particulier dans le cas où le point milieu n'est pas présent. En effet, le point milieu permet de limiter le 0V appliqué à 2 cellules au lieu de 4 pour ce montage. La **Figure III.38** illustre la projection de la situation décrite pour notre architecture sur un cas extrême et simplifié. Dans ce cas on suppose que 3 cellules PAC sont alimentées en gaz actifs au même instant tandis que la PAC 1 ne l'est pas.

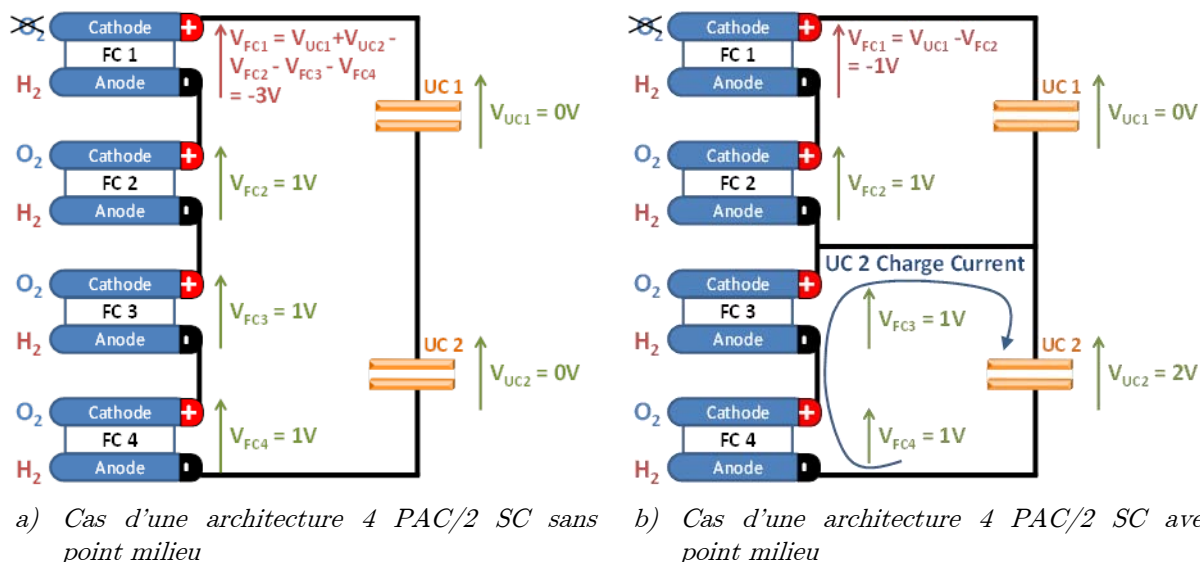


Figure III.38 : Cas d'alimentation en gaz actif simultanée de toutes les cellules PAC sauf une (la PAC 1). Schéma de l'influence du point milieu

Des dégradations peuvent exister en cas de tension négative trop importante, entre autre liées à l'électrolyse de l'eau ou à la corrosion du carbone à l'anode. Sans point milieu, le pire cas (pour notre montage) serait la tension de trois cellules appliquée en inverse à la dernière cellule. Dans ces conditions, le carbone se corrode très rapidement. Avec le point milieu, le pire cas est l'application de la tension inverse d'une seule cellule aux bornes de sa voisine, soit l'application de -1V : ce qui semble représenter des dynamiques de dégradation modérées (bien que l'électrode concernée (l'anode) ne soit pas prévue pour subir de tels potentiels). Signalons que ce risque concerne essentiellement l'anode, alors que les dégradations envisagées dans le chapitre II concernaient essentiellement la cathode.

Plusieurs essais de précharge ont alors été effectués dans ce sens. De nombreux paramètres peuvent influencer la précharge tels que la présence ou non du point milieu, les débits sortants, l'électrode utilisée pour la précharge, la température, ou encore l'humidité relative des gaz.

Pour ces essais, le temps ne nous a pas permis de cartographier l'influence de tous ces paramètres. Certains ont donc été fixés arbitrairement :

- Nous avons choisi d'inertier uniquement la cathode. Il faut bien choisir une seule électrode afin de ne pas mélanger les interactions. La cathode est l'électrode qui est au cœur de la réaction, celle qui impose le potentiel positif (l'électrode opposée imposant un potentiel quasi-nul). De plus l'inertage de la cathode donne une chute de la tension plus rapide que celui de l'anode (cf. chapitre II). Cette option nous permet de réaliser plus d'essais dans un temps imparti. Les documents relatifs à la

corrosion du carbone cités au chapitre II semblent converger vers le fait que le front d'hydrogène entrant lors de la mise en gaz est en partie responsable de corrosion du carbone. Ainsi il est possible que l'inertage unique de la cathode empêche certaines de ces dégradations.

- La température ambiante a été retenue. Plusieurs essais d'inertage/mise en gaz seront réalisés avant la campagne d'essai finale sur d'hybridation directe, nous devons réduire autant que possible les dégradations. Une température basse réduit les cinétiques chimiques. D'autant plus que les cellules vont rester de longs instants à l'OCV où l'on sait que la corrosion du carbone est accélérée par le potentiel élevé.
- En ce qui concerne la question de l'humidité relative des gaz : le banc n'est pas équipé pour réguler ces grandeurs. Notre seul moyen d'humidifier les PAC est de leur faire fournir du courant. Les balayages en azote pour l'inertage à la cathode vont assécher les membranes. Afin d'atteindre des conditions d'humidité relativement similaires d'un essai à l'autre, un courant de 0,6A/cm² sera prélevé pendant 10min sur les PAC après chaque mise en gaz pour réhydrater les membranes.
- Les deux seuls aspects qui seront rendus variables sont le débit d'alimentation en O₂ permettant de chasser l'azote et la présence ou non du point milieu.
- Hormis la température, les autres paramètres (débits, pressions,...) seront ceux donnés dans le **Tableau III. 1**.

La **Figure III.39** illustre les essais les plus pertinents effectués autour de la précharge des SC, à savoir :

- concernant l'équilibrage : avec point milieu, sans point milieu, avec un point milieu résistif
- concernant les débits : avec débit faible, débit usuel et débit fort.

Sur les débitmètres à bille présents sur le banc, la plus petite graduation est de 30mL/min. Sachant qu'il faut régler chaque PAC une par une, c'est le débit qui a été choisi comme usuel par PAC. La graduation maximale est de 300mL/min. Sachant qu'il est la somme des débits des quatre PAC, le débit maximal sera de 75mL/min/PAC. La fenêtre des mesures pour notre débitmètre est très faible, c'est pourquoi pour les **Figure III.39.c)** et **d)**, les débits réels sont en dehors de cette fenêtre et par conséquent de valeurs inconnues.

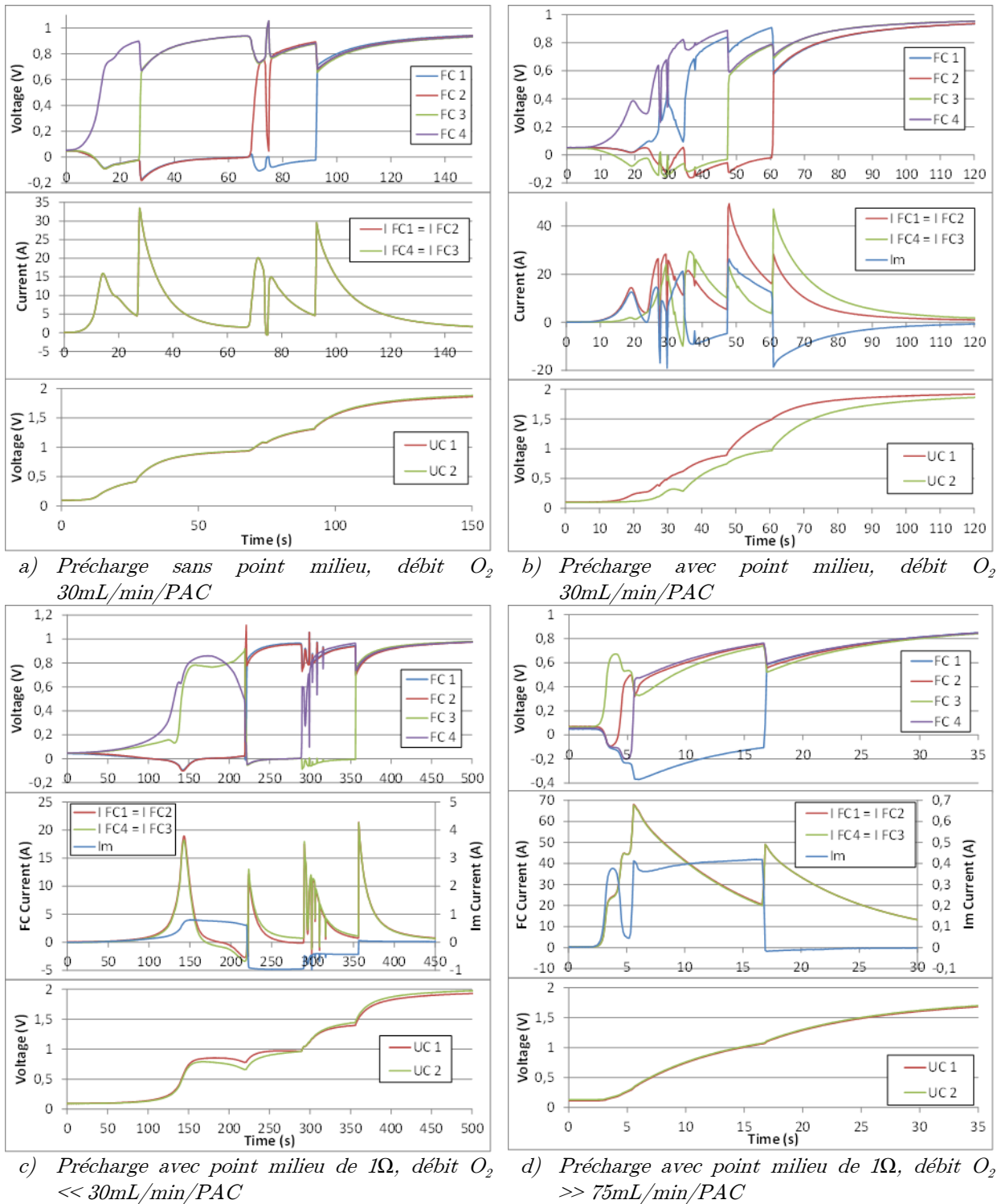


Figure III.39 : Précharge des SC du système 4 PAC — 2 SC par alimentation en gaz réactif aux cathodes.

A l'aide des constatations observées sur la **Figure III.39**, des éléments de réponse aux questions qui ont été posées en introduction de cette partie peuvent être :

- L'influence du point milieu est importante lors de la précharge : on constate qu'en l'absence de celui-ci (**Figure III.39.a**), la tension de la cellule montante se retrouve inversée et partagée sur les trois autres cellules. Alors que lorsqu'il est d'impédance faible, la tension de la cellule montante ne se retrouve inversée que sur une seule.

- Les tensions négatives remontent en même temps que se chargent les supercondensateurs puis, lorsque le front d'O₂ arrive à la deuxième cellule, celle-ci voit sa tension grimper brusquement au détriment des deux autres et ainsi de suite.
- On constate que le courant peut circuler dans les cellules qui possèdent la cathode sous gaz inerte. Alors se pose d'autres questions : quel est l'impact de ces courants sur la durée de vie de la cellule ? Des courants peuvent-ils traverser une cellule si seulement l'anode est sous gaz inerte ? Et si l'on inerte les deux électrodes ? Malheureusement, ces questions requièrent des essais supplémentaires que nous n'avons pas pu réaliser dans le temps imparti. Nous ne pourrions pas apporter de réponse précise à ces questions dans ce manuscrit.

Rappelons que dans ces essais, seulement la cathode a été placée sous gaz inerte. Il est possible que les phénomènes constatés soient différents si l'action est réalisée à l'anode.

En ce qui concerne l'essai avec point milieu (*Figure III.39.b*), celui-ci ne permet pas d'empêcher les tensions de devenir négatives, cependant il en limite l'impact. Lorsqu'une cellule monte, la cellule associée (c'est-à-dire hybridée par le même SC) diminue. L'impact sur les autres cellules est négligeable. Le fait qu'il y ait tout de même un impact est probablement dû à l'impédance du point milieu qui est plus élevée que celle des câbles de puissance étant donnée sa section faible. Dans ce cas, les cellules marchent par couple.

Les essais avec un point milieu de 1Ω (*Figure III.39.c* et *d*) sont très proches de ceux sans point milieu. En effet l'importance de la valeur de la résistance fait que la chute de tension à ses bornes empêche de séparer les couples de PAC de ces interactions. De plus, le courant dérivé est très faible, mais suffisant pour atteindre un régime permanent identique. L'impact est faible sur la différence de charge des SC.

Pour résumer la présence du point milieu semble un élément important pour effectuer ce type de précharge au sein d'un stack possédant un grand nombre de cellules si l'alimentation en gaz actifs des cellules n'est pas simultanée. On imagine que la dernière cellule alimentée en gaz pourrait voir dans un cas extrême la tension inverse de toutes les autres (à la différence près du peu de charge dans les SC qui aura eu le temps de s'effectuer entre temps).

Cependant les courants traversant ce point milieu doivent être conséquents pour que l'impact soit visible (ici on atteint 20A sur la *Figure III.39.b*). Etant donnée la durée limitée de la précharge, on peut miser sur un sous-dimensionnement de la section de ce câble (toujours dans l'espoir d'être facilement connecté sur la tranche des plaques bipolaires) et compter sur son inertie thermique pour supporter ce courant sans destruction.

On peut facilement réduire le courant d'appel en réduisant les débits d'alimentation en gaz. Cependant la relation entre débit de fuite et courant n'est pas linéaire. Il faut atteindre les débits les plus faibles que l'on sache faire avec ces vannes micrométriques pour obtenir une limitation conséquente du courant (*Figure III.39.c*). C'est dans cette configuration que l'on obtient le temps de précharge des SC le plus long.

En revanche un débit trop important semble exagérer l'impact sur les tensions (*Figure III.37.d*). En effet, les tensions des cellules alimentées en gaz augmentent plus vite et donc

celles des cellules non alimentées atteignent des valeurs négatives plus basses. Dans ce cas, la résistance de 1Ω est bien trop importante pour avoir un impact sur la précharge en si peu de temps. De plus, dans ce cas, on voit clairement des appels de courant très élevés. C'est dans ce cas que l'on obtient le temps de précharge des SC le plus court.

Sur les *Figure III.39.a), b) et c)*, les tensions des cellules possèdent des changements de sens de variation importants et rapides. Il paraît difficile de lier de manière certaine ces événements « chaotiques » qui semblent relativement aléatoires aux débits. Cependant le fait d'avoir des débits très importants semble les supprimer (ou peut-être que leur probabilité d'apparition est moindre étant donné que la durée est plus courte). Le fait d'avoir des débits très faibles semble en augmenter le nombre (ou simplement que leur probabilité d'apparition est plus élevée étant donné que le temps de précharge est plus long).

De même, il ne semble pas y avoir de lien direct avec la présence ou non de l'impédance du point milieu. Le paramètre le plus incertain parmi ceux cités au début de cette partie semble être l'humidité : on peut se demander si ces événements chaotiques ne sont pas liés à des déplacements d'eau dans les membranes, les électrodes ou dans les canaux.

Il y a très probablement moins de temps entre l'alimentation en gaz des différentes cellules dans le cas d'un stack. Pour ce montage, le fait que les vannes micrométriques soient placées en amont du condenseur (ce qui n'est pas le cas pour un stack) provoque des mouvements d'eau lents qui pénalisent beaucoup la stabilité des débits de fuite. Donc, il n'est pas dit que la précharge se comporte de manière complètement identique dans le cas d'un stack.

Au final, il est difficile de prononcer un avis définitif sur la méthode ou sur le montage à employer pour réaliser de telles précharges. En effet, la méconnaissance des dégradations qui peuvent être engendrées par les différents phénomènes et le caractère aléatoire de certains nous empêchent de conclure. Cependant, s'il fallait se prononcer à partir des remarques précédentes, il semblerait que le meilleur compromis pour une précharge des SC par alimentation en gaz réactif (O_2) aux cathodes préalablement inertées dans le cadre de notre montage, soit un point milieu non résistif avec l'utilisation de débits d' O_2 « intermédiaires » (compris entre 30mL/min/PAC et 75mL/min/PAC dans notre cas).

Nous tenons à insister sur le fait que ces essais ont été réalisés par la limitation du débit entrant à la cathode et qu'ils ne sont à priori pas généralisable à une alimentation par l'anode, contrairement aux essais du chapitre II qui proposaient une influence similaire entre les deux électrodes. En effet, il a été suspecté des déplacements d'eau responsables de certains phénomènes, or l'eau est présente en général en quantités plus réduites à l'anode. De plus, il n'est pas certain qu'une PAC avec l'anode inertée laisse passer le courant de la même manière qu'une PAC avec la cathode inertée.

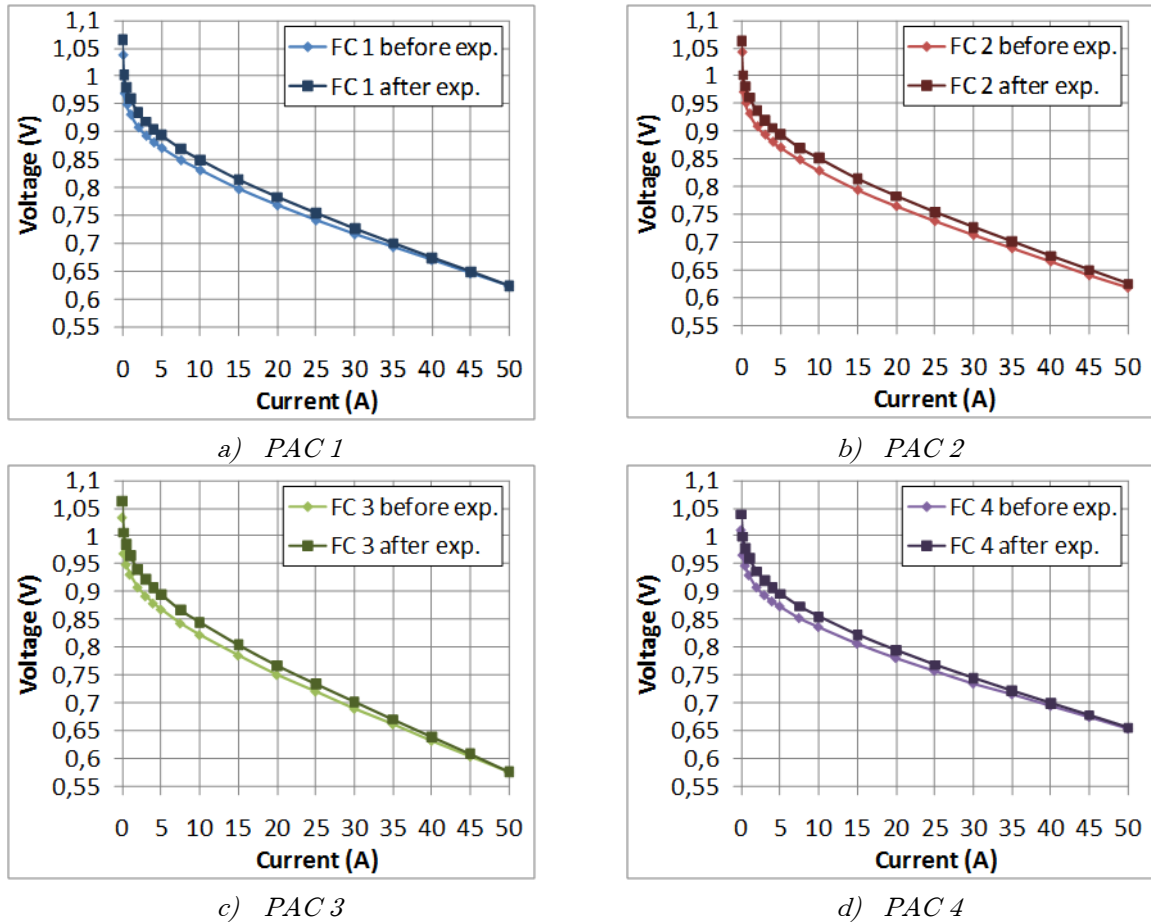


Figure III.40 : Courbes de polarisation avant et après les essais de précharge des quatre PAC.

Afin de vérifier que les performances électriques des PAC n'ont pas été touchées par ces essais, des courbes de polarisation ont été tracées avant et après les expérimentations sur la précharge des PAC (**Figure III.40**). Le protocole utilisé était identique. On observe avec surprise que, pour toutes les PAC, les performances électriques sont légèrement supérieures après l'expérimentation. C'est également ce qu'observe [HIN-12] après avoir effectué des essais en court-circuit sur une cellule.

Quant au fait de l'amélioration de performances, il peut s'agir de la variation d'un paramètre non régulé dans notre cas tel que l'humidification. On peut envisager une modification des couches actives liée à la mise en court-circuit des cellules ou aux mises en gaz/inertages successifs, comme par exemple une dépollution en monoxyde de carbone (CO) à l'anode. En revanche, nous n'avons pas vérifié si cette amélioration des performances électriques est valable sur le long terme ou uniquement sur du court ou moyen terme. Cela ne permet pas de conclure, mais il semblerait à première vue que l'état de santé des cellules n'ait pas été touché par ces essais.

Au passage, on remarque que les PAC 1 et 2 possèdent des performances similaires ($V(I_{MAX}) \approx 0,62V$). Tandis que la PAC 4 possède des performances supérieures ($V(I_{MAX}) \approx 0,65V$ - elle n'est pas constituée de la même technologie de MEA que les autres) et la PAC 3 possède des performances inférieures ($V(I_{MAX}) \approx 0,58V$ - Un stockage long et dans de mauvaises conditions a probablement endommagé son état de santé). Les PAC 3 et 4 ont été associées

ensemble (c'est-à-dire hybridées par le même SC) de manière à avoir des performances équivalentes à l'association des PAC 1 et 2.

3.3.4.2 Etude de la précharge des SC dans le cas de 4 PAC associées avec 4 SC

Les essais de précharge avec 4 PAC associées à 4 SC sans les points milieux constituent des essais similaires à ceux avec 4 PAC et 2 SC. La principale différence est que la capacité équivalente des SC est divisée par deux dans ce cas. Ainsi les essais présentés ici ne concerneront que l'association de 4 PAC avec 4 SC avec les points milieux reliés.

Etant donnés les degrés de liberté déjà fixés (cathodes inertées puis mises sous gaz actif, température ambiante, humidité relative difficilement maîtrisée), il ne nous reste plus qu'un seul paramètre à faire varier qui est le débit de fuite lié à l'oxygène entrant. Nous avons donc choisi les deux extrêmes des débits que nous sommes en mesure de mesurer avec nos débitmètres à bille, c'est-à-dire 30 et 75 mL/min/PAC (qui sont également les extrêmes des débits recommandés suite aux essais de la *Figure III.39*). Ces essais sont donnés en *Figure III.41*. Les débits d'hydrogène et les pressions sont toujours ceux cités dans le *Tableau III. 1*. Les tensions SC ne sont pas représentées étant données leur ressemblance très proches avec les tensions PAC.

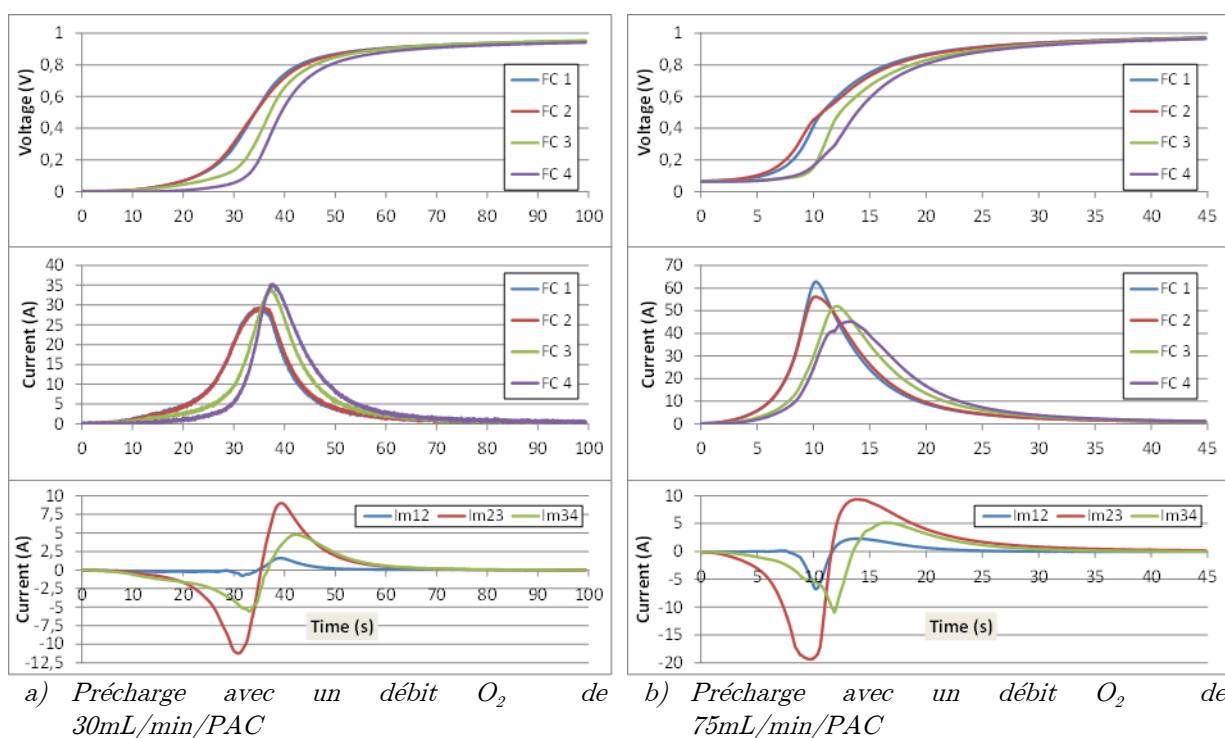


Figure III.41 : Précharge des SC du système 4 PAC — 4 SC par alimentation en gaz réactif (O_2) aux cathodes.

Tout d'abord, on peut remarquer qu'il n'y a plus de variations brusques des tensions. Le fait qu'il n'y ait pas plusieurs PAC sur le même SC fait qu'elles ne peuvent plus s'imposer les tensions l'une à l'autre. Rappelons que dans le cas de 4 PAC — 2 SC, lorsqu'une cellule montre des variations brusques, la cellule associée montre les variations opposées. Or, ici chaque cellule

PAC possède un « bloc inertiel » qui lui est propre (le SC) et donc ne peut avoir de variation brusque de tension.

En ce qui concerne les courants, de même que pour le cas précédent, on constate bien une augmentation du courant d'appel avec l'augmentation du débit (ce qui est également valable pour le courant des points milieu).

On n'observe plus de courants négatifs, ni de tensions négatives sur les cellules. Cependant, dans cet essai, la zone d'exploration en débits et la présence des points milieu ont été moins contraignantes que pour l'essai précédent. Rappelons que ces conditions ont été choisies justement en fonction des conclusions de la partie précédente.

Dans le cas d'un stack avec cette architecture, si de tels courants d'appel ne dégradent pas les cellules, la raison qui pourrait exiger une limitation du débit d'alimentation en gaz lors de la précharge pourrait être la taille des points milieu. Cette taille pourrait être fortement limitée pour des raisons mécaniques.

De plus, le décalage temporel entre les alimentations en gaz, qui est en partie responsable de la valeur maximale du courant dans les points milieu, est fonction de la symétrie fluïdique. Cette symétrie est difficile à équilibrer dans un montage à cellules séparées tel que celui-ci, mais les fabricants de PAC la maîtrisent mieux lors de la conception d'un stack.

En conclusion, il semble que, pour cette architecture, la précharge de SC par alimentation en gaz actif (O_2) aux cathodes soit moins chaotique que pour l'association 4 PAC — 2 SC. Il reste à savoir si les effets chaotiques observés sont néfastes ou pas pour les cellules. La principale contrainte liée à l'architecture 4 PAC - 4 SC réside dans la valeur des courants circulant dans les points milieu qui pourrait exiger des câbles de section importante. En revanche, l'hybridation par l'architecture 4 PAC - 4 SC semble moins performante que pour l'association 4 PAC- 2SC étant donnés les écarts sur la valeur de la capacité globale du montage et la valeur de la résistance série globale.

3.3.5 Caractérisations électriques de l'association de 4 PAC avec 2 SC ou 4 SC

Différents essais ont été réalisés dans le but de caractériser sur le plan des performances électriques l'hybridation PAC-SC et l'étude du point milieu. L'analyse et le recul sur les essais précédents (1PAC-1SC et 2PAC-2SC) a permis d'établir des protocoles d'essais plus pertinents. L'enregistreur utilisé possède 12 voies analogiques isolées à acquisition rapide (période d'acquisition minimum de 10 μ s) et 12 voies analogiques multiplexées non isolées plus lentes (période d'acquisition minimum de 200 μ s).

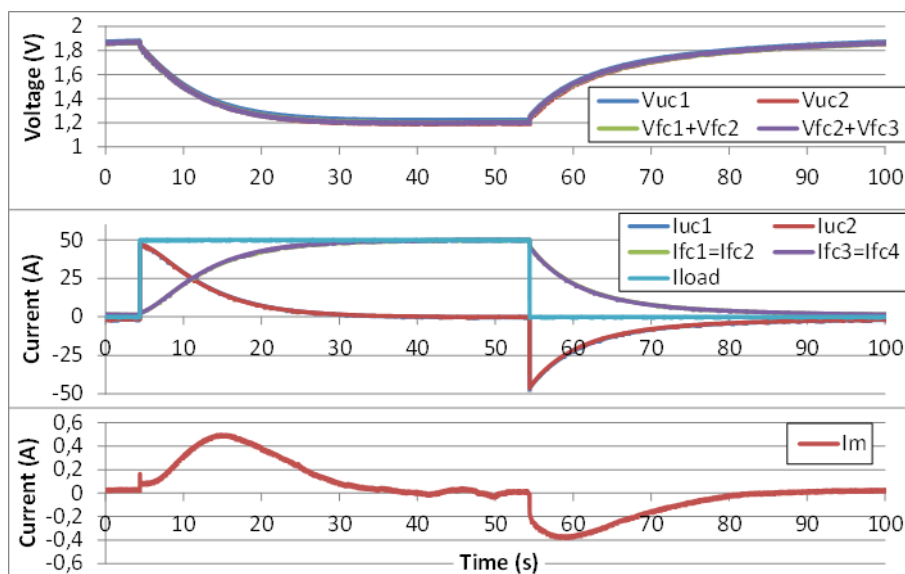
Pour les essais 4PAC - 2SC (*Figure III.35a*), nous avons 6 tensions et 6 courants à acquérir. Ce qui permet de tout acquérir sur les voies analogiques isolées rapides (comme pour les essais précédents).

En revanche, pour les essais 4PAC — 4SC (*Figure III.35.b*), nous avons 8 tensions et 12 courants à acquérir ; il n'est donc pas possible d'acquérir toutes les voies de manière rapide pour ces essais.

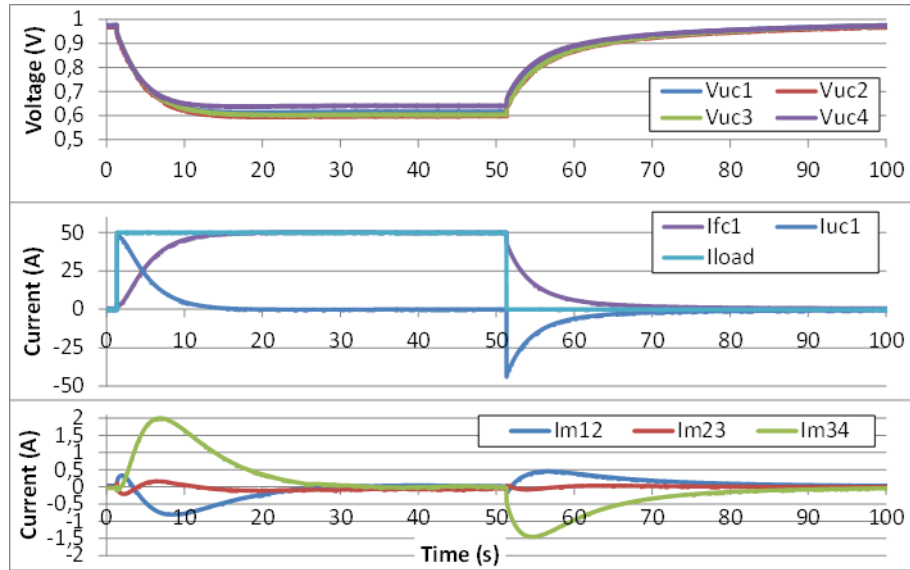
Les voies multiplexées n'étant pas isolées, on ne peut pas y mettre les tensions sans ajout de sondes. Les capteurs de courant étant alimentés par la même alimentation, ils possèdent la même masse. Il a donc été choisi de placer les 8 tensions, les courants milieu (car c'est l'objet principal d'étude de ces essais) et le courant de charge sur les voies rapides. L'inconvénient est que la période minimale d'acquisition sur les voies lentes n'est pas suffisante pour observer les pics rapides (liés à la charge/décharge des condensateurs de double couche) de manière précise.

3.3.5.1 Réponse de l'hybridation de 4 PAC avec 2 ou 4 SC à des échelons de courant

Des échelons de courant sont réalisés de la même manière que pour la partie **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** On ne reviendra pas sur les formes des tensions et des courants de PAC puisqu'ils sont similaires à ceux présentés auparavant. On s'attachera principalement au(x) courant(s) milieu(x), et aux avantages d'une hybridation à deux cellules PAC par SC. On peut juste noter qu'étant donnée l'amélioration apportée au câblage, la tension disponible aux bornes de l'ensemble est plus élevée que dans les autres cas. Il n'y a donc presque plus de différence entre tension PAC et tension SC. Les conditions opératoires en termes de fluïdique et de thermique sont celles citées dans le **Tableau III. 1**.



a) Cas de 4 PAC associées à 2 SC



b) Cas de 4 PAC associées à 4 SC

Figure III.42 : Formes d'ondes pour un créneau 0..50A à 10MHz

Rappelons que les 4 PAC ne possèdent pas les mêmes performances électriques (cf. **Figure III.40**) et qu'en particulier la PAC 4 possède une tension plus élevée que les autres à courant nominal. La PAC 4 a été associée avec la PAC 3 dans les essais 4PAC-2SC pour lisser ces différences puisqu'elle possède la tension à courant nominal la plus faible. Cependant on peut les observer dans les essais 4PAC-4SC où cette association n'a plus effet.

On observe tout d'abord que, pour le cas de la **Figure III.42.a**) (4PAC-2SC), le courant milieu possède une amplitude beaucoup plus faible que lors de l'essai à 2 PAC (cf. **Figure III.27**). Les couples de PAC ayant été choisis de manière à être équilibrés entre eux et le câblage étant symétrique pour ce cas, les seules raisons qui provoquent ce courant sont les divergences entre les couples de PAC et celles entre les SC. Le peu de variation « instantanée » dans ce courant milieu lors de l'échelon 0A→50A témoigne du peu de divergence entre les couples de PAC. Malgré tout, il y a un peu plus d'écart pour l'impédance à fort courant (échelon 50A→0A). Tandis que la variation lente de ce courant de point milieu témoigne d'une nécessité de réguler l'état de charge des SC : un couple de PAC peut délivrer une tension plus forte que l'autre couple sur un point de courant identique, ou des valeurs de capacité différentes sont possibles.

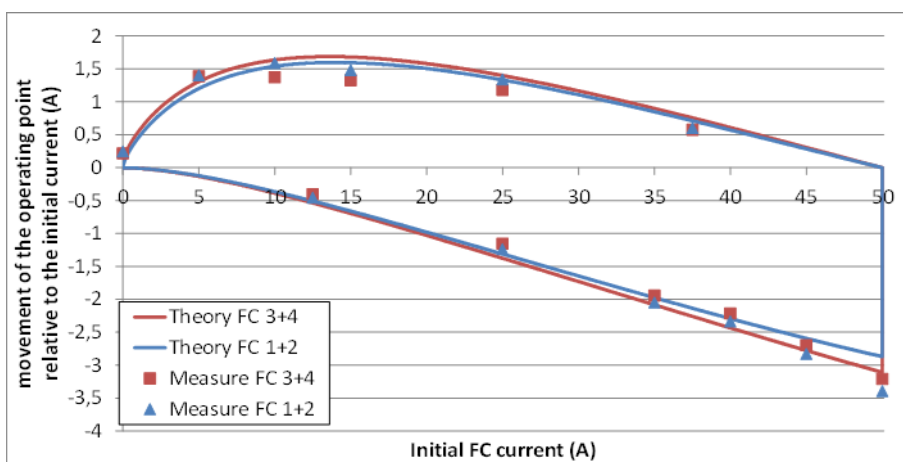
Pour la **Figure III.42.b**) (4PAC-2SC), on observe trois formes de courants milieux différentes. Le courant I_{M23} est quasiment nul de par la bonne symétrie entre les deux couples adjacents PAC2/SC2 et PAC3/SC3. On peut justifier le fait que les courants I_{M12} et I_{M34} soient présents puisqu'en réalité, le circuit n'est pas complètement symétrique. En effet, les PAC aux extrémités (PAC 1 et PAC 4) possèdent seulement une demie barre de cuivre de mise en série chacune (cf. **Figure III.33.a**) associée à leur impédance alors que les autres PAC (PAC 2 et PAC 3) en possèdent 2 demies : une de chaque côté. Il est aussi logique que ces deux courants milieux soient de sens opposés étant donnée la symétrie axiale du montage.

L'impédance plus faible de la PAC 1 (et sa $\frac{1}{2}$ barre) par rapport à la PAC 2 (et ses deux $\frac{1}{2}$ barres) entraîne un courant I_{M12} négatif sur les échelons montants et positif sur les échelons

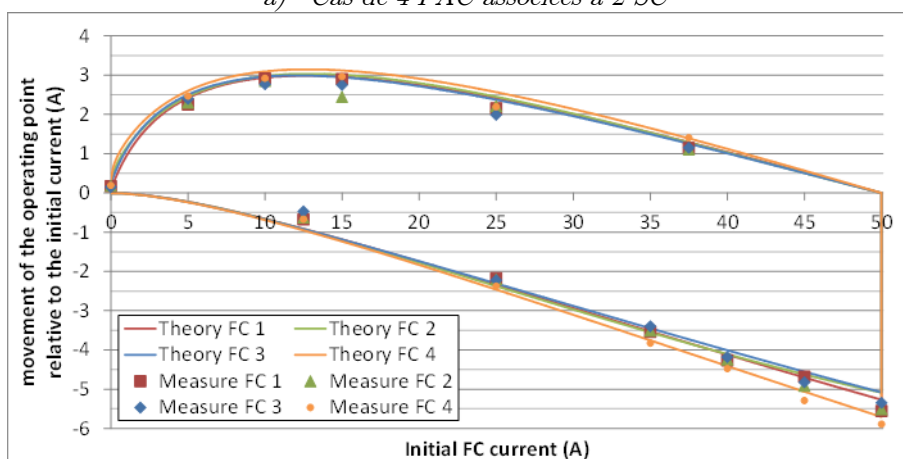
descendants. Le raisonnement est dual pour le cas des PAC 3 et 4 et du courant I_{M34} . Cependant le fait que la PAC 4 possède de meilleures performances électriques que la PAC 3 (mais aussi une impédance locale plus faible) s'ajoute au phénomène précédent : c'est la raison pour laquelle ce courant est plus important que le courant I_{M12} .

On profite de ces essais pour valider le principe de saut du point de fonctionnement présenté à la partie 3.1.3.2. Des mesures sur les échelons de courant de charge maximums à partir de différents points (0A→50A, 5A→50A, 10A→50A, ...) montants puis descendants (50A→0A, 45A→0A, 40A→0A, ...) ont été réalisées dans cette optique.

Ces mesures sont illustrées en **Figure III.43**. On observe d'abord que pour le cas 4PAC - 2SC le saut du point de fonctionnement est pratiquement deux fois inférieur au cas 4PAC - 4SC (qui est similaire au cas 1PAC - 1SC). On observe également que, plus l'impédance de la PAC est faible, plus le saut est important.



a) Cas de 4 PAC associées à 2 SC



b) Cas de 4 PAC associées à 4 SC

Figure III.43 : Comparaison mesure/théorie du saut du point de fonctionnement.

Comme exprimé plus haut, les variations rapides liées à la décharge du condensateur de double couche n'ont pu être étudiées que pour le cas 4PAC — 2SC. Elles sont illustrées en **Figure III.44**. On peut y remarquer :

- qu'elles sont constantes en proportion quel que soit l'échelon et donc indépendantes des courbes de polarisation des PAC.

- qu'elles sont plus élevées avec ce câblage que pour le cas 1PAC - 1SC (cf. section 3.1.3.3) : de l'ordre de 30% pour le cas 1PAC - 1SC contre 50% dans ce cas (4PAC - 2SC).

Les résistances globales liées au SC (R_{SC} + câbles) sont bien inférieures à celles liées aux PAC, ce qui montre que ce n'est pas le seul rapport des résistances qui donne ce pourcentage, auquel cas il serait supérieur à 50%. Les inductances liées aux SC celles liées aux PAC ne sont pas bien connues. En effet, les valeurs que nous avons obtenues par fitting sont très faibles pour les composants (entre 10^{-8} H et 10^{-7} H) et nous doutons de leur exactitude. Il faudrait réaliser des mesures à très haute fréquence ($>50\text{kHz}$) pour avoir plus de précision. Il est possible que le courant de départ de ce pic de charge/décharge des condensateurs de double couche soit lié au rapport des inductances. Cela peut être une combinaison des deux qui est responsable de ce rapport. Nous verrons dans le chapitre suivant que l'importance de cette variation rapide prise en charge par les PAC aurait a priori un impact très limité sur les dégradations possibles sur la PAC.

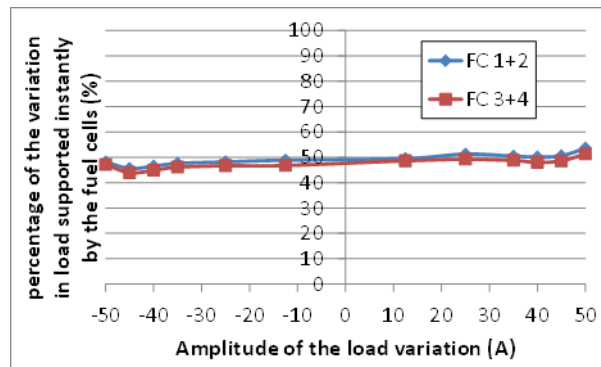
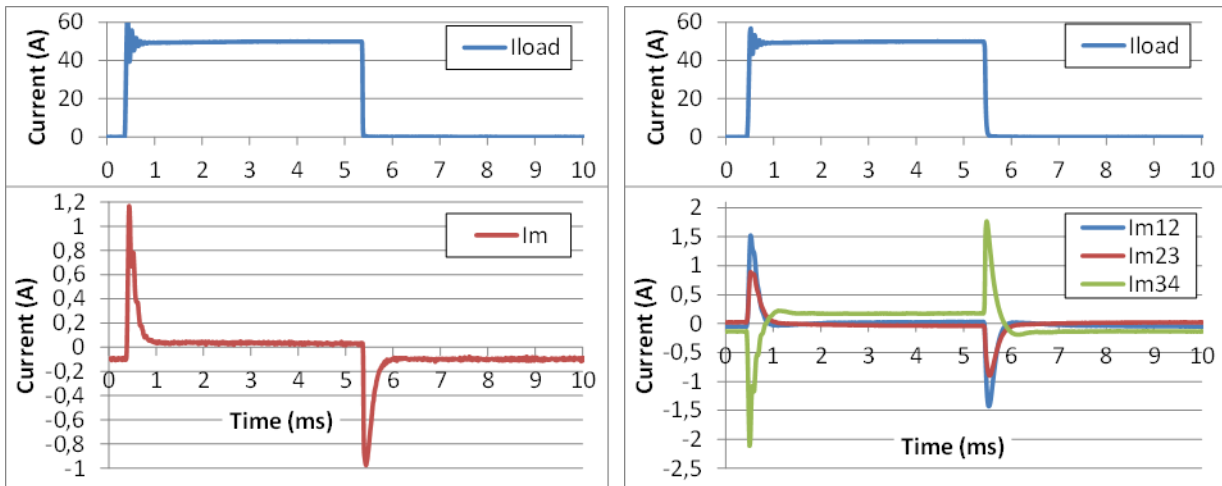


Figure III.44 : Variation rapide du courant au moment de l'échelon supportée par les PAC en fonction de la taille et du sens de l'échelon.

Sur la *Figure III.45* sont illustrés les courants milieu pour un profil créneau à haute fréquence (les autres courants étant similaires à ceux de la *Figure III.16*). On constate, comme pour le cas de 2PAC — 2SC, des pics de l'ordre de l'ampère (et toujours dans le même rapport que la *Figure III.42.b*) pour le cas 4PAC — 4SC). La principale différence réside dans la valeur après ces pics qui ici est pratiquement nulle. On peut en conclure que la symétrie joue beaucoup sur la valeur moyenne du courant milieu étant donné que le seul cas ici où ce courant n'est pas nul est lorsque les deux PAC voisines possèdent des performances éloignées.



a) Cas de 4 PAC associées à 2 SC

b) Cas de 4 PAC associées à 4 SC

Figure III.45 : Illustration des courants milieux pour un ensemble soumis à des créneaux 0A..50A à 100 Hz.

3.3.5.2 Réponse de l'hybridation de 4 PAC avec 2 ou 4 SC à des balayages en courant sinusoïdaux et de fortes amplitudes

En ce qui concerne les essais par balayage sinus 0A..50A du courant de charge, les effets sur la tension sont relativement similaires à ceux déjà exprimés. C'est pourquoi ils ne seront pas présentés une fois supplémentaire. Il en est de même pour la prédiction des tracés temporels par la méthode des plans de Ragone.

Cependant, le fait d'avoir des résultats d'essais sur l'architecture à 2 SC, celle à 4 SC et le même montage sans les SC permet une comparaison sur un même câblage. Par souci de place et pour éviter la redondance, seuls les résultats d'une PAC seront présentés étant donnée la similitude. La notation FC - ½UC représente une PAC de l'architecture 4PAC - 2SC et celle FC-UC a été mesurée sur le montage 4PAC - 4SC.

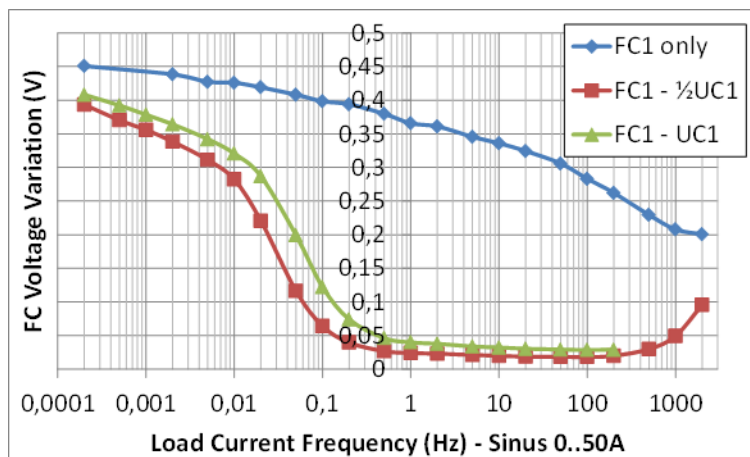


Figure III.46 : Variation de la tension PAC en fonction de la fréquence pour des sinus 0..50A — comparaison des différents cas.

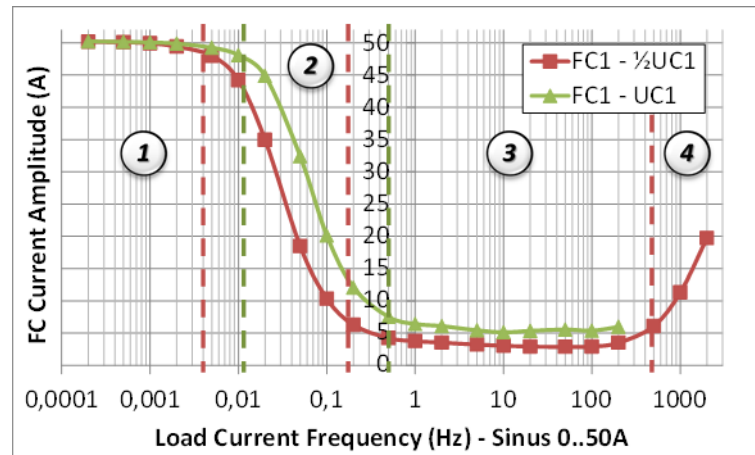


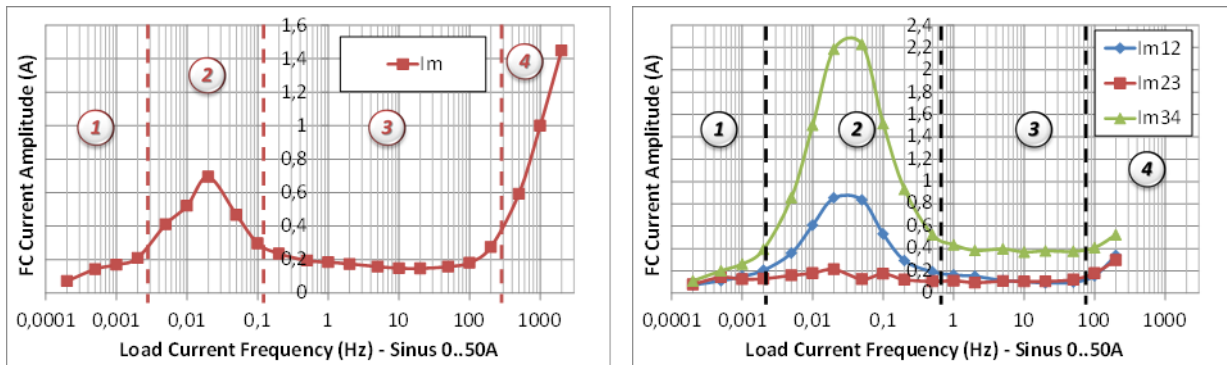
Figure III.47 : Amplitude du courant pris en charge par la PAC lors de l'application de sinus 0..50A pour différentes fréquences.

Tout d'abord, on observe sur la *Figure III.46* et la *Figure III.47* l'impact de la plus grande capacité équivalente pour le cas 4PAC — 2SC. Cette valeur de capacité provoque un déplacement de la courbe de variation de la tension PAC et de celle de l'amplitude du courant pris en charge par la PAC d'environ 1/3 à 1/2 décade vers les basses fréquences.

On peut aussi voir l'impact de la résistance plus faible de la branche capacitive dans le cas de 2 SC pour cette courbe. La diminution de la résistance provoque une légère diminution de la variation de tension PAC, de même pour l'amplitude du courant pour les hautes fréquences.

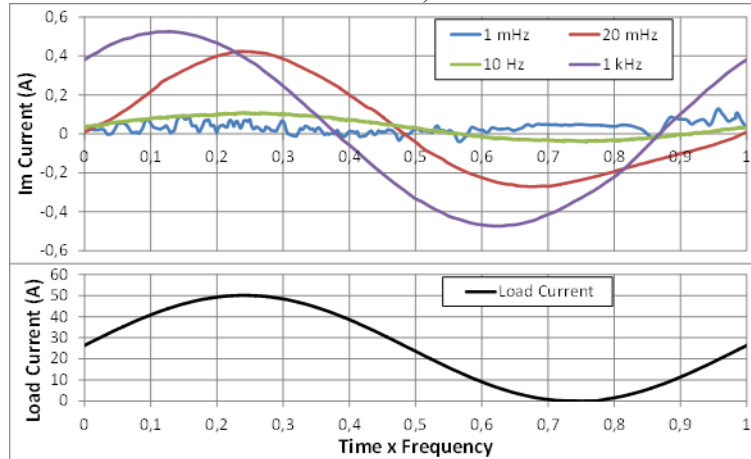
On retrouve les 3 zones exprimées à la partie 3.1.4 dans ces deux courbes (par soucis de lisibilité elles ne sont illustrées que sur la *Figure III.47*). Mais aussi, la quatrième zone (fréquences > 100Hz) qui avait été prédite précédemment est confirmée ici. Dans cette 4^{ème} zone, la part du courant pris en charge par la PAC, mais aussi la tension à ses bornes remontent lorsque l'on approche de la constante de temps des variations rapides (liées à la décharge des condensateurs de double couche). Etant données les périodes d'acquisition et la dynamique de la charge active utilisée, il n'a pas été possible de monter plus haut en fréquence. Cette remontée aurait sans doute atteint le niveau des variations rapides observée si cela avait pu être fait (c'est-à-dire 50% soit 25A pour le cas 4PAC — 2SC et une valeur difficile à prédire pour le cas 4PAC — 4SC car ces mesures n'ont pas pu être faites).

Ceci permet de définir une gamme de fréquences optimale pour l'utilisation d'un système PAC-SC hybridé directement : elle va se situer au niveau du plateau où la part du courant pris en charge par les PAC est la plus faible sur la *Figure III.47*, c'est-à-dire dans la zone 3 (les fréquences comprises environ entre 100mHZ et 1kHz, mais cela peut varier suivant les cas). Ces conclusions peuvent offrir une aide au choix du dimensionnement.



a) Cas de 4 PAC associées à 2 SC

b) Cas de 4 PAC associées à 4 SC



c) Exemple de formes temporelles du courant I_m mesuré pour quelques fréquences dans le cas de 4 PAC associées à 2 SC

Figure III.48 : Evolution de l'amplitude crête à crête du point milieu en fonction de la fréquence du courant de charge (sinus 0..50A).

Enfin, l'observation de l'amplitude du courant milieu permet de découvrir une zone (zone n°2 parmi les 4 zones précédentes) où son amplitude est forte. Cette zone n'avait pas été observée sur la *Figure III.30* (la forme de la courbe est différente). La principale différence entre les montages réside dans la symétrie.

Le pic dans la zone n°2 correspond à la zone où l'utilisation énergétique du SC est maximale : c'est la zone où la tension aux bornes du SC varie de manière importante et le courant aussi. Tandis que dans la zone 1 : la tension du SC varie beaucoup, mais il ne fournit pas de courant ; et dans la zone 3, sa tension ne varie presque pas, mais il prend en charge une part importante du courant prélevé sur l'ensemble hybridé. On retrouve le décalage d'environ 1/3 de décade dans ce pic lié à la valeur de la capacité équivalente.

3.3.6 Décharge forcée des SC dans une association à 4 PAC et 2 ou 4 SC

Nous allons tenter d'apporter quelques éléments de réponse à un point qui n'a pas encore été abordé dans ce chapitre : comment arrêter le système hybridé ?

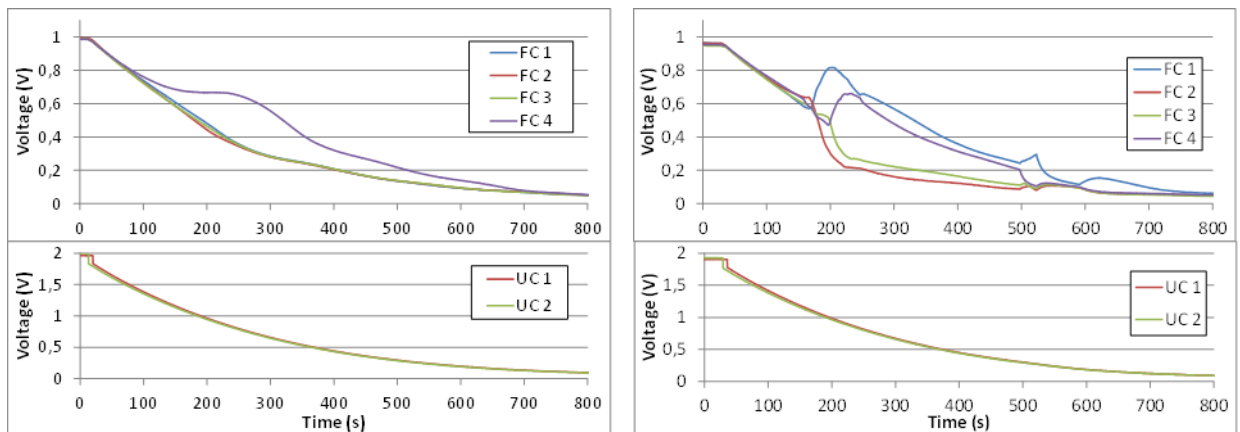
Plusieurs essais ont été réalisés dans cette optique. Au chapitre II, nous avons conclu que le balayage en azote d'une ou des deux électrodes ne permet pas de faire descendre le potentiel rapidement. En effet l'inertie sur la tension liée aux SC est conséquente.

Pour décharger le stockage, nous avons choisi de ne pas utiliser la charge active. Il y a risque de passer en tension négative sur les cellules si la quantité de courant prélevée est trop importante à cause de l'alimentation en série. Nous avons donc opté pour une décharge via une résistance de décharge connectée aux bornes de chaque SC ou aux bornes de l'ensemble des SC. Si l'on cherche à décharger les SC sans chasser les gaz actifs des PAC, ce sont elles qui vont fournir le courant à la résistance de décharge.

Etant données ces remarques, nous proposons de réaliser la décharge en deux étapes : la première où l'on chasse les gaz actifs à la cathode ou aux deux électrodes de la PAC pour les remplacer par de l'azote, la seconde où l'on décharge les SC via la résistance de décharge.

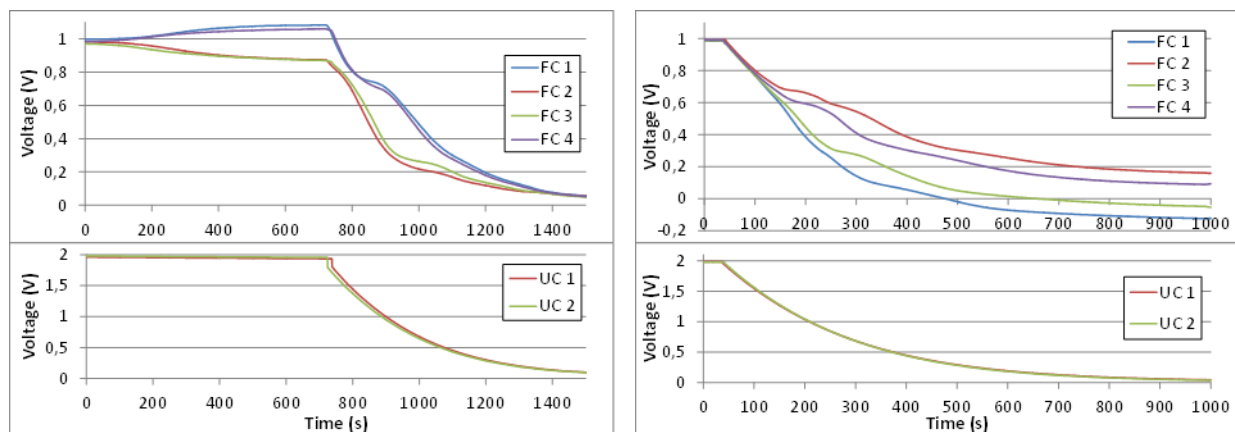
La **Figure III.49** montre différents essais réalisés pour la décharge du système 4PAC - 2SC. Ces essais ont été réalisés en même temps que les essais de précharge (**Figure III.39**) et avec les mêmes conditions, c'est-à-dire : à température ambiante, avec inertage uniquement de la cathode et une humidité non régulée.

La première phase d'inertage non représentée ici est un balayage à l'azote de la cathode aux débits indiqués. Durant cette première phase, aucune variation n'est perceptible sur les tensions. C'est pourquoi, lorsque l'on suppose qu'il n'y a plus de gaz actif à la cathode, des résistances sont connectées sur chaque SC. De manière générale, il s'écoule entre 5 et 10 minutes avant de considérer cette hypothèse établie.



a) Décharge sans point milieu, débit N_2 cathode de $30\text{mL}/\text{min}/\text{PAC}$

b) Décharge avec point milieu, variation du débit N_2 à la cathode au cours de la décharge



c) Décharge avec point milieu de 1Ω , débit N_2 cathode de 30mL/min/PAC d) Décharge avec point milieu, débits N_2 anode et cathode resp. 50 et 75mL/min/PAC

Figure III.49 : Décharge des SC du système 4 PAC — 2 SC à l'aide d'une résistance de décharge connectée aux bornes de chaque SC.

Dans la majorité des essais de décharge, le système se comporte bien : dans le sens où les tensions chutent simultanément et convergent vers 0V. Cependant dans quelques cas qui sont présentés ici, cela ne se passe comme dans le cas idéal. Les causes sont parfois obscures et le risque encouru sur la dégradation des PAC est méconnu mais possiblement important. Une tentative d'analyse est donnée dans les paragraphes qui suivent.

Dans la **Figure III.49.a)** (sans point milieu), on observe que si la tension d'une cellule chute, celles des autres montent et inversement. Ce sont les SC qui imposent la tension aux bornes des cellules. Comme pour la précharge, la somme des tensions des PAC est égale à la somme des tensions des SC. Le risque n'est pas de voir apparaître des tensions négatives mais plutôt des tensions positives élevées (3 cellules à 0Vdc et une à 4Vdc). Nous n'avons pas pu vérifier si ce risque est réel ou non.

Dans la **Figure III.49.b)** (avec point milieu), les débits d'azote sont placés initialement à 30mL/min/PAC. A un instant donné le débit de la PAC 1, puis celui de la PAC 4, sont augmentés à 75mL/min/PAC. On observe alors que les tensions de ces cellules montent au détriment de leur cellule associée. Malgré le fait que l'augmentation du débit assèche les membranes en question, cette augmentation a probablement permis à quelques molécules d' O_2 coincées hors de la zone active de se dégager et d'atteindre cette zone active pour en faire croître la tension. Enfin, toutes les tensions convergent vers zéro, ce qui est plutôt rassurant.

Dans l'essai de la **Figure III.49.c)**, la partie intéressante est que l'on observe un déséquilibre qui s'installe entre les cellules lors du balayage initial en azote. Simultanément deux cellules semblent aller vers l'OCV (qui se situent à environ 1,05V) et même un peu plus (la PAC 1 atteint 1,085V). Le fait que ces cellules divergentes soient identiques à celles du cas précédent ne semble pas lié puisqu'il s'est passé plusieurs essais (non présentés ici) entre ces deux, qui ont probablement rétabli l'équilibre entre l'humidité relative des membranes. En revanche, le point commun entre ces deux cellules est leur position extrême dans la mise en série pour l'hybridation, bien que cela ne semble pas permettre de justifier le phénomène. Dans

d'autres essais, on retrouve des cellules différentes soumises à ces variations : ce qui semble écarter l'hypothèse de la position des cellules comme cause. Ce phénomène ne semble pas lié à la résistance du point milieu car cela ne s'est pas produit sur d'autres essais. De plus, il est difficile de savoir si ces tensions auraient pu continuer à croître ou si, lors de la connexion des résistances aux SC, elles avaient atteint leur régime permanent. Enfin, toutes les tensions diminuent de manière à converger vers 0V. Ces essais ont été repris par la suite en remplaçant l'inertage de la cathode par celui de l'anode. On constate l'apparition de phénomènes identiques à ces 3 cas pour lesquels les causes ne sont pas claires.

Enfin, pour l'essai de la **Figure III.49.d**), la mise en gaz inerte a été appliquée simultanément à l'anode et à la cathode. Après l'attente d'un déséquilibre tel que celui observé dans la **Figure III.49.c**) qui n'est jamais apparu, les résistances sont connectées. Dans cet essai, le balayage en gaz a duré plus longtemps que les autres (environ 20 minutes). Au cours de la décharge, on observe que les tensions PAC se déséquilibrent comme pour les cas précédents, à la différence que ce déséquilibre n'est pas rattrapé. Ainsi lorsque les SC sont totalement déchargés, les tensions des PAC d'un même couple sont opposées avec une positive et l'autre négative : ce qui peut être dommageable sur la durée de vie des cellules.

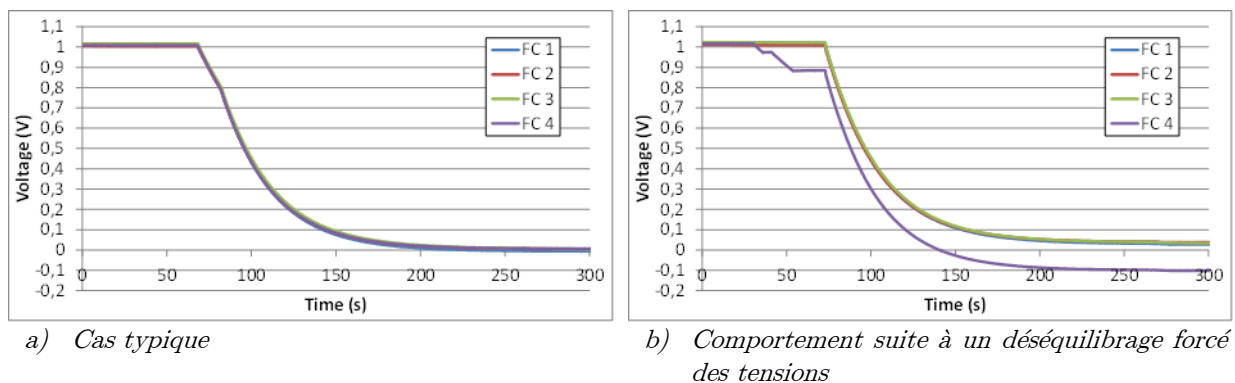


Figure III.50 : Décharge des SC du système 4 PAC - 4 SC à l'aide d'une résistance de décharge aux bornes de l'ensemble des SC.

La **Figure III.50** illustre des décharges réalisées sur l'architecture 4PAC-4SC. De même que pour les cas précédents, un inertage est déclenché, puis après quelques minutes, une résistance est connectée aux bornes de l'ensemble des SC.

Etant donné le peu de disparités entre les modules SC, on observe des tensions toujours équilibrées qui baissent simultanément en convergeant vers 0V quelle que soit l'électrode inertée ou même pour l'inertage des deux (illustré sur la **Figure III.50.a**)).

En revanche si l'on part d'un état provoqué où un SC possède une tension plus faible que les autres (cas qui pourrait se produire si une cellule avait une tension à vide plus faible par exemple), on constate que l'ensemble des SC se décharge de la même manière jusqu'à ce que la somme de leurs tensions soit nulle. Au final, on se retrouve avec une tension négative sur un module et légèrement positive sur les trois autres. Il en est de même pour les PAC. C'est un cas proche de celui observé à la **Figure III.49.d**).

En résumé de cette partie : étant donné le caractère aléatoire de certains phénomènes, les causes qui ne sont pas bien identifiées et les risques potentiels sur l'état de santé des cellules liés à l'application de tensions négatives (la littérature est très maigre sur le sujet), il est difficile d'établir un protocole de décharge du système sain. Par mesure de précaution, nous préférons éviter l'application de tensions négative sur les cellules.

Pour une architecture où chaque PAC possède son SC (4PAC-4 SC), il semblerait que la méthode la plus saine et proposant la décharge la plus maîtrisée soit de décharger chaque module SC indépendamment. Ainsi on s'assure de ne pas avoir de tensions négatives sur les cellules et que chacune atteigne 0V. Cependant ce principe de décharge et cette architecture semblent contraignants à installer sur un système industriel : doubler le nombre (et le coût) des SC pour obtenir au final une capacité de stockage divisée par 2, implanter un système de décharge sur chaque module et donc un jeu d'interrupteurs commandés sur chacun... Avec une telle architecture, on retrouve pratiquement les mêmes inconvénients que ceux dans l'association d'un système PAC autonome avec un système SC autonome lui aussi (avec ses circuits d'équilibrage).

Cependant, avec ce type architecture (4PAC — 4SC), le fait de laisser les SC chargés lors de la mise hors tension ne risque pas de faire apparaître des tensions plus élevées sur les PAC, mais le risque reste de consommer du carbone. D'un autre côté, il ne semble pas raisonnable de laisser une architecture 4PAC - 2SC sous tension et gaz inertes puisque des déséquilibres peuvent apparaître.

Pour le cas 4PAC — 2SC, l'inertage d'une seule électrode semble la meilleure solution, l'inertage des deux électrodes ayant créé des déséquilibres lors de la décharge (cf. **Figure III.49.d**)).

Pour le cas 4PAC — 4SC, il ne semble pas y avoir d'impact particulier sur ce sujet. Peut-être que le nombre d'essais réalisés n'a pas été suffisamment grand pour avoir un effet statistique sur les phénomènes aléatoires. Une fois les gaz actifs chassés, le risque pour l'état de santé de la PAC est lié à la tension appliquée aux différentes électrodes ; pour les tensions positives, la corrosion du carbone est la principale réaction parasite dégradante. Cette corrosion ne peut se produire qu'au-dessus de 0,207V, et elle commence à prendre des proportions importantes au-delà de 0,8V (cf. chapitre II).

La méthode proposée est donc de faire descendre la tension de l'ensemble en s'arrêtant dès qu'une des tensions de SC approche le 0V. Dans ce cas, la plupart des autres cellules devraient être placées hors de portée d'une dégradation importante du carbone ; l'énergie stockée est alors très faible et les SC finiront leur décharge naturellement à travers les PAC ou leur autodécharge.

Il faut tout de même garder en tête que, pour nos essais, dans la majorité des cas (tous ne sont pas présentés ici), la décharge s'est produite sans encombre et toutes les tensions convergent vers 0V. L'inversion du signe de tension ne s'est produite que dans des cas

particuliers : émulation de défaut de tension à vide sur une cellule ou inertage des deux électrodes pour l'architecture 4PAC — 2SC. En revanche, nous ne savons pas si, pendant la phase d'inertage et avant la phase de décharge dans le cas 4PAC-2SC, un déséquilibre d'une cellule peut entraîner une tension de +2V sur une cellule et 0V sur l'autre avec 2V pour le SC associé.

3.4 Conclusion

L'idée reçue que, lors d'échelons de courant, les courants entre PAC et SC se partagent selon le rapport des résistances internes des composants ($\Delta I_{PAC} = (R_{SC} / (R_{PAC} + R_{SC})) \cdot \Delta I_{CHARGE}$ et $\Delta I_{SC} = (R_{PAC} / (R_{PAC} + R_{SC})) \cdot \Delta I_{CHARGE}$) n'est pas vérifiée. Les courants se partagent avec deux constantes de temps (de l'ordre de la ms et de l'ordre de la s) selon un chemin qui sera exploré plus en détail par simulation dans le chapitre IV. À l'avantage de l'hybridation, la partie « visible » (lorsque l'on ne zoome pas à la ms) du partage des courants s'effectue en fonction du comportement quasi-statique de la PAC : ce qui améliore favorablement la répartition comparée à l'idée reçue précédente.

Concernant la mise en œuvre, il existe des défis au principe d'hybridation directe proposé. Tout d'abord sur un aspect thermique, tant que la PAC est maintenue à température relativement élevée (proche de 70°C), il est difficile d'y placer un ou plusieurs SC au plus proche étant donnée la chaleur conduite par les connecteurs en cuivre. Il est fort probable que dans ces conditions, la durée de vie des SC soit mise à rude épreuve. Il faudrait soit envisager des connecteurs conducteurs électriques mais isolants thermiques (ce qui n'est pas courant), soit envisager l'éloignement des SC par rapport à la PAC (dans ce cas la symétrie du système est à prendre en compte).

Concernant les phases de démarrage, la solution par connexion directe (PAC déjà sous gaz actifs, SC déchargés) ne semble pas raisonnable. Les appels de courant mis en jeu dans ce cas, autant sur la PAC que sur les SC, risquent d'avoir un impact sur leurs durées de vie si l'action est répétée régulièrement. Une solution est de limiter un des deux débits des gaz réactif pour limiter ce courant d'appel

L'association de plusieurs cellules PAC par SC exige tout de même quelques précautions lors des phases de mise en gaz et d'arrêt pour un système connecté directement (sans contacteur intermédiaire). Tandis que, pour l'association d'une cellule PAC par cellule SC, peu de précautions sont nécessaires. Les principaux risques lors des phases de mise en gaz et arrêt pour un système à 1 PAC par SC et un système à 2 PAC par SC, qui ont été relevés lors de ces essais, sont donnés dans le **Tableau III. 3**. Rappelons que ces risques sont potentiels et pas toujours réels et qu'il pourrait être possible de mettre en place des systèmes ou des procédures simples permettant de réduire ces risques que nous n'avons pas imaginés. Également, il faut garder en tête que d'autres intérêts se dégagent d'un système à 2 PAC par SC tel qu'une meilleure répartition des courants ou une meilleure utilisation énergétique des SC. Il y a la possibilité que les phénomènes observés ne soient pas tous dégradants pour les cellules,

cependant notons que la solution avec une PAC par SC et une résistance de décharge par SC semble éviter les risques d'apparitions de tension négatives ou trop élevées sur les PAC, de courants à travers de PAC sous gaz inactifs et les phénomènes de « rejets » de tension déjà mentionnés. Remarquons que cette dernière solution est un des montages principaux mis en œuvre par Nissan®, brièvement détaillé dans le chapitre 1 et breveté dans [NIS-05].

Constat sur les PAC	Montage	Phase	Solution proposée
Tensions négatives	• 2 PAC / SC	• Mise en gaz	• Associer 1 PAC par SC
Courants circulant dans une PAC sans gaz actif	• 2 PAC / SC	• Mise en gaz	• Associer 1 PAC par SC
Courant important dans le point milieu	• 2 PAC / SC • 1 PAC / SC	• Mise en gaz	• Le dimensionner en fonction • Accepter un dépassement durant quelques secondes
Tensions élevées	• 2 PAC / SC	• Inertage	• Associer 1 PAC par SC
Tensions négatives	• 2 PAC / SC • 1 PAC / SC	• Décharge dans R	• Décharger les SC avec une résistance par SC
Des tensions « rejetées » d'une PAC sur l'autre	• 2 PAC / SC	• Mise en gaz • Inertage • Décharge	• Associer 1 PAC par SC

Tableau III. 3 : Principaux constats relevés pendant les essais lors des phases de mise en gaz et arrêt pour les montages à 1 PAC par SC et un système à 2 PAC par SC

Hormis ces aspects, des outils et méthodes ont été mis en place pour aider à dimensionner une association directe de PAC et de SC valable quelle que soit l'architecture employée :

- le « saut du point de fonctionnement » nous renseigne sur les variations maximales que pourra subir la PAC,
- l'utilisation des plans de Ragone permet de retrouver les courants et tensions des éléments dans certains cas.
- La distinction du comportement de l'ensemble hybridé en 4 zones permet de situer une zone où l'hybridation sera optimale pour un couple PAC/SC.

Enfin, rappelons que les objectifs d'une hybridation directe sont :

- Réduire/supprimer les recommandations liées au dI/dt pour l'utilisation de la PAC
- Simplifier la mise en œuvre des auxiliaires, moins d'exigences sur leur rapidité
- Eviter le surdimensionnement de la PAC (pour un profil chahuté)
- Simplification du système : minimisation du nombre de CVS, pas de gestion du stockage (autogéré par la PAC)
- Améliorer le caractère source de tension de la PAC
- Augmenter la durée de vie de la PAC sur une utilisation en profil « intermittent »

La suppression des dI/dt infinis sur la PAC n'est pas possible par l'hybridation directe si l'ensemble est soumis à des échelons. En revanche, on est capable de les quantifier et de les borner. On est capable également de prédire les dI/dt maximum que subira la PAC hybridée directement après le saut du point de fonctionnement. Ce qui peut permettre, par un choix adéquat d'association de PAC et de SC, de soulager les auxiliaires tels que les régulations de pression, de débit et surtout le compresseur dans le cas d'une PAC H_2 /Air.

L'hybridation directe permet à l'utilisateur d'effectuer des profils chahutés, voire des échelons de courant sans risques (ou du moins avec des risques limités) pour la PAC et son environnement, avec une réduction sur la variation de tension en sortie occasionnée.

Une réduction des contraintes mécaniques liées aux variations de pression au niveau de la membrane, lors de l'application d'un profil « intermittent », devrait pouvoir en augmenter la durée de vie. Mais dans quelle mesure ? Une comparaison de durée de vie d'une PAC hybridée et une non hybridée sur des essais d'endurance serait nécessaire pour confirmer et quantifier cet aspect.

La modélisation du système doit pouvoir nous donner une première idée sur le fonctionnement intime de la PAC lors de différents profils de courant dans le cas hybridé (et dans le cas non hybridé). Elle doit aussi nous permettre de rechercher les paramètres pouvant être témoins de cette usure que l'on pourra suivre lors d'essais d'endurance. C'est l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE IV

Simulation et analyse d'une hybridation directe

Les chapitres II et III ont porté sur une analyse par l'expérimentation de l'hybridation directe d'une ou plusieurs cellules PAC, avec un ou plusieurs SC.

Des explications théoriques ont été apportées dès que cela était possible. Malgré tout, il nous est apparu nécessaire de mettre en place une simulation de l'hybridation directe afin de confirmer ces éléments de théorie et de pouvoir pénétrer artificiellement au sein des différentes couches de la PAC. Il s'agit aussi de saisir cette occasion pour mettre à l'épreuve le modèle dynamique fort signal, et la paramétrisation associée, développées au laboratoire depuis plusieurs années. Concernant les supercondensateurs, l'expérience du laboratoire étant beaucoup plus limitée, nous nous appuyerons sur les modèles de la littérature. Enfin, nous considérerons le câblage qui joue un rôle prépondérant comme cela a été illustré à plusieurs reprises au chapitre III.

Nous exposerons successivement la modélisation de chacun des éléments (PAC, SC, câblage) avant de nous lancer dans la simulation à proprement parler. Ces simulations se « limiteront » au cas de l'association de 2 cellules PAC et 2 SC avec ou sans point milieu.

4.1 Modélisation et paramétrisation associée d'une cellule PAC

Le modèle et l'approche de paramétrisation associée qui seront utilisés résultent de nombreux travaux antérieurs réalisés au laboratoire. Ils ont été formalisés dernièrement dans [RAL1-11]. Nous invitons le lecteur à consulter cette référence pour les détails. L'approche globale utilisée a fait ses preuves appliquée au cas de la PAC H₂/O₂, de la PAC H₂/Air et de l'électrolyseur PEM. C'est pourquoi nous la reprenons dans la présente thèse.

Le temps imparti ne nous a pas permis de consacrer toute la durée voulue pour effectuer cette tâche qui a fait l'objet d'un stage de Master Recherche en parallèle de la dernière année de cette thèse. Ainsi, une partie de ce qui est présenté dans cette section, de même que les simulations proposées dans les sections suivantes, s'inspireront très largement des travaux de Dies Van Laethem et de son rapport [LAE-12].

4.1.1 Rappel du modèle dynamique fort signal d'une PAC et du modèle d'impédance qui en découle

Le modèle dynamique fort signal que nous allons utiliser est rappelé sur la *Figure IV.1*. Il est introduit plus précisément dans l'Annexe 1. Comme déjà signalé, il est présenté plus en détail dans [RAL1-11].

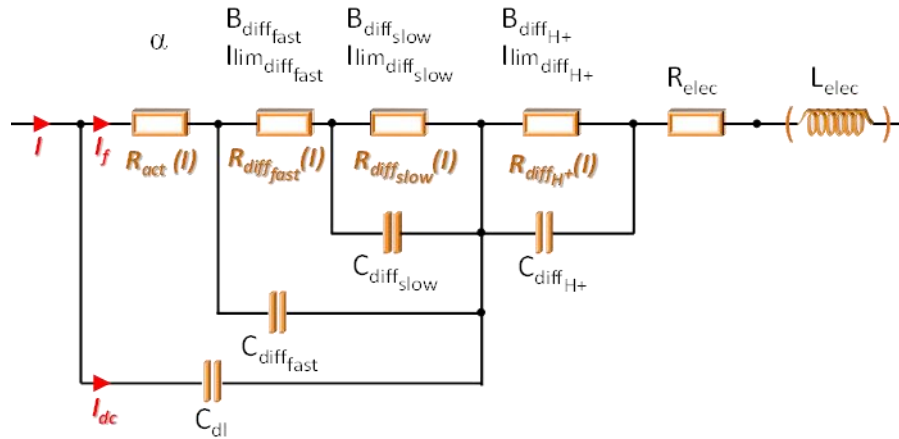


Figure IV.1 : Modèle dynamique fort signal utilisé avec la liste des paramètres à identifier pour chaque phénomène (notés en noir).

Notre objectif est de déterminer les 15 paramètres (si l'on inclut L_{elec}) représentés sur la **Figure IV.1** associés aux phénomènes d'activation, de diffusion des espèces et aux pertes de conduction des charges. Parmi ces paramètres, quatre (les C_{diff_xxx} et C_{dl}) concernent les aspects dynamiques et tous les autres l'aspect statique.

Dans sa première étape, la méthodologie utilisée pour la paramétrisation de ce modèle reposera sur le modèle d'impédance de la PAC. Ce modèle est obtenu par dérivation de ce modèle dynamique fort signal (seuls les termes du 1^{er} ordre sont conservés ; les termes croisés sont négligés). Le modèle d'impédance obtenu est présenté sur la **Figure IV.2**. Toutes les formules définissant les différents paramètres sont détaillées dans l'Annexe 1.

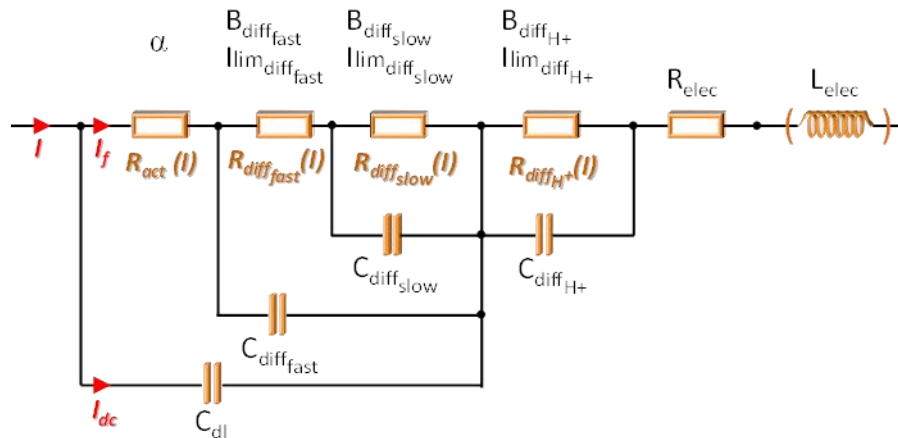


Figure IV.2 : Modèle d'impédance de la PAC utilisé avec la liste des paramètres à identifier pour chaque phénomène (notés en noir).

Dans [RAL1-11] ce modèle est également appelé « modèle petit signal » car il illustre le comportement dynamique de la PAC pour de faibles excitations en courant autour d'un point de fonctionnement.

Sur la **Figure IV.2**, nous pouvons constater que, suite à l'opération de dérivation, les différentes sources de courant pilotées en tension deviennent alors des résistances puisqu'une

relation de type ohmique relie désormais tension et courant. Ces résistances sont fonction du point de fonctionnement (du courant plus exactement) et varient donc tout au long de la courbe de polarisation (cf. Annexe 1).

Les sources E_{rev} et I_n disparaissent en revanche lors de la dérivation ainsi que la dépendance des pertes d'activation au courant d'activation I_0 .

Lorsque l'on observe des spectres d'impédance réels, des non linéarités apparaissent clairement (les demi-cercles théoriques attendus pour chaque couple R//C sont plus ou moins fortement déformés). Ces non linéarités sont à relier notamment aux réseaux de pores qui existent au niveau des électrodes. Ils peuvent aussi matérialiser des couplages dynamiques plus ou moins complexes entre les différents phénomènes. Afin de considérer ces non-linéarités, des puissances non entières sont introduites au niveau de l'impédance de chaque phénomène (cf. Annexe 1) conformément à [RAL1-11]. Nous introduisons alors quatre nouveaux paramètres qu'il s'agira également d'identifier : pne_{act} , $pne_{diffslow}$, $pne_{diffast}$, $pne_{diff H+}$.

Une puissance non entière égale à 1 correspondra à un R//C idéal (demi-cercle parfait dans le plan de Nyquist). Une puissance non-entière égale à $\frac{1}{2}$ correspondra à une infinité de circuits R//C (demi-cercle qui se déforme progressivement pour tendre aux HF vers une droite de pente 45° dans un plan de Nyquist normalisé).

Ces puissances non-entières auront assez peu d'impact aux basses fréquences. Elles seront négligées pour le régime quasi-statique et considérées de manière très simplifiée dans notre modèle dynamique fort signal. Cela pourrait constituer une piste d'amélioration si nécessaire dans le futur.

Finalement, nous avons 19 paramètres à identifier pour bien modéliser le comportement dynamique de la PAC sur une échelle fréquentielle très large, ainsi que le comportement statique.

4.1.2 Procédure de paramétrisation du modèle dynamique fort signal suivie

Comme nous venons de le voir au paragraphe précédent, nous avons à identifier des paramètres statiques et dynamiques pour pouvoir simuler le modèle dynamique fort signal. Nous allons appliquer, pour cette thèse, la méthodologie qui a été proposée et validée dans [RAL1-11]. Signalons que cette méthodologie a été également reprise et validée avec succès dans [ZEI-11].

La méthodologie utilisée est présentée sur la *Figure IV.3*.

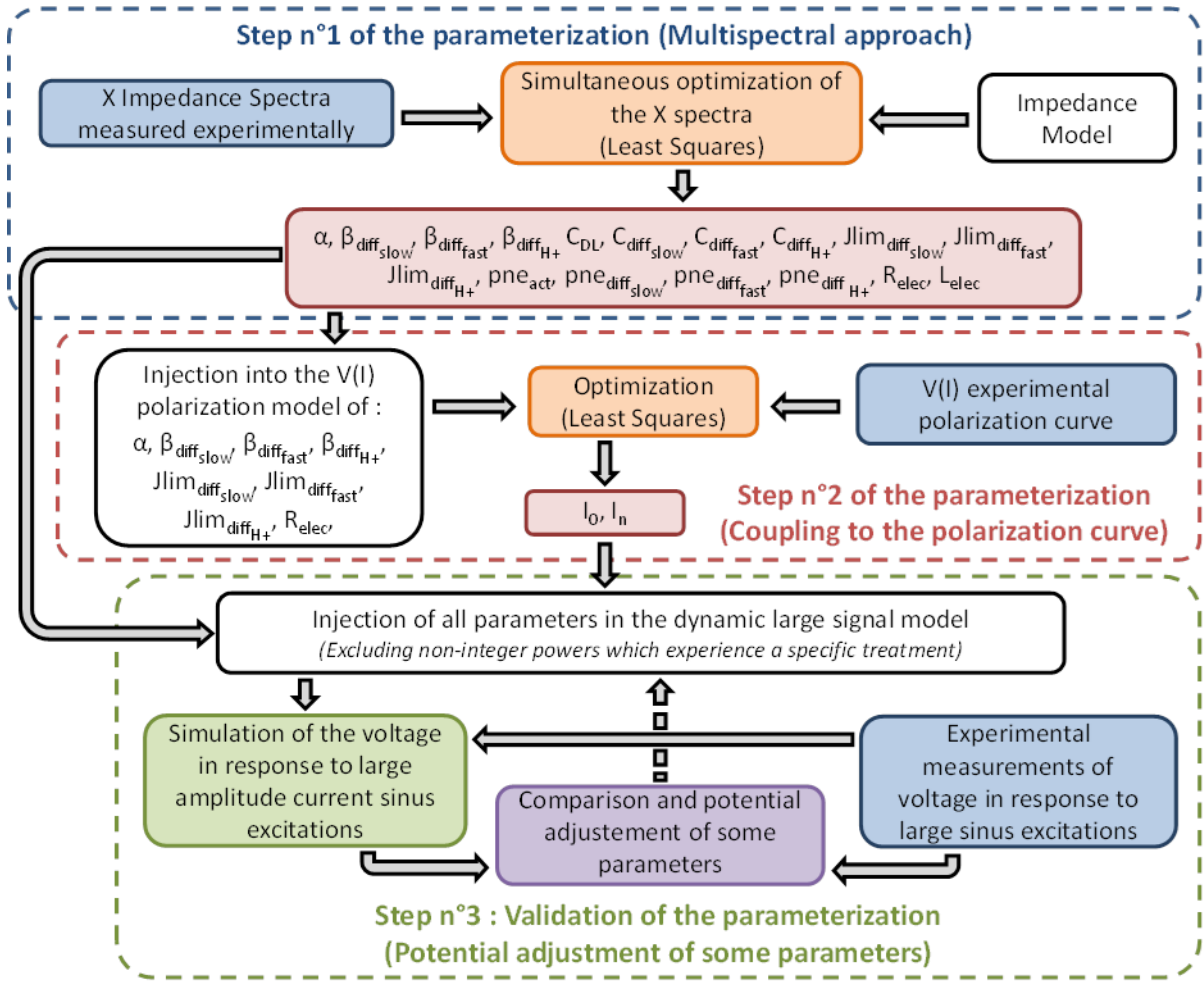


Figure IV.3 : Procédure de paramétrisation et de validation du modèle dynamique fort signal d'une PAC utilisée.

La méthodologie utilisée est présentée sur la **Figure IV.3** : elle comporte 3 étapes :

- **Première étape (approche multispectre)** : elle s'appuie sur le modèle d'impédance présenté au paragraphe précédent et détaillé en Annexe 1. Comme les grandeurs de ce modèle d'impédance s'adaptent intrinsèquement au courant débité par la PAC ($R_{act}(I)$, $R_{diffslow}(I)$, $R_{difffast}(I)$, $R_{diffH+}(I)$ et $R_{elec}(I)$), l'approche consiste à identifier par optimisation, à l'aide de plusieurs spectre expérimentaux, un jeu unique de paramètres permettant de tous les décrire. C'est ce qui est appelé « approche multispectre » ans [RAL1-11]. Nous verrons plus loin que le nombre de spectres expérimentaux retenus influe sur la qualité de la paramétrisation. L'optimisation qui est réalisée l'est, en fait, plus exactement sur les parties réelles et imaginaires du modèle d'impédance. Elles sont détaillées, notamment leurs liens avec les différents paramètres et le courant, en Annexe 1. A l'issue de cette première étape, pratiquement tous les paramètres ont été déterminés (cf. **Figure IV.3**)
- **Deuxième étape (couplage à la courbe de polarisation)** : comme vu au paragraphe 4.1.1, certains paramètres disparaissent lors de l'étape de dérivation du modèle fort signal afin d'obtenir le modèle d'impédance. Dans notre cas, exactement deux paramètres disparaissent : le courant d'activation I_0 et le courant parasite interne I_n .

Nous sommes alors contraints de recourir à la courbe de polarisation pour déterminer les derniers paramètres. Tous les paramètres statiques identifiés, lors de la première étape (cf. *Figure IV.3*), sont d'abord injectés dans le modèle quasi-statique. On procède ensuite à une optimisation sur I_0 et I_n afin de minimiser l'écart entre ce modèle partiellement paramétré et la courbe de polarisation expérimentale. A l'issue de cette deuxième étape, tous les paramètres du modèle dynamique fort signal ont été identifiés.

- **Troisième étape** (validation du modèle, ajustement éventuel de quelques paramètres) : Notre modèle dynamique fort signal est essentiellement paramétré à partir de caractérisations dynamiques petit signal. L'approche multispectre revient en effet à appréhender le comportement fort signal de la PAC, de proche en proche, à partir des comportements dynamiques petit signal tout au long de la courbe de polarisation. Cette troisième étape a pour objectif de valider que le modèle ainsi paramétré permet bien de prédire le comportement dynamique de la PAC pour des excitations en courant de fortes amplitudes. Comme cela est détaillé sur la *Figure IV.3*, tous les paramètres identifiés lors des étapes 1 et 2 (à l'exception des puissances non-entières) sont injectés dans le modèle dynamique fort signal. Plusieurs simulations sont alors réalisées à partir de courants sinusoïdaux de larges amplitudes expérimentaux. Les réponses en tension du modèle sont ensuite comparées à celles mesurées expérimentalement. Le cas échéant, comme dans [RAL1-11], certains paramètres peuvent être légèrement ajustés pour affiner le comportement du modèle.

4.1.3 Protocole expérimental pour obtenir les données expérimentales nécessaires à la paramétrisation du modèle dynamique fort signal

La méthodologie de paramétrisation que nous allons appliquer requiert de nombreux relevés expérimentaux : courbe de polarisation, spectres d'impédance le long de cette courbe de polarisation et balayages sinusoïdaux en courant de fortes amplitudes à différentes fréquences.

Comme de multiples campagnes sont envisagées, il s'agit d'établir un protocole expérimental clair, répétable et d'une durée raisonnable. Ce protocole, non explicité en détails dans [RAL1-11], est détaillé dans l'annexe 2. Il a été appliqué dans la présente thèse à des monocellules H_2/O_2 de 25 cm^2 dont l'humidité des gaz n'est pas régulée, et dont les débits de fuite sont fixes. L'utilisation d'un débit de fuites fixe est un choix peu usuel. Il résulte d'un compromis (débattu dans le chapitre III) entre le matériel utilisé et l'exigence d'une reproductibilité des essais.

La philosophie de ce protocole, détaillée en Annexe 2, peut tout à fait être réutilisée pour d'autres technologies de piles telles que des PAC alimentées en H_2 /Air, monocellules ou stacks.

Notre protocole d'essais est résumé, pour partie, sur la *Figure IV.4*.

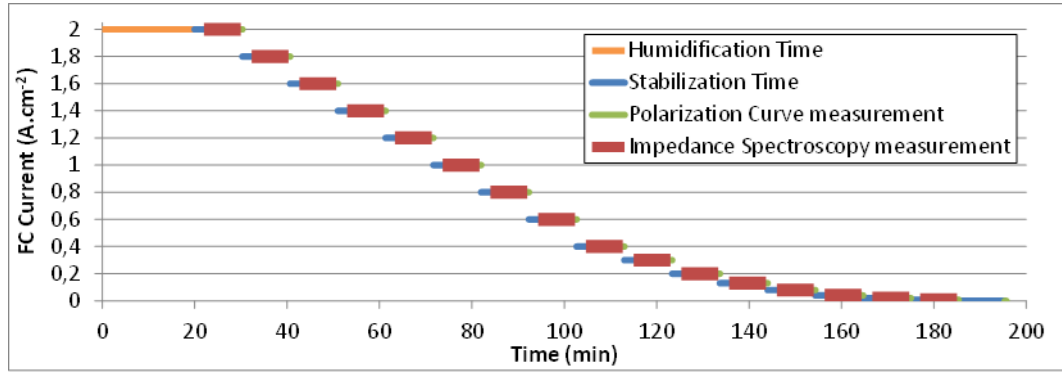


Figure IV.4 : Tracé temporel du protocole de caractérisation.

Nous traçons la courbe de polarisation par escaliers de courant. A chaque palier, nous effectuons une spectroscopie d'impédance. Au total 16 spectres seront tracés et la courbe de polarisation comportera 17 points. Les spectroscopies d'impédance sont des spectroscopies entrelacées [PHL-09] afin d'évaluer la stabilité du point de fonctionnement pendant les mesures. Le domaine fréquentiel est parcouru dans le sens décroissant de 50kHz à 10mHz par répartition logarithmique.

Pour les balayages sinusoïdaux en courant de forte amplitude, les fréquences suivantes ont été considérées : 1mHz, 2mHz, 5mHz, 10mHz, 20mHz, 50mHz, 100mHz, 200mHz, 500mHz, 1Hz, 2Hz, 5Hz, 10Hz, 20Hz, 50Hz, 100Hz, 200Hz, 500Hz.

Au regard du très grand nombre de caractérisations à réaliser et à répéter, tout le protocole a été automatisé.

4.1.4 Application de la première étape d'identification des paramètres du modèle : approches multispectres d'impédance.

4.1.4.1 Paramètres à identifier

La caractérisation ayant été effectuée sur plusieurs points de courant, on cherche à optimiser un seul jeu de paramètres constants. Cette approche est bien justifiée parce qu'on a fait l'hypothèse pendant la modélisation que les paramètres sont indépendants de la densité de courant.

Cependant, l'expérience du laboratoire a montré que la dépendance vis-à-vis du point de fonctionnement pour certains paramètres est nécessaire dans l'absolu. Les seuls paramètres qui sont identifiés avec une dépendance supposée au courant seront la résistance ohmique et les différents courants limites.

Le critère d'optimisation choisi est un critère du type « moindres carrés » qui cherche à minimiser la fonction de l'Equation (IV.1) :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{(Z_{mes,ij}^{Re} - Z_{mod,ij}^{Re})^2}{(\max(Z_{mes,i}^{Re}))^2} + \frac{(Z_{mes,ij}^{Im} - Z_{mod,ij}^{Im})^2}{(\max(\text{abs}(Z_{mes,i}^{Im})))^2} \quad ; \quad \text{Equation (IV.1)}$$

Où “ n ” désigne le nombre de points de fonctionnement considérés et “ m ” est le nombre de points expérimentaux par point de fonctionnement, donc le nombre de fréquences excitées. “ Re ” indique la partie réelle, “ Im ” la partie imaginaire, “ mes ” une valeur mesurée et “ mod ” une valeur calculée à partir du modèle.

La valeur absolue dans le deuxième dénominateur est nécessaire parce que la pile montre un comportement capacitif ou inductif, dépendant de la fréquence. La notation des différents paramètres pour la suite du chapitre est donnée dans le **Tableau IV.1**.

Paramètres constants				Paramètres fonctions du courant	
Paramètre	symbole	Paramètre	symbole	Paramètre	symbole
Coefficient d'activation	α	Capacité équivalente de diffusion	C_{diffH+}	Résistance électrique	R_{elec}
Coefficient de diffusion des gaz dans la couche d'activation	β_{diff} (eq. à $\beta_{diff fast}$)	Puissance non-entière d'activation	pne_{act}	Courant limite de diffusion des gaz dans la couche d'activation	$J_{limdiff}$ (eq. à $J_{dim, diff fast}$)
Coefficient de diffusion des gaz dans la couche de diffusion	β_{diffle} (eq. à $\beta_{diff slow}$)	Puissance non-entière de diffusion	pne_{diff}	Courant limite de diffusion des gaz dans la couche de diffusion	$J_{limdiffle}$ (eq. à $J_{dim, diff slow}$)
Coefficient de diffusion protonique	β_{diffH+}	Puissance non-entière de diffusion	pne_{diffle}	Courant limite de diffusion protonique	J_{limH+}
Capacité de double couche	C_{dc} (eq. à C_{DL})	Puissance non-entière de diffusion des protons	pne_{diffH+}		
Capacité équivalente de diffusion	C_{diff} (eq. à $C_{diff fast}$)	Inductance	L		
Capacité équivalente de diffusion	C_{diffle} (eq. à $C_{diff slow}$)				

Tableau IV.1 : Paramètres constants et fonctions du courant identifiés par la méthode multispectre.

4.1.4.2 Influence du nombre de spectroscopies d'impédance utilisées pour la paramétrisation.

Si nous voulons déterminer un jeu unique de paramètres constants, il est normal de se demander combien de spectroscopies d'impédance il faut prendre en compte afin d'assurer la convergence du jeu de paramètres.

Nous avons refait l'optimisation pour différents nombres de jeux de spectroscopies. Nous avons divisé chaque paramètre par sa valeur maximale rencontrée pendant les itérations afin de le rendre adimensionnel et de mettre tous les paramètres sur la même échelle. Ces paramètres normalisés sont indiqués par une étoile (*).

La **Figure IV.5** montre le résultat des différentes optimisations pour une des deux monocellules. Chaque optimisation a démarré à partir des mêmes paramètres initiaux et les conditions de convergence étaient toujours les mêmes.

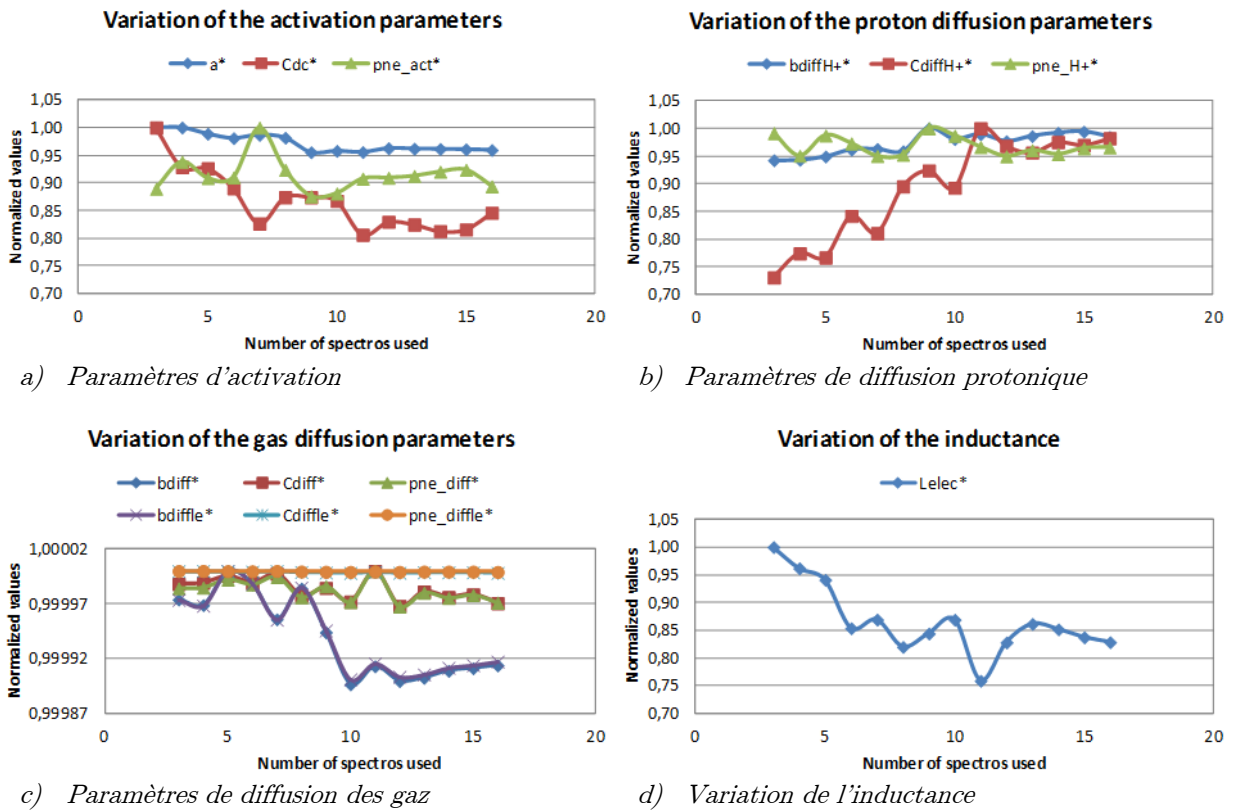


Figure IV.5 : Variation des paramètres constants en fonction du nombre de spectroscopies.

Il est clair que, même en tenant compte de 16 spectroscopies, les paramètres n'ont pas tous convergé vers des valeurs complètement figées. Le coefficient d'activation α et les paramètres décrivant la diffusion des protons semblent converger à partir d'une douzaine de spectres. Par contre, les valeurs pour la capacité de double couche, la puissance non-entière d'activation et l'inductance ne semblent pas complètement stabilisées. Les paramètres de diffusion des espèces ne bougent quasiment pas. Mais nous ne pouvons absolument pas généraliser ce dernier résultat : ceci est une particularité pour les monocellules identifiées comme on le verra dans la prochaine section.

Tenant compte de ces résultats, nous avons effectué l'optimisation finale sur le maximum de spectroscopies, c'est-à-dire 16. Pour les futures identifications, nous conseillons de faire toujours une étude de convergence et d'enregistrer plus de spectroscopies si possible, car, de manière générale, plus il y aura de données, plus l'optimisation sera précise. De plus, certaines PAC n'ont pas la même forme spectrale que celles-ci, les conclusions peuvent être différentes.

4.1.4.3 Paramètres identifiés à l'issue de l'approche multispectre

La **Figure IV.6** montre le résultat de l'optimisation sur quelques spectres d'une des deux monocellules. Pour les fortes densités de courant, nous remarquons immédiatement la présence d'un seul cercle de diffusion (aux fréquences balayées (cf. Annexe 2)) légèrement évasé. Comme évoqué dans les études précédentes du laboratoire, ce n'est pas le cas pour toutes les technologies de cellules. Il est donc normal que nous identifions des impédances de diffusion rapide et de diffusion lente particulièrement petites pour les monocellules caractérisées.

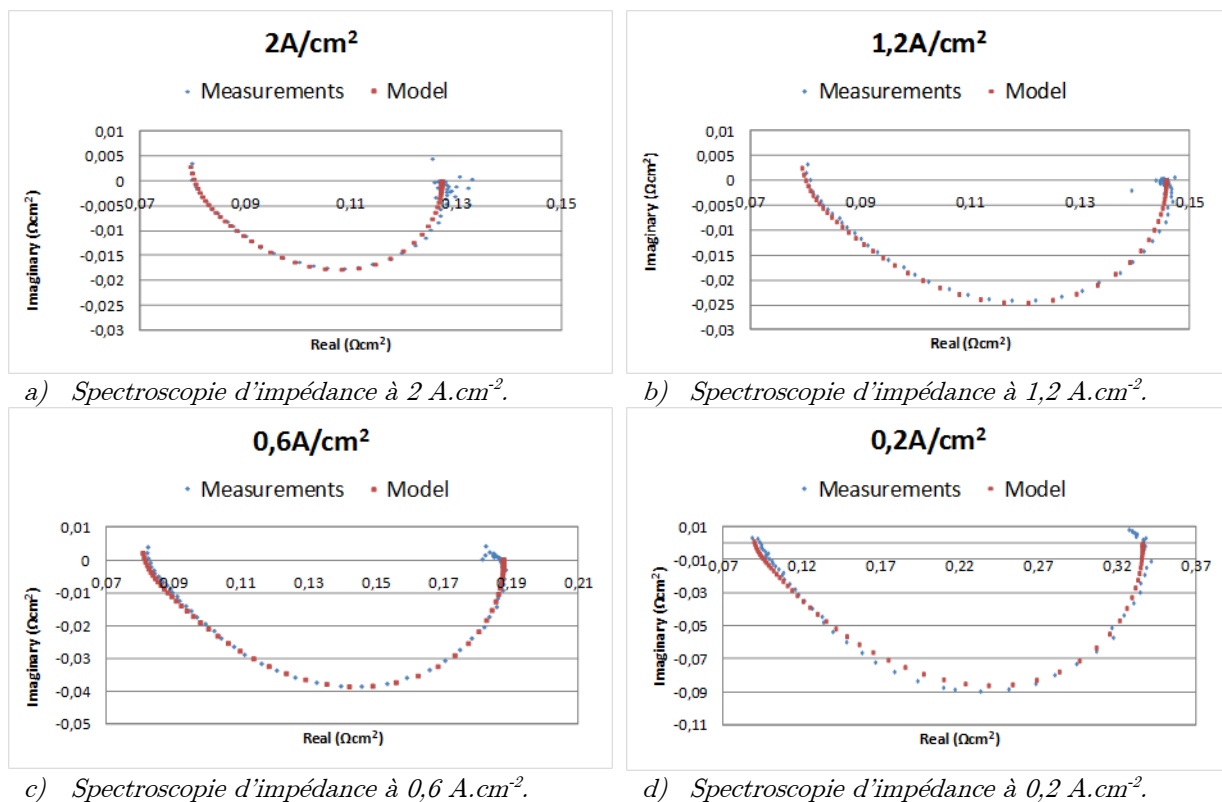


Figure IV.6 : Illustration de quelques résultats de l'optimisation multispectre pour la PAC2

On peut observer deux phénomènes anormaux illustrés en *Figure IV.7*.

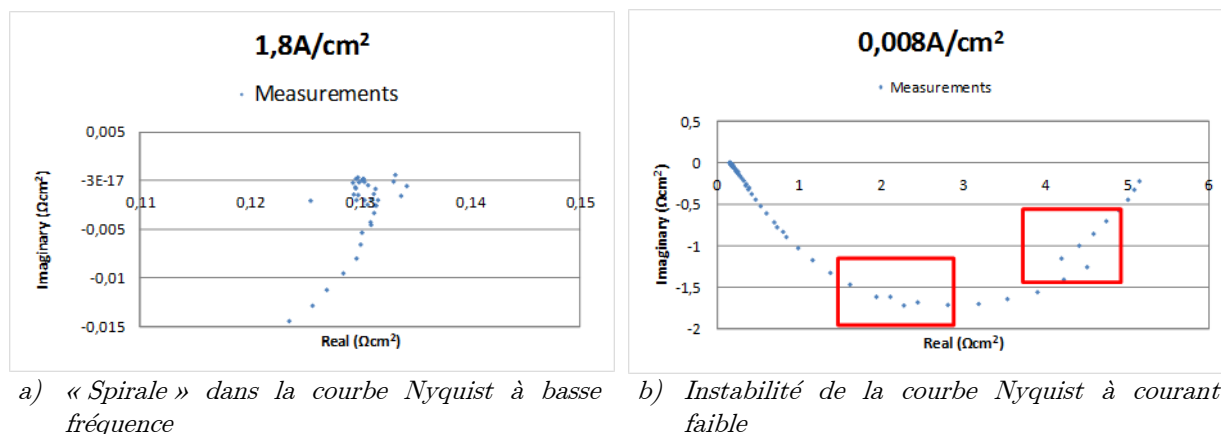


Figure IV.7 : Anomalies observées dans les spectroscopies

Pendant l'optimisation, tous les points de mesures ont été pris en compte, sauf les basses fréquences inférieures au premier point dont la partie imaginaire devient positive que nous avons à l'heure actuelle du mal à expliquer (*Figure IV.7.a*).

Le modèle utilisé ne permet pas de rendre compte de ce type de forme spectrale. L'impact de cette spirale étant très faible sur le comportement général de la cellule, le meilleur choix semble de ne pas en tenir compte.

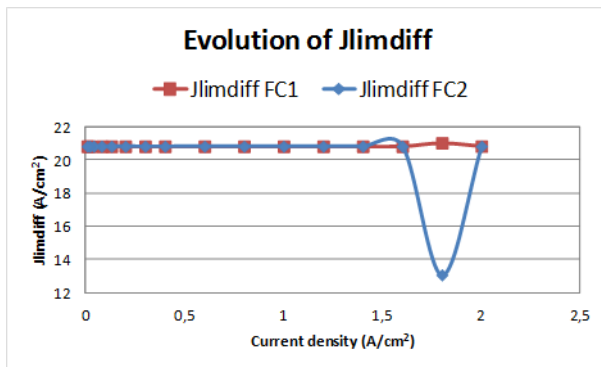
Nous avons choisi de ne pas supprimer les points instables (*Figure IV.7.b*), marqués par des « sauts » de la courbe Nyquist, puisque les supprimer consisterait à ne pas tenir compte

d'une partie importante des spectres à très bas courant. L'optimisation réalisée moyenne ces phénomènes dont une explication est proposée dans l'annexe 2.

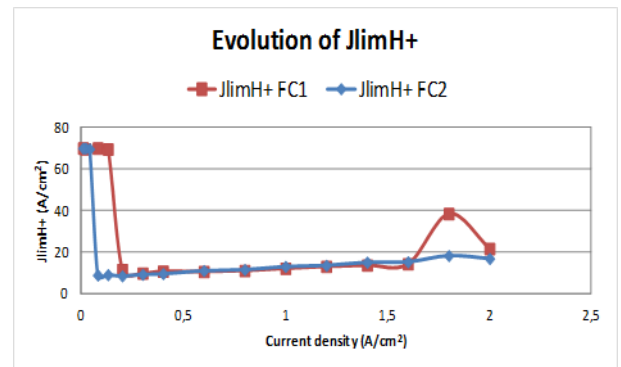
Le **Tableau IV.2** donne le résumé des paramètres constants identifiés. Le résultat de l'identification des paramètres dépendants du courant est représenté dans la **Figure IV.8**. Les impédances de diffusion très petites se manifestent par des coefficients de diffusion et des capacités équivalentes très élevées.

paramètre	PAC 1	PAC 2	unité
α	0,3727	0,3791	\emptyset
β_{diff}	1010	1011	\emptyset
β_{diffle}	1051	1052	\emptyset
β_{diffH+}	0,03484	0,03106	\emptyset
C_{de}	0,02135	0,02779	F.cm ⁻²
C_{diff}	39,67	39,67	F.cm ⁻²
C_{diffle}	39,99	39,99	F.cm ⁻²
C_{diffH+}	0,02891	0,02354	F.cm ⁻²
$P_{ne act}$	0,6653	0,6259	\emptyset
$P_{ne diff}$	0,9897	0,9899	\emptyset
$P_{ne diffle}$	0,9999	0,9999	\emptyset
$P_{ne diffH+}$	0,3971	0,4211	\emptyset
L	6,467e-08	1,753e-08	H.cm ²

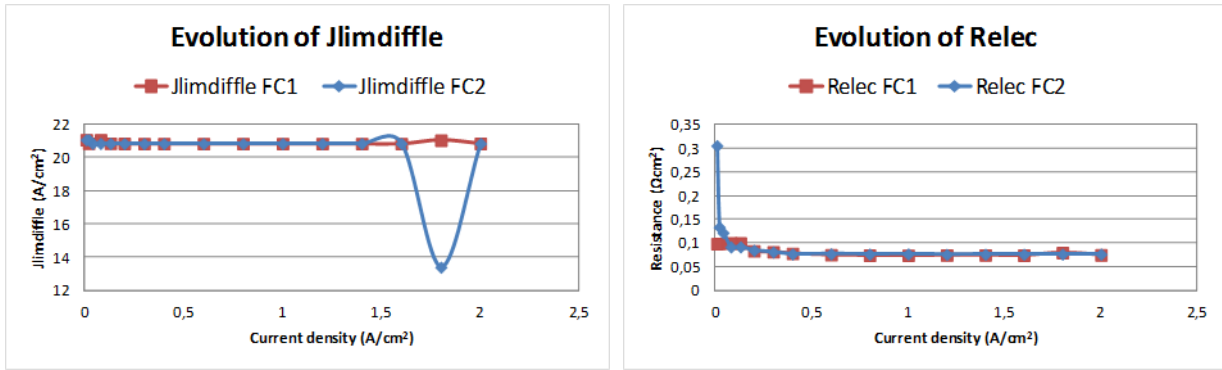
Tableau IV.2 : Paramètres constants identifiés pour les deux monocellules.



a) Evolution du courant de diffusion rapide.



b) Evolution du courant de diffusion protonique.



c) Evolution du courant de diffusion lente.

d) Evolution de Relec.

Figure IV.8 : Evolution des paramètres dépendants de la densité de courant pour les deux monocellules.

On constate une grande différence entre les résistances électriques R_{elec} des deux monocellules à basse densité de courant. Il faut signaler qu'à basse densité de courant, l'inductance de la PAC 1 n'est pas assez importante pour pouvoir déterminer la coupure du diagramme de Nyquist avec l'axe réel. Les valeurs identifiées ne sont pas obtenues par mesure directe mais par extrapolation, leur sens physique est limité.

Quant aux densités de courants limites de diffusion, l'identification donne lieu à des valeurs anormales à une densité de courant de $1,8 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ces points singuliers donnés par l'optimiseur rappellent que l'unicité de la solution n'est pas garantie dès que l'identification est réalisée à partir d'un seul spectre d'impédance. Il peut être difficile pour l'optimiseur de séparer les différents phénomènes de diffusion surtout si l'information contenue dans le spectre n'est que partielle.

Si nous lissons ces points singuliers, les résultats sont peu modifiés. Nous constatons que nous aurions pu considérer les courants limites comme constants quitte à avoir de l'imprécision sur les basses densités de courant. On peut tenir le même discours pour R_{elec} .

4.1.5 Application de la seconde étape d'identification des paramètres du modèle : couplage à la courbe de polarisation.

Pour l'identification de J_n et J_o , plusieurs fonctions d'erreurs ont été essayées. En effet l'optimisation sur la courbe de polarisation avec tous les autres paramètres précédents déjà fixés ne permet pas de faire correspondre parfaitement modèle et mesure à la fois aux densités de courant faibles, moyennes et fortes. La fonction d'erreur retenue est celle donnée par l'**Equation (IV.2)** :

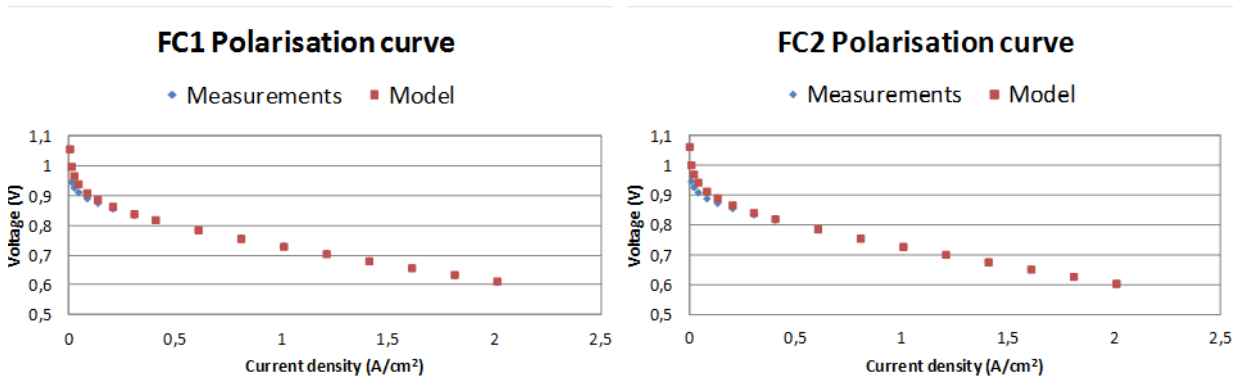
$$\frac{(V_{mes,1} - V_{mod,1})^2}{\max(V_{mes})^2} + \sum_{i=2}^n \frac{(J_{mes,i}(V_{mes,i} - V_{mod,i}))^2}{\max(V_{mes})^2} \quad ; \quad \text{Equation (IV.2)}$$

Où "V" représente la tension aux bornes d'une monocellule, "mes" indique une valeur mesurée, "mod" une valeur calculée par le modèle et "i" est le numéro du point sur la courbe de polarisation (i=1 représentant le point à densité de courant nulle et i=n le point à densité de courant max).

L'intérêt de cette fonction d'erreur pondérée par la densité de courant pour tous les points (sauf celui à densité nulle) est d'avoir à la fois une très bonne précision sur la tension à vide et sur les forts courants. Les paramètres ainsi obtenus sont donnés dans le **Tableau IV.3** et les courbes de polarisation en **Figure IV.9**.

paramètre	PAC 1	PAC 2	unité
J_0	8,363E-05	8,420E-05	A.cm ⁻²
J_n	0,002408	0,002178	A.cm ⁻²

Tableau IV.3 : Densités de courants d'activation et de courants parasite interne identifiés.



a) Courbe de polarisation de la PAC 1

b) Courbe de polarisation de la PAC 2

Figure IV.9 : Comparaison mesures/modèle pour les courbes de polarisation

4.1.6 Implantation du modèle dynamique fort signal d'une cellule PAC

Nous avons implanté notre modèle de simulation dans le logiciel PSIM[®]. Tous les paramètres statiques et dynamiques constants, à l'exception des puissances non-entières, sont directement implantés à l'issue des deux étapes d'identification paramétrique précédentes.

En revanche la complexité du modèle ainsi défini nous amène à effectuer quelques simplifications supplémentaires sur les paramètres dépendants du courant. Ces simplifications (qui seront détaillées dans les paragraphes suivants) permettent de réaliser le modèle avec des éléments relativement usuels du logiciel de simulation de circuits électriques :

- Certaines puissances non-entières ont été fixées à 1.
- La résistance électrique est représentée par la plus petite des résistances identifiées par la méthode multispectre.
- Les densités de courants limites sont représentées par la moyenne des valeurs identifiées par la méthode multispectre.

4.1.6.1 Traitement des puissances non entière

Il est impossible de représenter une impédance à puissance non-entière par un circuit électrique avec un nombre fini d'éléments discrets. Par exemple, nous savons qu'une puissance 1/2 correspond à une ligne de transmission : c'est-à-dire une cascade infinie de dipôles RC, ou une imbrication infinie de dipôles élémentaires. Les puissances non entières très inférieures à l'unité sont $p_{n_{act}}$ et $p_{n_{diff\ H^+}}$. Nous essayons de nous approcher de l'impédance théorique de la pile en distribuant les impédances d'activation et de diffusion protonique sur plusieurs couches. Il est inutile de tenter de distribuer les impédances de diffusion lente et rapide étant donné leur facteur de puissance obtenu très proche de l'unité ; de plus elles sont négligeables comparé aux autres mécanismes de pertes pour ces cellules.

Les valeurs des éléments R et C sont divisées par le nombre de couches retenu, comme illustré sur la **Figure IV.10**. Il ne faut pas perdre de vue que ce sont bien des sources de courant qui sont codées dans le modèle de simulation, et non pas de simples résistances. Il ne suffit donc pas de diviser les expressions $I=f(V)$ par le nombre de couches m , mais il faut les modifier de la manière suivante:

$$J_{act} = J_0 e^{m \frac{\alpha n F}{RT} \eta_{act}} - J_0 e^{-m \frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta_{act}} \quad : \quad \text{Equation (IV.3)}$$

$$J_{H^+} = J_{limH^+} (1 - e^{-m \frac{\beta_{diffH^+} n F}{RT} \eta_{diffH^+}}) \quad : \quad \text{Equation (IV.4)}$$

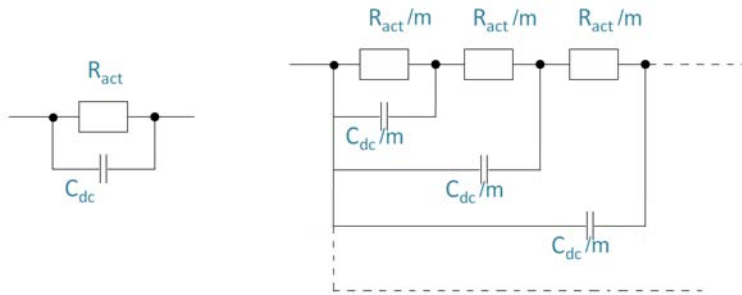


Figure IV.10 : Impédance d'activation distribuée [RAL1-11].

La distribution des couches complexifie rapidement le modèle. Ainsi le compromis qui a été choisi est de distribuer en deux boucles imbriquées les phénomènes d'activation et les phénomènes de diffusion protonique.

4.1.6.2 Résistance électrique retenue

La résistance électrique est variable avec la densité de courant puisqu'elle est principalement déterminée par la résistance de la membrane. Cette résistance est fonction du taux d'hydratation de la membrane. A forte densité de courant, plus d'eau est produite donc le taux d'hydratation de la membrane augmente et sa résistance diminue. Comme la résistance est à peu près constante à partir de $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ et la chute de tension associée est égale à $r_{elec} * J$, il semble que nous pouvons approximer r_{elec} par une valeur constante sans faire de grandes erreurs.

Si on regarde **Figure IV.8.d**), on voit immédiatement qu'il ne sert à rien d'essayer d'approximer la résistance électrique variable par sa valeur maximale ; de plus l'influence sur la

chute de tension engendrée est plus importante à densité de courant importante. On peut écarter aussi la valeur moyenne qui engendrerait trop d'erreurs. Le choix reste entre approximer la résistance par sa valeur minimale ou médiane. La **Figure IV.11** résume les résultats pour une des deux cellules.

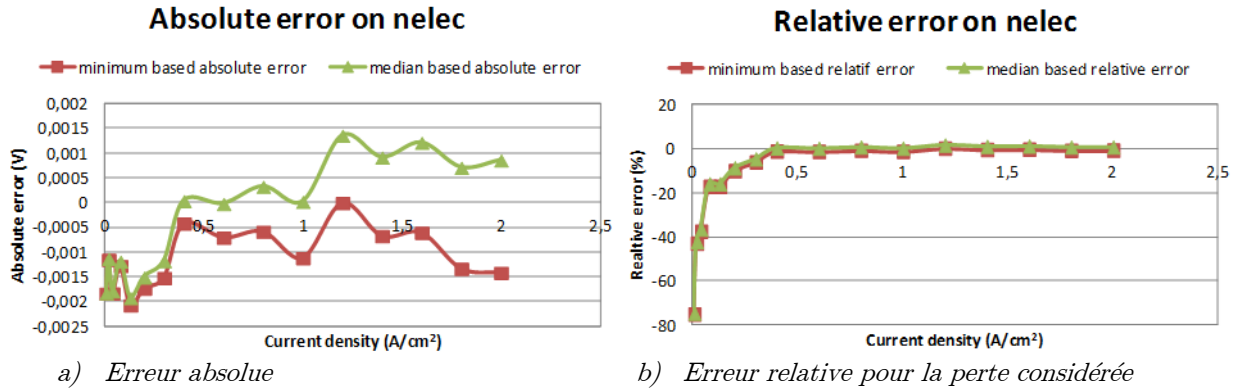


Figure IV.11 : Quantification de l'erreur commise pour les deux approches visant à fixer Rélec par rapport au modèle dépendant du courant.

L'erreur commise sur la tension étant très faible (<2mV) et équivalente quelle que soit la méthode employée, nous avons choisi arbitrairement la valeur minimale

4.1.6.3 Densités de courants limites retenues

Concernant, les courants de diffusion lente et rapide illustrés en **Figure IV.8.a)** et **c)**, ceux-ci sont pratiquement constant (hormis pour le point à valeur anormale qui a été écarté). Ainsi, on conçoit aisément que ces courants puissent être approximés par leur valeur moyenne sans provoquer d'erreur importante.

Cependant le cas n'est pas aussi évident pour le courant de diffusion protonique illustré en **Figure IV.8.b)**. Il est tout à fait normal que la densité de courant limite de diffusion protonique change en fonction du point de fonctionnement, puisque la production des ions H⁺ est aussi fonction du point de fonctionnement. Nous n'avons pas essayé de modéliser le mécanisme et nous n'essaierons pas d'expliquer l'allure de la courbe observée. Ce qui est important ici c'est que nous cherchons à simplifier notre modèle en considérant ce courant limite constant.

Il y a quatre possibilités pour obtenir un courant limite constant qui viennent immédiatement à l'esprit : on peut prendre la moyenne, la médiane, le maximum ou le minimum des courants limites. La **Figure IV.12** compare les quatre approches pour une des deux piles. Bien sûr d'autres possibilités existent : par exemple le choix du courant limite associé au courant maximal.

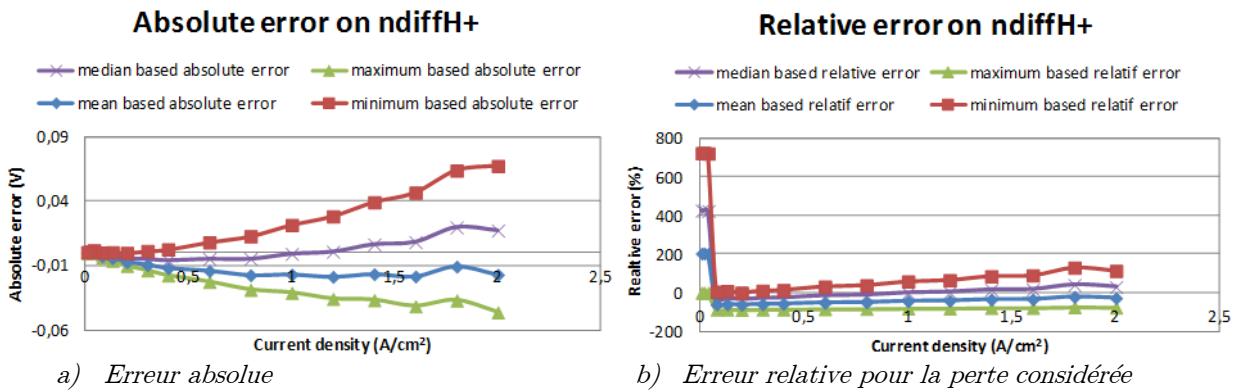


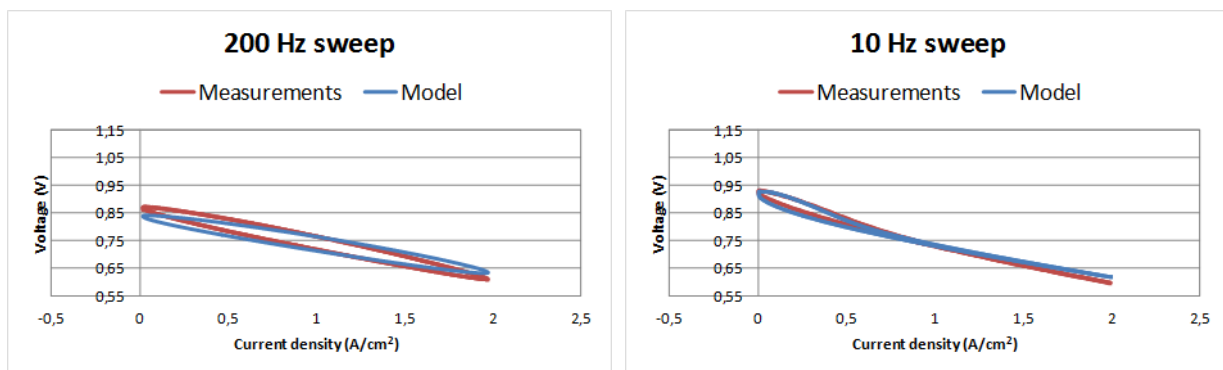
Figure IV.12 : Quantification de l'erreur commise pour les deux approches visant à fixer le courant de diffusion protonique par rapport au modèle dépendant du courant.

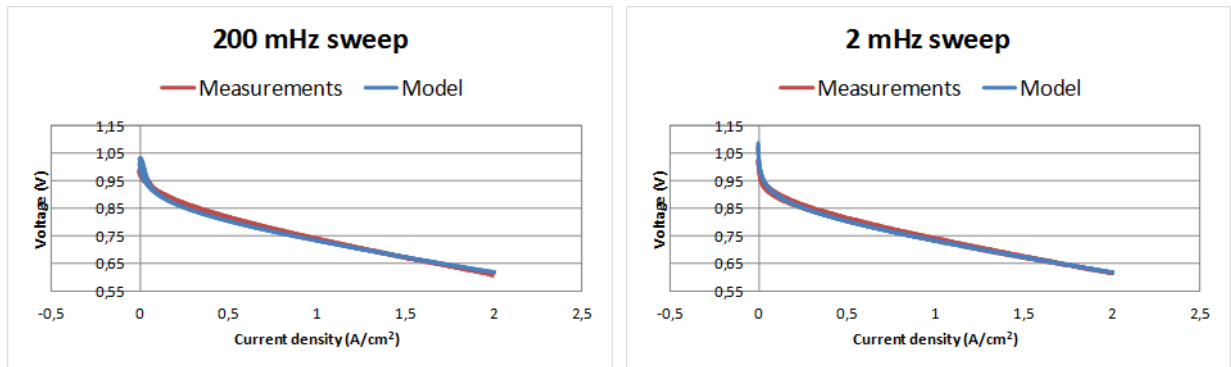
Il est clair que les approches « minimum » et « maximum » ne sont pas du tout adaptées. Les deux autres approches sont très proches en termes de performance. Nous avons choisi arbitrairement la valeur moyenne.

4.1.7 Application de la troisième étape de la procédure d'identification paramétrique : validation du modèle avec des balayages sinus de fortes amplitude

Avant d'utiliser le modèle pour prédire le comportement de la pile, il faut le valider. Nous effectuons des balayages « fort signal » (c'est-à-dire des ondulations sinus allant de 0A à I_{max} à différentes fréquences) et nous comparons les résultats des simulations avec les mesures.

Le courant injecté dans le modèle est identique au courant mesuré pendant les balayages afin de faciliter la comparaison entre les deux. La **Figure IV.13** montre quelques résultats de la validation dans le cas de la PAC 1.





c) Balayage 200mHz PAC1.

d) Balayage 2mHz PAC1.

Figure IV.13 : Illustration de quelques balayages fort signal : comparaison mesure/simulation pour la PAC 1.

Les simulations et mesures semblent plutôt (très) bien correspondre. Cette validation sera complète si la simulation de l'hybridation directe est satisfaisante.

Néanmoins, nous distinguons 4 types d'erreurs commises par le modèle que nous retrouvons systématiquement pour les deux piles :

- A basse fréquence (<100mHz), la tension à vide est trop élevée.
- A moyenne fréquence (100mHz à 10Hz), la tension à pleine charge est un peu trop élevée.
- L'hystérésis à moyenne et forte densité de courant est trop petite aux basses fréquences.
- Le modèle ne peut pas reproduire le croisement de la courbe à basse fréquence.
- La courbe de polarisation subit une rotation à haute fréquence (>10Hz).

La cause d'une tension à vide trop élevée est normalement liée à une densité de courant parasite interne J_n trop petite. Cependant, la courbe de polarisation du modèle présente une tension à vide qui correspond parfaitement aux mesures. Ce courant est suffisamment grand par rapport au courant d'activation J_0 pour justifier l'emploi de la loi de Tafel dans le modèle pendant le processus d'identification. En revanche, J_n a été omis dans les expressions des pertes par diffusion et par conduction, mais cette omission représente une erreur inférieure à 0,2mV sur la tension à vide. D'autres éléments peuvent être mis en cause tels qu'un décalage dans les capteurs de courant utilisés pendant les mesures (créant ainsi une caractérisation légèrement erronée) ou un état hydrique de cellules différent entre la courbe de polarisation et les balayages sinus.

Nous ignorons l'origine de l'erreur en hystérésis aux basses fréquences. Est-elle due à l'absence des puissances non-entières ? Nous pensons plutôt à un phénomène physique non-modélisé lié à l'état hydrique. Il a été en effet illustré dans [ZEI-11] que l'état hydrique de la pile a un impact fort sur l'hystérésis de la courbe de polarisation à très basse fréquence et que la dynamique de la variation de l'état hydrique, par son effet sur la diffusion protonique, est à l'origine du croisement de la courbe expérimentale.

Nous nous posons aussi des questions sur la tension à pleine charge qui est trop élevée à moyenne fréquence : est-ce une extension du phénomène de rotation de la courbe de polarisation que nous observons à haute fréquence ?

4.2 Modélisation et paramétrisation d'un supercondensateur

Cette section est dédiée au choix d'un modèle de supercondensateur ainsi qu'à sa paramétrisation.

4.2.1 Limitations du modèle RC classique

Le laboratoire n'a pas une grande expérience dans le domaine de la modélisation des supercondensateurs. Nous avons choisi, dans un premier temps, de représenter les SC par le modèle le plus simple possible, c'est à dire le modèle RC série. Cette représentation sera utile pour effectuer certains raisonnements. Cependant ce modèle est assez limité pour des simulations fines. En effet, la capacité n'est pas constante mais varie avec la tension aux bornes du composant. Mais aussi d'autres phénomènes tels que les redistributions des charges sont présents et ne peuvent pas être représentés par ce modèle.

La **Figure IV.14** illustre une estimation de la capacité d'un SC en fonction de la tension. L'estimation a été effectuée par la formule de l'**Equation (IV.5)** réalisée à courant constant de 10A ; les sauts de tension initiaux et finaux n'ont pas été pris en compte pour s'affranchir le plus possible des pertes résistives.

$$C_{SC} = I \frac{\delta t}{\delta V} \quad : \quad \text{Equation (IV.5)}$$

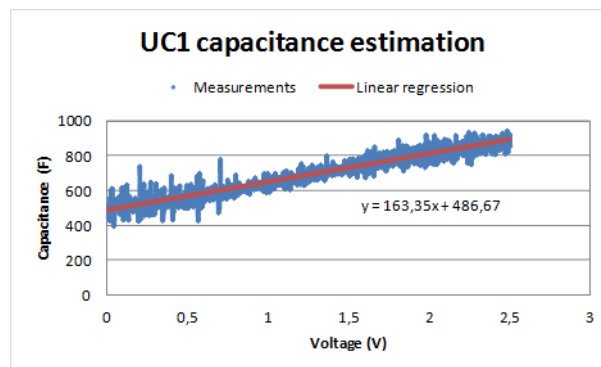


Figure IV.14 : Estimation de la capacité du SC en fonction de la tension.

Notons que la variation de capacité observée par cette méthode dépend du niveau de courant utilisé puisque l'effet de ligne associé à la porosité des électrodes et des phénomènes de redistribution possède un impact pouvant être interprété comme tel. La réalisation de cet essai à plusieurs niveaux de courants aurait donné une information supplémentaire sur la part de la redistribution dans la variation réelle de la valeur de capacité.

4.2.2 Rapide état de l'art de la modélisation de SC

Etant donnée notre faible expérience en termes de modélisation dynamique de supercondensateurs, et au regard du temps imparti, nous ne pouvons pas nous permettre de choisir un modèle trop complexe ou un modèle nécessitant une caractérisation avec du matériel que nous n'avons pas.

Le modèle théorique (donné dans [CON-99]) possède une infinité de branches RC (à valeurs non linéaires) en série et parallèle, c'est pourquoi des simplifications sont requises. Il est d'abord nécessaire de regarder les modèles existants dans la littérature puis d'en choisir un. Cependant de nombreux modèles de supercondensateurs existent. On peut diviser les principaux modèles selon les sous-groupes suivants :

- Modèles à branches capacitives
- Modèles par ligne de transmission
- Modèles fréquentiels

Les sections qui suivent s'attacheront à décrire brièvement une partie (non exhaustive bien sûr) de ces modèles. Nous nous attacherons à en dégager quelques avantages/inconvénients au regard de la modélisation recherchée pour notre application. Nous invitons fortement le lecteur à se référer aux documents cités s'il désire plus d'informations sur les modèles présentés.

4.2.2.1 Modèle de SC à branches capacitives

Le groupe des modèles à branches capacitives peut se diviser en deux : les modèles dont les capacités sont indépendantes de la tension (modèles linéaires), et les modèles où celle-ci varie (modèles non linéaires).

4.2.2.1.1 Modèles linéaires

La modélisation la plus simple d'un supercondensateur est composée d'une résistance en série avec une capacité idéale (repris dans [WAN-08]). Il s'agit de la modélisation précédemment évoquée (modèle RC), mais elle ne permet pas de rendre compte de tous les phénomènes existants au sein d'un supercondensateur.

Un autre modèle classique est issu de la modélisation précédente en ajoutant une résistance en parallèle à la capacité idéale. Ceci permet d'ajouter l'effet d'autodécharge au sein du supercondensateur.

Ces deux modèles (R-C et R-(C//R)) sont très utiles car ils sont peu demandeur en puissance de calcul pour simuler le comportement d'un supercondensateur. En revanche, la simplicité évidente de ces modèles ne permet pas de faire correspondre expérimentation et simulation sur des profils fortement dynamiques.

Un autre modèle linéaire proposé et très largement employé dans la littérature (cf. [DOU-03], [ATC-06], [WAN-08]) est le modèle à 5 branches issu des travaux de J.R. Miller et A.F. Burke [MIL-94]. Ce modèle décrit le comportement d'un supercondensateur au moyen de 5 branches RC à valeurs linéaires.

Ensuite repris par plusieurs personnes, on trouve notamment ce modèle dans les travaux de [DOU-03] où des simplifications sont proposées (modèles 4 branches, 3 branches et 2 branches) ainsi que les domaines de validité de ces simplifications. Mais, bien que ce modèle imite physiquement la nature distribuée des électrodes du supercondensateur, il ne rend pas compte de la variation de la valeur de la capacité

4.2.2.1.2 Modèles non linéaires

D'autres auteurs se basent sur des considérations énergétiques pour établir un modèle comportemental. C'est le cas de R. Bonert et L. Zubieta qui exposèrent le premier véritable modèle de supercondensateur de puissance [BON-97], [ZUB-00]. La première branche de ce modèle possède une capacité variable en fonction de la tension (fonction affine) ; les deux autres branches sont utilisées pour illustrer des horizons de temps différents tels que les redistributions.

Comme on peut le constater, entre autres dans [AYA-04], [BEL-01], [FAR-07] et [DIA-08], bien souvent ce modèle est repris dans la littérature et simplifié par un modèle à deux branches. Cette simplification permet de reposer la partition de l'énergie électrostatique suivant deux échelles de temps : une rapide et une lente. L'avantage de ce modèle est que l'extraction des paramètres ne requiert pas de processus d'optimisation. La caractérisation fait appel à des mesures à courant constant et suit une logique précise conduisant à un circuit équivalent unique (détaillée dans [BEL-01])

4.2.2.2 Modèles de SC par ligne de transmission

4.2.2.2.1 Modèle de F. Belhachemi

[BEL-01] a amélioré le modèle précédent en remplaçant la première branche qui est désormais linéaire par une ligne de transmission (qui pourra être discrétisée en un nombre fini d'éléments). De plus, il a ajouté quelques cellules RC non linéaires après cette ligne pour modéliser plus finement les différentes constantes de temps, en particulier les redistributions lentes. L'ordre de la ligne de transmission est à choisir en fonction du degré de précision souhaité et de la puissance de calcul disponible. Par exemple [AYA-04] emploie dans ses travaux l'ordre 1, c'est-à-dire une simple représentation RC série, tandis que [BEL-01] se limite à 10 branches RC pour cette ligne de transmission. [BEL-01] atteint les limites du modèle au voisinage d'une fréquence de fonctionnement de 1kHz due à l'absence de terme inductif série.

4.2.2.2.2 Modèle de W. Lajnef

Selon les auteurs de [LAJ-04] et de [LAJ1-04], les modèles précédemment présentés ne sont pas totalement satisfaisants, pour une application aux véhicules électriques par exemple, pour les raisons qui suivent :

- Ils reprochent au modèle de R. Bonert et L. Zubieta [BON-97], [ZUB-00] (modèle non-linéaire à 3 branches) de décrire le comportement du supercondensateur pour des temps longs uniquement. Selon les auteurs, les paramètres du modèle sont obtenus avec des essais à courant constant. De ce fait, la constante de temps de chaque branche est choisie arbitrairement et sans connaissance préalable du supercondensateur ou du comportement de celui-ci.
- En ce qui concerne le modèle de J. R. Miller [MIL-94] (modèle linéaire à 5 branches), ce modèle est une représentation physique de la nature distribuée des électrodes d'un

supercondensateur. Cependant, il ne prend pas en compte la dépendance de la valeur des capacités avec le niveau de tension.

- A propos du modèle de F. Balhachemi [BEL-01] (modèle non-linéaire par ligne de transmission), il prend en compte autant les dynamiques rapides que les phénomènes lents. Cependant, il lui est reproché que la ligne de transmission possède une expression analytique nécessitant une discrétisation pour permettre une simulation en circuit électriques équivalents. De plus comme pour le modèle de R. Bonert et L. Zubieta [BON-97], [ZUB-00] (modèle non-linéaire à 3 branches), les paramètres sont extraits à partir d'essais à courant constant.

En revanche, le modèle par ligne de transmission semble approprié puisqu'il n'est pas nécessaire de prendre en compte les temps longs (>10min) pour une application aux véhicules électriques. Ainsi, les auteurs de [LAJ-04] et de [LAJ1-04] ont souhaité proposer un autre modèle, destiné à leur application. C'est pourquoi W. Lajnef & al. proposent un modèle constitué d'une branche RC associée à une ligne de transmission à capacité variable d'ordre 4. La particularité de ce modèle est que la dépendance de la valeur des capacités avec le niveau de tension est effectuée sur la ligne de transmission. L'extraction des paramètres s'effectuent par spectroscopie d'impédance et essais à courant constant.

4.2.2.3 Modèles fréquentiels de SC

Beaucoup de travaux basent leur modélisation sur des spectroscopies d'impédance à tension donnée et à courant moyen nul. Cette méthode de caractérisation permet de décrire correctement les comportements fréquentiels d'un supercondensateur. Cependant on leur reproche souvent de ne pas assez décrire les comportements sur des échelles de temps très longues. De plus, l'extraction des paramètres exige une optimisation différente et souvent plus complexe que dans le cas d'essais à courants constants.

On peut penser qu'en descendant très bas en fréquence avec une spectroscopie d'impédance, le modèle issu peut décrire aussi bien les hautes fréquences que les basses.

C'est dans ce sens que [BUL-02] propose une représentation d'un supercondensateur par une association série d'un terme inductif, résistif et d'une impédance complexe des électrodes poreuses (Z_p). L'expression de cette dernière impédance est donnée en **Equation (IV.6)**. Elle est responsable de la pente à 45° dans le plan de Nyquist normalisé et approche une capacité idéale pour les très basses fréquences.

$$Z_p(j\omega) = \frac{\tau \cdot \coth(\sqrt{j\omega \cdot \tau})}{C \cdot \sqrt{j\omega \cdot \tau}} \quad : \quad \text{Equation (IV.6)}$$

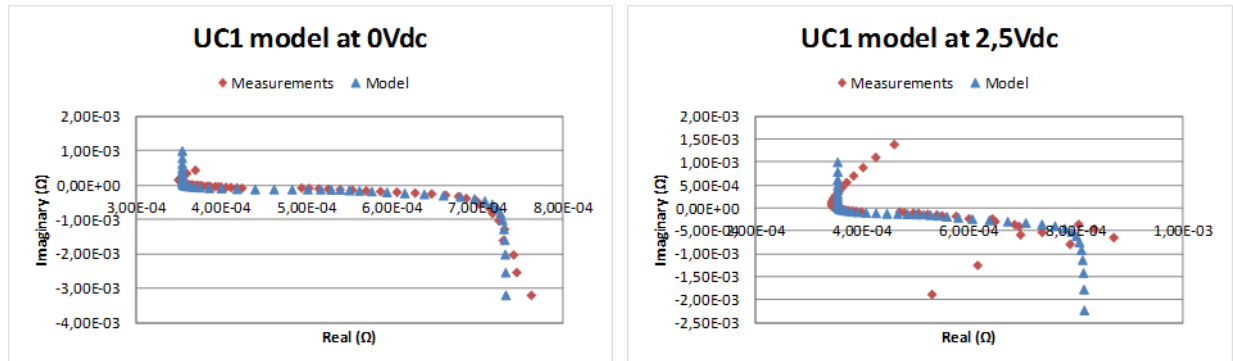
Enfin, un dernier modèle proposé dans ce bref état de l'art est le modèle proposé par F. Rafik [RAF-06]. Il trouve son originalité dans le nombre limité de composants permettant de prendre en compte la dépendance de la capacité du supercondensateur, de la résistance série et de la redistribution des charges électriques aux aspects suivants : fréquence, tension et température. Ce modèle est basé sur celui proposé par R. Bonert et L. Zubieta ([BON-97], [ZUB-00]) qui donne une description de la dépendance de la tension aux basses fréquences. En

signal à trois branches pour chaque point de fonctionnement. Chaque paramètre prend donc une valeur plus ou moins différente pour chaque niveau de tension.

Pour l'implantation sous forme de modèle circuit, il n'est pas pratique que tous les paramètres soient fonction de la tension aux bornes du composant. Nous cherchons à généraliser le modèle petit signal à un modèle fort signal en limitant le nombre de paramètres variables au strict minimum, à savoir idéalement une seule capacité fonction de la tension. Pour passer du modèle petit signal au modèle fort signal, plusieurs approches ont été testées :

- Nous fixons tous les paramètres à leur valeur moyenne (cas de référence que nous savons d'avance imparfait).
- Nous fixons tous les paramètres à leur valeur moyenne, sauf le paramètre le plus variable que nous rendons fonction de la tension V_{sc} .
- Nous fixons tous les paramètres à leur valeur moyenne, sauf le paramètre le plus variable. Nous refaisons l'optimisation pour ce dernier paramètre et nous le rendons fonction de V_{sc} .
- Nous fixons le paramètre le moins variable à sa valeur moyenne et nous refaisons l'optimisation pour les autres paramètres. Nous répétons ce processus jusqu'à ce que nous arrivions à un seul paramètre variable.

A notre surprise, c'est la deuxième approche qui nous livre le meilleur résultat, même si elle semble moins fine que les deux dernières approches. Dans la littérature, la dépendance de ce paramètre variable (C_1) est choisie avec une fonction affine de la tension ; c'est donc de cette manière que nous allons lier la dépendance de ce paramètre avec la tension.



a) Plan de Nyquist à 0Vdc

b) Plan de Nyquist à 2,5Vdc

Figure IV.16 : Comparaison du modèle fort signal du SC avec les mesures

On constate que le spectre d'impédance expérimental devient « oblique » au HF et pour les tensions fortes. Cela peut s'expliquer par plusieurs raisons. D'abord le matériel utilisé n'est pas prévu pour caractériser des composants de forts calibres en courant. Il y a deux manières de piloter l'appareil : soit en potentiostat (source de tension), soit en galvanostat (source de courant).

Une utilisation en potentiostat serait l'idéal pour s'assurer d'être sur un point stabilisé ; cependant, l'effet capacitif du SC caractérisé entraîne une dépendance de la valeur du courant le traversant à la fréquence de la mesure. Les butées en courant exigent d'aller en dessous de la limite basse de l'ondulation AC en tension admissible par l'appareil pour obtenir des signaux sinus.

L'utilisation en galvanostat est alors employée, par contre le courant de mesure ne peut pas dépasser 0,3 Arms. Or, à faible fréquence cette ondulation de courant ne représente pas une ondulation suffisamment significative sur la tension pour être correctement mesurée par l'appareil. En effet, la tension est à valeur DC constante et l'appareil adapte son calibre en fonction : il ne peut plus détecter facilement des valeurs AC très petites. Cet aspect semble prendre plus d'ampleur avec l'augmentation de la tension DC.

Avec ce mode de pilotage (source de courant), la stabilité du point de fonctionnement pour les basses fréquences n'est plus garantie. Le matériel utilisé n'est pas le mieux approprié pour cette caractérisation : l'idéal serait une alimentation 4 quadrants qui puisse supporter les forts courants à basse tension et avec des dynamiques importantes.

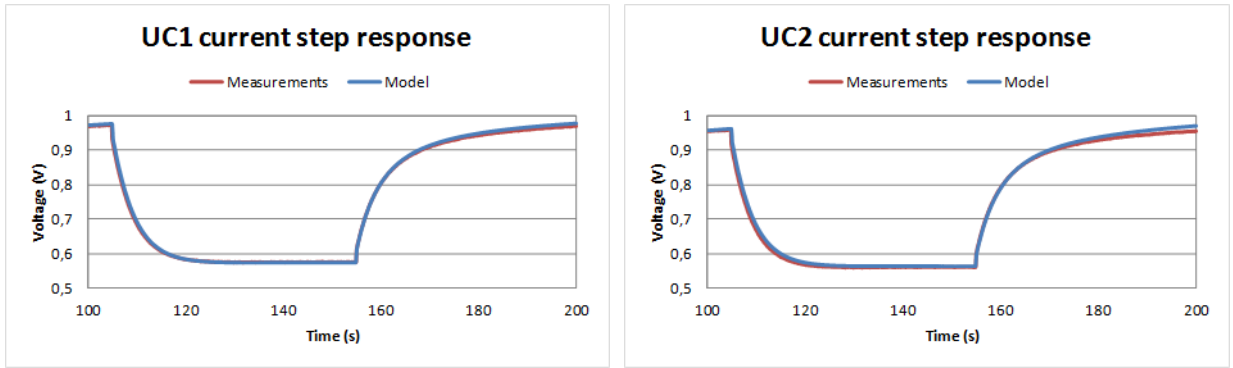
Nous allons nous contenter de ces mesures malgré certains points observés qui peuvent nous sembler hasardeux, en particulier pour les tensions élevées.

paramètre	SC 1	SC 2	unité
$C1$	$80,88 * V_{sc} + 260$	$76,37 * V_{sc} + 209,6$	F
$C2$	212,5	260,3	F
$C3$	35,01	39,42	F
$R1$	0,5061	0,7596	mΩ
$R2$	0,2328	0,2567	mΩ
$R3$	0,3539	0,3820	mΩ
L	16,06	54,03	nH

Tableau IV.4 : Paramètres identifiés pour les deux SC.

4.2.5 Validation du modèle

Nous validons ici le modèle sur des créneaux de 50A issus de mesures sur l'hybridation directe. Notons que ces créneaux étant appliqués à l'ensemble PAC/ SC hybridé, le courant traversant les SC ne possède pas une forme de créneau. Dans ce cas, le courant traversant le SC démarre à une valeur importante puis converge vers zéro. Pour cette validation, le courant mesuré dans le SC est donné en entrée du modèle et on observe sa réponse en tension. La réponse en tension du modèle est illustrée sur la *Figure IV.17*. Elle semble satisfaisante sur cet essai rapide de validation.



a) Réponse du supercondensateur 1

b) Réponse du supercondensateur 1

Figure IV.17 : Validation du modèle de SC fort signal sur des créneaux de courant de 0A à 50A appliqué à un ensemble PAC/SC hybridé directement

Cette validation correspond aux simulations de l'hybridation directe que nous allons présenter dans la suite. La différence est que lors de la simulation, le courant mesuré ne sera pas donné. Le courant dans le SC sera issu du partage des courants donné par les modèles.

4.3 Modélisation du câblage

L'architecture modélisée dans ce chapitre est l'architecture à deux monocellules et deux supercondensateurs illustrée dans le chapitre III. Les PAC et les SC sont reliés entre eux par des câbles dont nous devons tenir compte dans le modèle.

L'impédance d'un câble, défini par sa longueur L et son diamètre D (ou une section S), peut être déterminée approximativement de la manière suivante ([GRO-04]) :

$$r = \rho \frac{L}{S} \quad : \quad \text{Equation (IV.7)}$$

$$l = 2L \left[\ln \left(\frac{2L}{D} \left(1 + \sqrt{1 + \left(\frac{D}{2L} \right)^2} \right) \right) - \sqrt{1 + \left(\frac{D}{2L} \right)^2} + \frac{\mu}{4} + \frac{D}{2L} \right] \quad : \quad \text{Equation (IV.8)}$$

Cependant, cette formule ne tient pas compte des connexions, c'est à dire de la résistance de contact due au pressage des cosses sur le câble, ou encore de la présence d'un contacteur dans le montage. Les diamètres des câbles étant importants et les longueurs réduites, ces connexions ont probablement un impact non négligeable. Ainsi nous préférons effectuer une caractérisation par mesures plutôt qu'une estimation théorique. En revanche l'approche théorique permet de valider la pertinence des mesures.

Une caractérisation par spectroscopies d'impédance à l'aide de l'appareil utilisé pour la caractérisation des SC a été effectuée. Les câbles étant faiblement impédants, le mode de caractérisation le mieux adapté semble être par galvanostat (source de courant). L'avantage de cette caractérisation par rapport à celle des SC est qu'ici, à courant moyen nul, la tension moyenne est nulle elle aussi. L'appareil peut alors choisir un calibre de mesure en tension très petit pour observer de très petites variations (le courant maximal de la mesure étant de

0,3Arms) : la mesure est de meilleure qualité. Nous avons choisi un simple modèle R-L pour modéliser les câbles ; les éléments R et L sont extraits par optimisation sur la courbe de Nyquist donnée par le galvanostat.

Le schéma de câblage est donné en **Figure IV.18**. Le point milieu noté "pm" sera connecté ou non suivant les cas d'étude. La connexion entre le point 1 et 2 est supposée parfaite (impédance nulle) car elle est réalisée sur une borne du SC2.

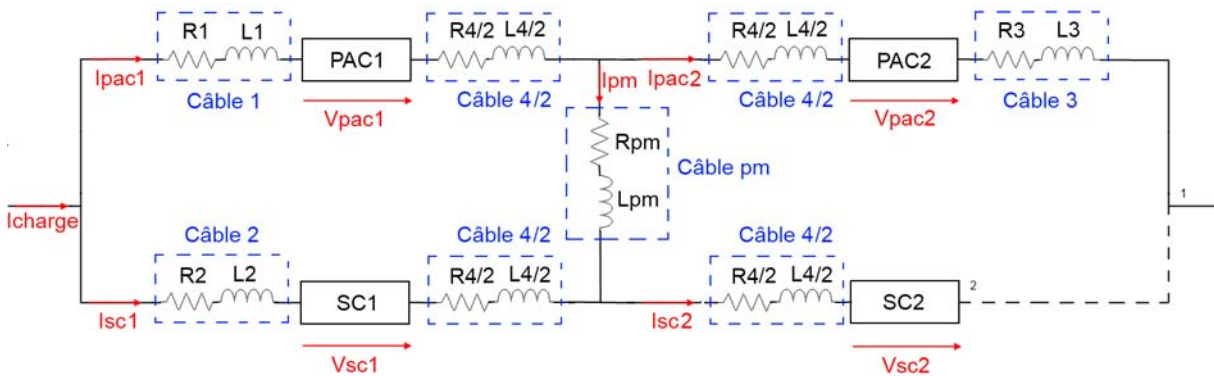


Figure IV.18 : Schéma de câblage du système étudié

La caractérisation de l'impédance du point milieu a malheureusement été omise durant les campagnes d'essais. Les grandeurs de ce câble sont extraites par les formules théoriques précédentes. On peut retrouver les grandeurs obtenues dans le **Tableau IV.5**.

Câble	Résistance (mΩ)	Inductance (μH)
1	1,464	0,9153
2	0,8179	0,5245
3	0,2229	0,5358
4	0,1799	0,3405
pm	0,94	0,160

Tableau IV.5 : Paramètres des câbles.

4.4 Conclusion sur la modélisation des différents composants

Dans cette partie nous avons introduit la modélisation sous forme de circuits électriques d'une pile à combustible PEM telle qu'elle a été mise au point au laboratoire Laplace. Nous avons paramétré le modèle à l'aide de mesures de spectroscopies d'impédance et de la courbe de polarisation. Une première validation de ce modèle a ensuite été effectuée à l'aide de balayages sinusoidaux fort signal. La validation finale sera déterminée par la simulation de l'hybridation directe.

Néanmoins, cette partie suscite quelques questions concernant le processus d'identification paramétrique. Combien de spectroscopies sont nécessaires pour assurer la convergence définitive

des paramètres? Comment faut-il traiter les points de mesure aberrants ? Comment s'assurer de l'unicité de la solution obtenue ?

Il semblerait qu'un minimum de 12 spectroscopies soit nécessaire sur ce type de cellules pour obtenir une stabilisation des valeurs de paramètres. Bien que le modèle se comporte déjà très bien, le laboratoire Laplace continue les travaux sur ce modèle en améliorant le processus d'identification des paramètres (en particulier par des algorithmes mieux adaptés) de manière à le rendre de plus en plus robuste et universel. Cela pourrait bien être un pas vers une caractérisation de l'état de santé d'une cellule puisque ce modèle permet de dissocier les différentes pertes pour chaque densité de courant.

Dans un deuxième temps, nous avons caractérisé et modélisé les supercondensateurs qui seront utilisés pour hybrider les piles. Au regard de notre faible expérience en termes de caractérisation des supercondensateurs au laboratoire, nous avons décidé de commencer celle-ci en vue d'un modèle simple mais performant. Le modèle choisi résulte d'un compromis entre ces deux aspects puisqu'il l'un va souvent à l'encontre de l'autre.

Enfin, un modèle simple du câblage a été proposé.

Partant de ces modèles, la partie suivante s'attachera à simuler l'hybridation directe et permettra, non seulement de valider ou d'invalidier ces modèles, mais aussi d'appréhender plus finement certains mécanismes qu'il est difficile de décrire suite aux seules expérimentations menées dans le chapitre III.

4.5 Simulation de l'hybridation directe

Dans cette partie, nous comparerons certaines expérimentations du chapitre III aux simulations du modèle fort signal qui a été construit et paramétré dans les parties précédentes. Les comparaisons seront effectuées dans le cadre de créneaux de courant à plusieurs fréquences et à plusieurs amplitudes, et de balayages « fort signal » à plusieurs fréquences. Afin de garantir la meilleure comparaison possible, le courant de charge utilisé pour les simulations sera égal à la mesure du courant de charge pendant les essais. Ainsi, le courant de charge et les paramètres des composants sont les seules données d'entrée pour les simulations. Ces simulations sont concentrées sur les essais sans le point milieu pour l'association de 2 PAC et 2 SC. En fonctionnement normal, les résultats diffèrent assez peu avec ou sans point milieu, comme nous le verrons.

4.5.1 Observation à l'échelle des temps "longs" (qq 10s) du comportement de la simulation

Nous appliquons des créneaux de courant de charge au système hybride, à une fréquence de 10mHz et avec une amplitude de 50A. Un échelon de 0 à 50A correspond à un échelon de 0 à

Jmax pour les monocellules PAC, où Jmax est la densité de courant maximale recommandée pour ces monocellules en régime permanent. Il s'agit donc d'une excitation « fort signal ».

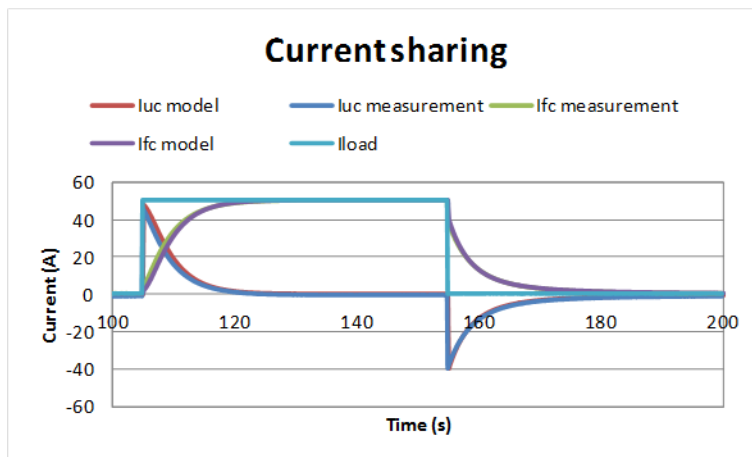


Figure IV.19 : Répartition des courants d'une PAC et d'un SC suite à l'application d'un créneau de courant BF (comparaison mesure/simulation).

La répartition des courants retrouvée par simulation illustrée en *Figure IV.19* correspond plutôt (très) bien aux mesures à l'exception d'un écart un peu plus prononcé sur l'échelon montant.

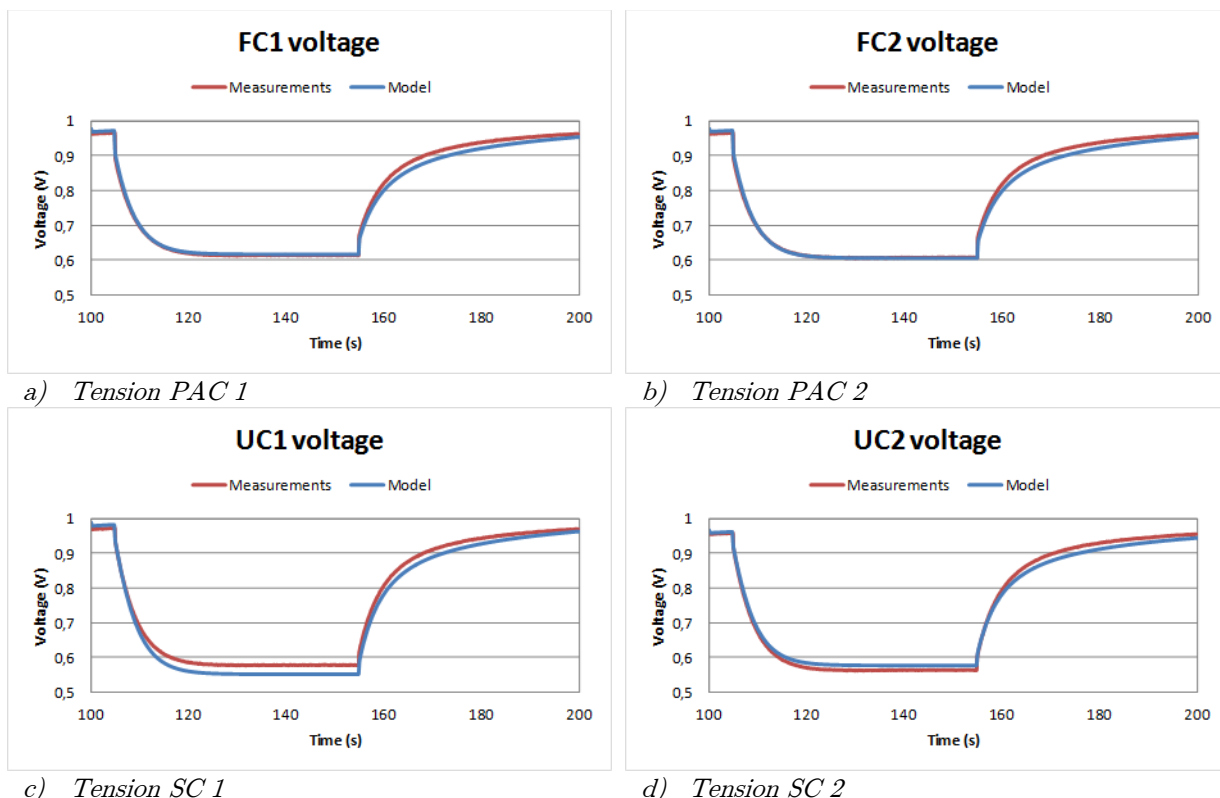


Figure IV.20 : Comparaison mesure/simulation pour les tensions des différents éléments.

Par contre, pour les tensions PAC, nous observons la situation inverse : un écart est présent sur l'échelon descendant. Pourtant, le courant simulé et le courant mesuré sont très proches sur cette partie de l'échelon. En effet, si le modèle fournit une erreur sur le partage des courants,

inévitablement cette erreur sera reportée sur les tensions et même amplifiée à cause de l'imperfection des modèles. Malgré tout, les résultats sont plutôt satisfaisants.

Après avoir retravaillé sur le modèle, l'erreur persiste. On conclut donc à deux causes possibles. Les variations observées ici (50 secondes entre un point à 50 A et un point à 0 A) sont plus rapides que celles effectuées lors de la caractérisation (près de 3 h entre un point à 50 A et un point à 0 A). Ainsi, dans cet essai, la dépendance au courant de certains paramètres n'a peut-être pas eu le temps de se matérialiser : par exemple l'humidification est un phénomène qui nécessite plus de 50 s pour s'homogénéiser correctement. Ou alors, la dynamique du dipôle d'activation ou du dipôle de diffusion protonique est différente sur l'échelon descendant.

Au niveau des tensions des SC, là encore les résultats sont globalement satisfaisants. Malgré tout, la tension du SC 1 est trop basse à fort courant et trop élevée à faible courant ; cela semble témoigner d'une surestimation de la résistance série de ce SC. De nouveau, la dynamique sur l'échelon descendant n'est pas parfaite. Le modèle employé est relativement simple et la caractérisation effectuée est loin d'être une des plus abouties. Ainsi on peut imaginer de nombreux paramètres responsables de cet écart comme la température lors de la caractérisation très différente de celle lors de l'utilisation.

4.5.2 Observation à l'échelle de temps "courts" du comportement de la simulation

4.5.2.1 Mise en évidence d'une certaine finesse de la modélisation

Maintenant faisons un zoom sur les échelons montants et descendants des créneaux de courant étudiés ci-dessus illustré en *Figure IV.21*.

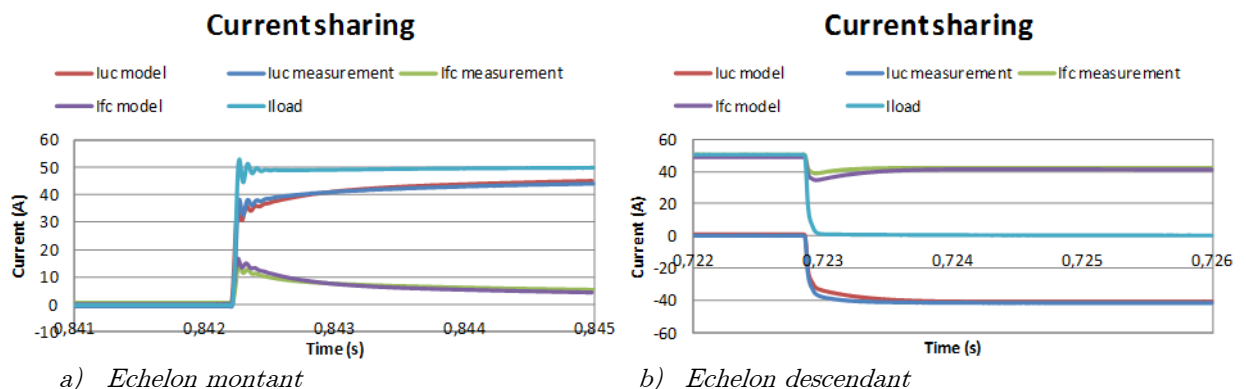


Figure IV.21 : Validation du modèle SC fort signal sur des créneaux de courant

Le modèle prédit plutôt bien les dépassements aux instants des échelons que l'on a observés au chapitre III, ce qui est rassurant. Après ce phénomène très rapide, la répartition des courants évolue différemment dans les deux cas. Sur l'échelon descendant, la pile prend une plus grande portion du courant de charge, ce qui est visible à l'échelle de temps longs (cf. *Figure IV.19*). De plus, la constante de temps observée est plus petite sur cet échelon. Nous

pensons que ces différences entre les deux échelons peuvent être dues à la variation de la résistance d'activation en fonction du courant et à la variation de la résistance de membrane en fonction de l'hydratation.

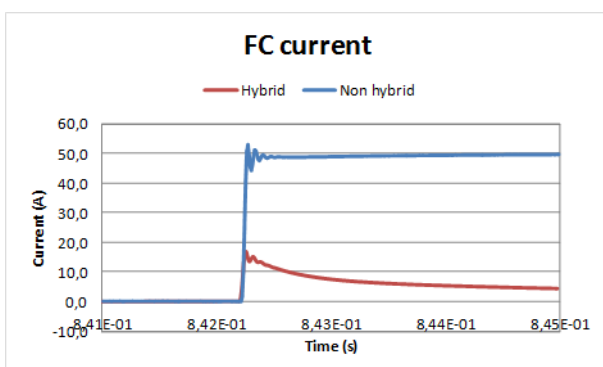
Nous invitons le lecteur à se reporter au chapitre III où une explication théorique est fournie concernant le « saut » de point de fonctionnement, c'est à dire la valeur du courant vers laquelle la PAC tend quelques millisecondes après l'échelon. Nous allons, dans la suite, mettre en évidence que le phénomène très rapide se produisant est du fait des phénomènes de double couche.

4.5.2.2 Rôle des phénomènes de double couche dans le cas hybridé et non hybridé

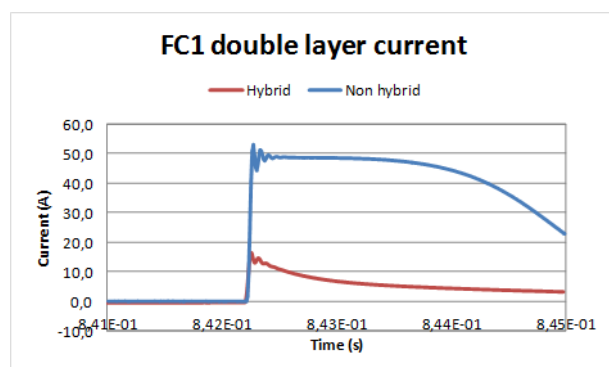
Il est important de comprendre que nous pouvons seulement utiliser la simulation pour prédire les performances du système à l'échelle où la simulation s'est montrée une « bonne » reproduction de la réalité. La correspondance parfaite est un graal bien difficile à obtenir, c'est à chacun de décider ce qu'est une bonne correspondance entre simulations et mesures. A notre échelle, nous sommes globalement satisfaits.

Jusqu'ici, nous avons observé que les résultats de la simulation correspondent plutôt bien aux mesures. Par conséquent, nous pouvons utiliser la simulation pour prédire les performances du système avec cette excitation particulière qu'est l'échelon de courant et sur cette échelle de temps. Afin d'illustrer l'effet bénéfique de l'hybridation, nous comparons la simulation du système hybridé à une simulation d'un système non hybridé.

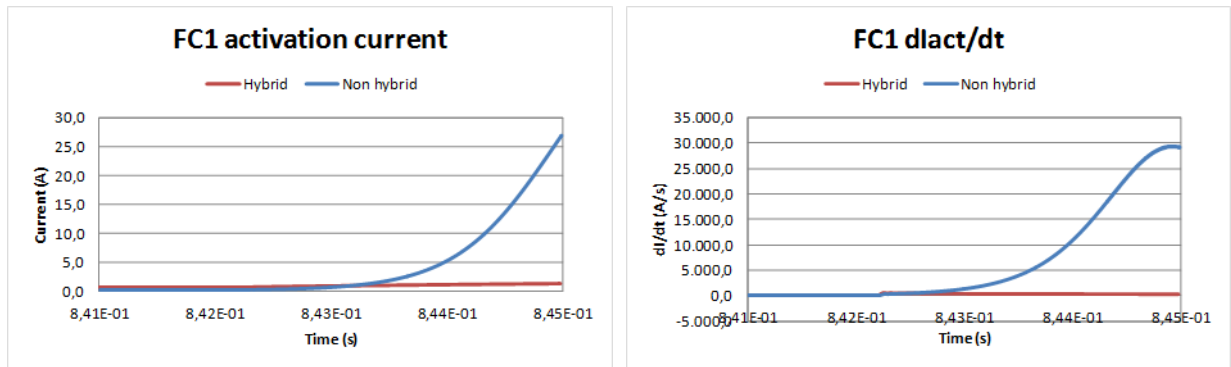
Bien que la modélisation effectuée précédemment corresponde globalement vu de l'extérieur des bornes des composants, il est bien difficile de vérifier que c'est également le cas pour les couches internes. Dans le cas réel, nous n'avons pas en effet accès aux mesures des courants dans les couches internes de la PAC (double-couche capacitive et couche d'activation). Gardant cela en tête, nous allons exploiter le modèle pour pénétrer à l'intérieur des différentes couches.



a) Courant de PAC



b) Courant dans la double couche



c) Courant d'activation

d) Dérivée temporelle du courant d'activation

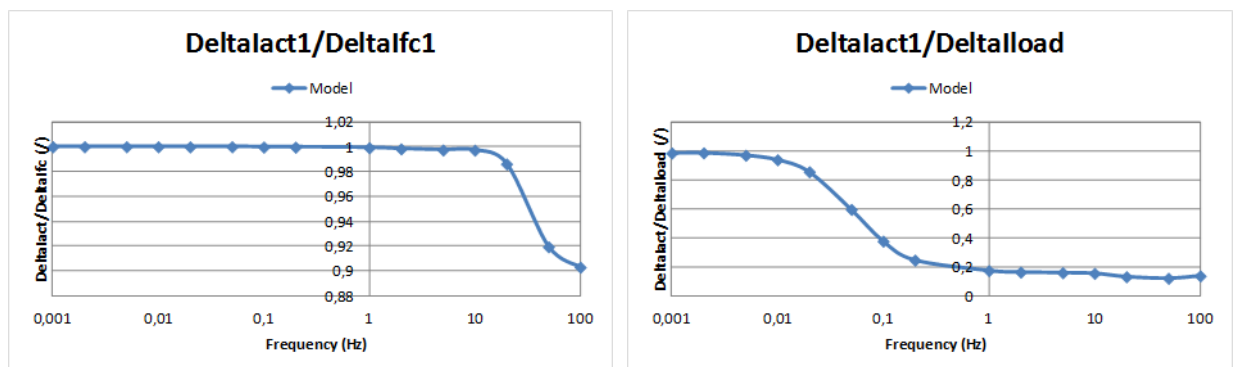
Figure IV.22 : Comparaison PAC hybridé - non-hybridé: observation des courants internes à la PAC 1 lors de l'échelon montant.

Dans le cas hybridé, on observe en **Figure IV.22** que le pic observé à l'instant de l'échelon ne transite pratiquement que par le condensateur de double couche (c'est pourquoi on le qualifiera de pic capacitif) tandis que la couche d'activation ne le voit pas.

On remarque, dans le cas non hybridé, que ce condensateur de double couche offre également une protection au courant d'activation ; cependant cette protection est de l'ordre de quelques ms, tandis que la protection offerte dans le cas hybridé est bien plus longue (**Figure IV.22.c**).

Suite aux études déjà menées au laboratoire (comme celles de [FON-05] et [RAL1-11]) et ailleurs dans la communauté scientifique, l'hypothèse que le condensateur de double couche protège la PAC des variations très rapides avait déjà été proposée. La capacité de double couche filtrant le courant de charge, on peut penser que moins le courant d'activation est dynamique, plus la PAC est préservée. En effet, ce courant d'activation est l'image de la consommation en gaz actifs et donc des variations de pressions rapides qui peuvent être engendrées sur la membrane.

On peut essayer de comparer les capacités de filtrage dans les deux cas (hybridé et non hybridé) en regardant les amplitudes des courants traversant la couche d'activation pour des sinus à différentes fréquences. C'est l'objet de la **Figure IV.23**.



a) Cas non hybridé

b) Cas hybridé

Figure IV.23 : Variation du courant d'activation par rapport à la variation du courant de charge.

Il est dommage que dans ces simulations la fréquence des ondulations sinus n'ait pas été plus élevée, en particulier pour le cas de la PAC non hybridée. Cependant, [FON-05] a montré que cette protection était efficace pour filtrer les fréquences d'un convertisseur statique (qq kHz à qq 10kHz) et, dans cette courbe (*Figure IV.23.a*), on constate qu'elle est complètement inefficace en dessous de 10Hz. Ce qui peut nous donner une idée de la gamme fréquentielle de protection offerte par le seul condensateur de double couche.

En revanche, pour le cas hybridé, cette protection va être efficace pour les mêmes fréquences, et le reste de la protection sera assuré par le SC. Ainsi ces pics rapides sont à priori totalement pris en charge par le condensateur de double couche.

Ainsi on peut résumer de la manière suivante :

- Pour les fréquences supérieures à qq 100 Hz : la zone d'activation est à priori protégée par le condensateur de double couche interne.
- Pour les fréquences comprises entre qq 100 Hz et qq 10 mHz à 100 mHz : la zone d'activation est à priori protégée par le SC externe.
- Pour les fréquences inférieures à 100 mHz : le compresseur et/ou les détendeurs (suivant si la PAC est de technologie H₂/Air ou H₂/O₂) seront tout à fait capables de répondre à ces dynamiques sans occasionner de variations significatives de pression aux bornes de la membrane. La couche d'activation est à priori protégée de ce point de vue.

4.5.3 Observation à des échelles de temps intermédiaires (qq 10ms à qq 100ms) du comportement de la simulation

On peut poursuivre la validation du modèle avec des essais à des échelles de temps intermédiaires, comme par exemple l'application de créneaux 0A..50A à 100 Hz.

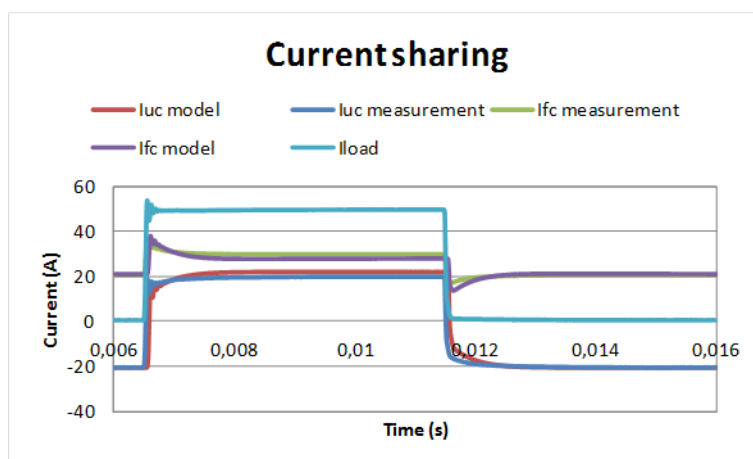


Figure IV.24 : Répartition des courants d'une PAC et d'un SC suite à l'application d'un créneau HF (comparaison mesure/simulation).

La répartition des courants retrouvée par simulation illustrée en *Figure IV.24* correspond plutôt bien aux mesures à l'exception de petits écarts. Le saut initial du courant de la PAC est légèrement trop grand et le saut du courant du SC est légèrement trop petit.

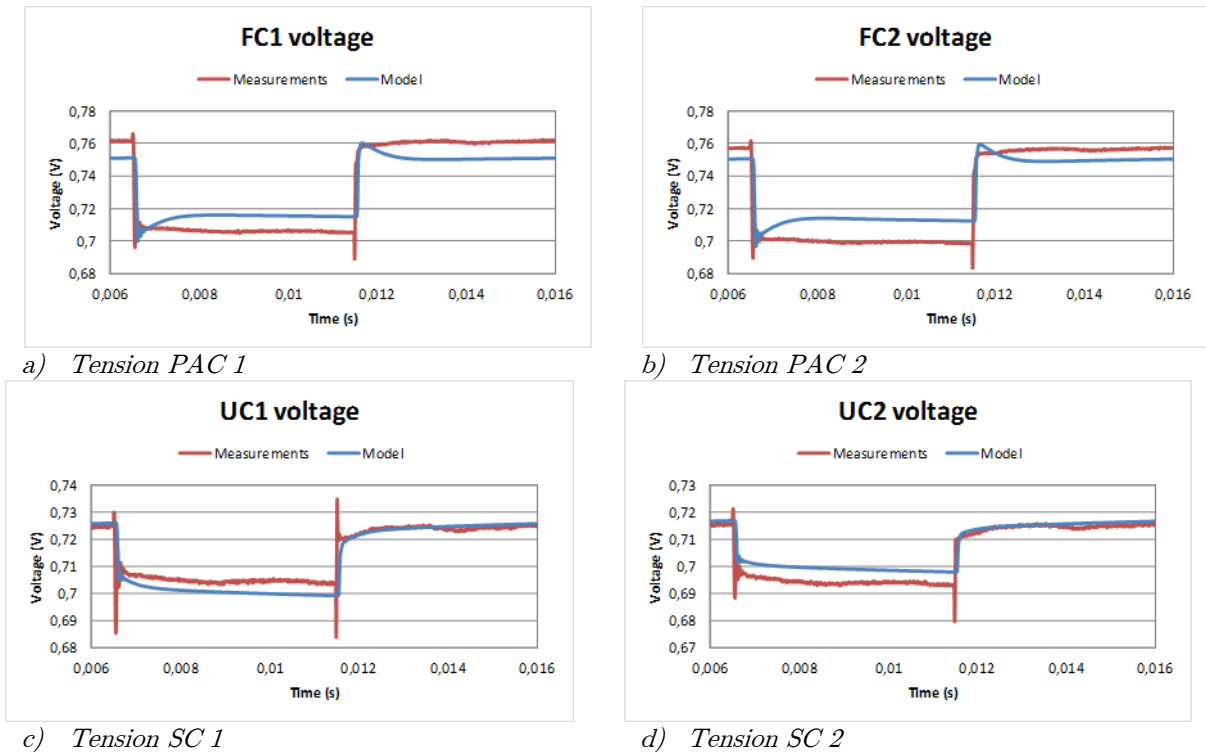
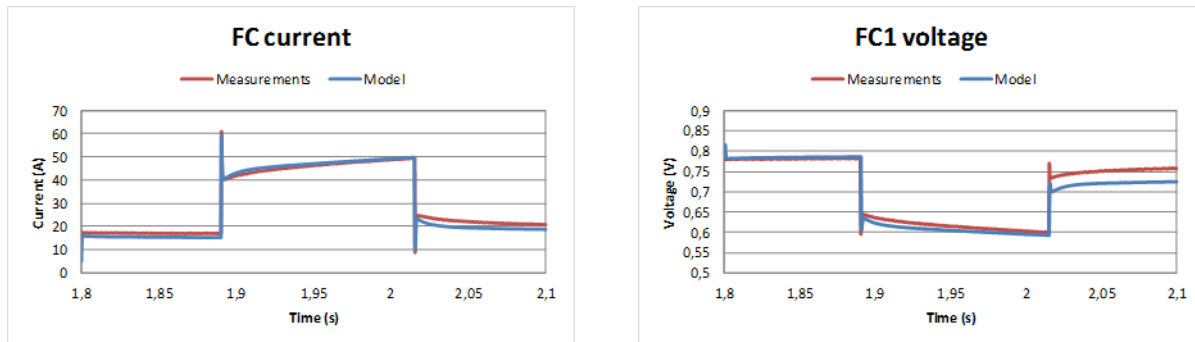


Figure IV.25 : Comparaison mesure/simulation pour les tensions des différents éléments pour l'ensemble soumis à des chéneaux HF.

Les formes de tension entre simulation et expérimentation diffèrent en revanche plus ou moins sensiblement. D'abord en simulation, on retrouve les pics capacitifs rapides alors qu'ils ne se voient pas sur l'expérimentation. Ceci est d'ailleurs étrange puisque la cellule réelle fournit un pic de courant à cet instant, celui-ci devrait avoir un impact sur la tension de la cellule via la résistance électrique de celle-ci. On constate que le régime pseudo permanent est également différent d'environ 10mV entre mesure et simulation. Nous ne voyons pas d'explication claire à ces constats si ce n'est que la modélisation utilisée touche à ses limites ou que les mesures sont légèrement erronées. En effet, dans d'autres cas tels que celui qui sera présenté après, ces pics sont visibles sur la tension de PAC mesurée. Nous ne parvenons pas à justifier leur absence dans le cas présent.

De nombreux cas ont en fait été utilisés pour valider le modèle et proposent des similitudes (très) satisfaisantes : à vrai dire tous ceux présentés dans le chapitre III, comme par exemple les essais sinus de fortes amplitudes à différentes fréquences (moins contraignants pour la simulation que le cas d'échelons). Ils ne seront pas présentés ici par économie de place sauf un ultime qui permet d'appuyer le dernier point du paragraphe précédent : il s'agit du cas de l'impulsion de courant.

Des impulsions à 180 A à 1Hz (rapport cyclique de 12,5% pour garantir un courant moyen en dessous de 25A) sont appliquées à l'ensemble hybridé et illustrée en **Figure IV.26**.



a) Courant dans les PAC

b) Tension d'une PAC (la PAC 1)

Figure IV.26 : Courant et tension de PAC pendant une impulsion de courant de charge de 180A
— Comparaison mesure/simulation

On remarque les pics rapides présents autant sur le courant que sur la tension, à la fois pour la mesure et pour la simulation (l'échelle de temps est ici beaucoup plus grande que sur la **Figure IV.25**). Les amplitudes de ces pics semblent correspondre entre la mesure et la simulation pour les deux cas. Ce dernier point conforterait l'hypothèse du défaut de mesure de tension dans le cas précédent. En revanche, on relève aussi un écart sur le régime pseudo permanent de la tension modélisée après l'impulsion.

Notons que cet essai n'aurait pas pu être réalisé sur une cellule non hybridée (rappelons que sa surface est de 25cm², ce qui aurait représenté 7,2A.cm⁻²), ou alors au prix de conséquences importantes sur son état de santé (à-coups de pression, tension négative liée à l'alimentation série, etc...). Cela fait partie d'un des avantages de l'hybridation directe : ici, l'ensemble hybridé peut fournir 3,6 fois son courant nominal (180A) pendant 125ms sans que la PAC ne dépasse son courant nominal (50A) en régime pseudo permanent.

L'impact sur la cellule est probablement proche de celui qu'aurait eu une impulsion de 50A (courant nominal) pendant 125ms lorsque le courant vaut 18,6A appliqué à une cellule non hybridée. Cet impact plus réduit (mais tout de même important) représente le même courant moyen : 22,5A et le même courant max pour la PAC. C'est pourquoi même sur une cellule hybridée une très grande impulsion peut avoir des conséquences sur son état de santé ou sur sa durée de vie.

Enfin, nous pouvons retenir de cette modélisation qu'elle permet de donner un partage des courants très proche de la réalité quelles que soient les échelles de temps considérées. En revanche, la précision est un peu moins bonne sur les tensions avec un écart entre les tensions mesurées et les valeurs simulées de 3 à 5% pour le créneau à 100Hz.

4.5.4 Analyse théorique du système hybride par une approche de linéarisation

Le système étudié n'est pas du tout un système du premier ordre. Pourtant, l'évolution temporelle des courants et des tensions à l'échelle des temps « longs » indique un comportement proche d'un premier ordre : le système a donc un mode dominant. Une tentative de quantification de ce comportement et de calcul des modes dominants ou des constantes de temps équivalentes sera proposée. Le but est d'améliorer l'interprétation des simulations.

Pour les calculs suivants, nous approximons une PAC par son modèle d'impédance où les phénomènes diffusifs sont négligés : un dipôle d'activation $R_{act}-C_{dc}$ en série avec une résistance électrique R_{elec} (**Figure IV.27**). Les câbles sont représentés par des dipôles RL série et les SC par des dipôles RC série.

A ce stade, nous faisons abstraction de la variabilité des résistances d'activation en fonction du courant et de celle des capacités des supercondensateurs en fonction de la tension. Rappelons que les points 1 et 2 sont en fait confondus. Dans un premier temps, le point milieu n'est pas considéré.

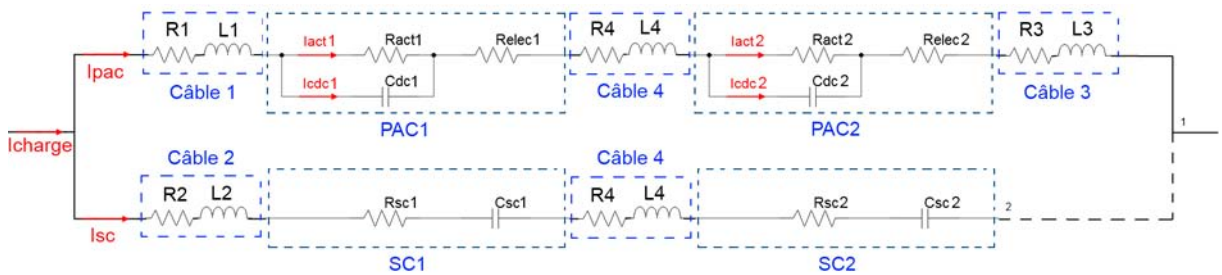


Figure IV.27 : Système simplifié pour la détermination du mode dominant.

Avec cette modélisation la fonction de transfert du courant dans les PAC est :

$$\frac{I_{pac}}{I_{charge}} = \frac{z_{sc}}{z_{pac} + z_{sc}} \quad : \quad \text{Equation (IV.9)}$$

Avec :

$$z_{pac} = (r_1 + r_3 + r_4 + r_{elec1} + r_{elec2}) + p(l_1 + l_3 + l_4) + \frac{r_{act1}}{1 + pr_{act1}c_{dc1}} + \frac{r_{act2}}{1 + pr_{act2}c_{dc2}} \quad : \quad \text{Equation (IV.10)}$$

$$z_{sc} = (r_2 + r_4 + r_{sc1} + r_{sc2}) + p(l_2 + l_4) + \frac{1}{p} \left(\frac{1}{c_{sc1}} + \frac{1}{c_{sc2}} \right) \quad : \quad \text{Equation (IV.11)}$$

Reste à calculer les pôles. Malheureusement l'expression est trop complexe pour être évaluée de manière analytique. Même un logiciel de calcul symbolique ne s'en sort pas. Il faut donc faire un choix pour les valeurs des résistances d'activation et les capacités des supercondensateurs. Nous n'avons pas trouvé de solution systématique à ce problème. Un processus itératif nous a amenés à calculer les valeurs pour un courant de charge de 7,5A, un choix que nous discuterons ci-dessous. Nous trouvons les valeurs suivantes pour les pôles :

$$p_1 = -0,1853 \quad p_2 = -306,4 \quad p_3 = -746,9 \quad p_4 = -3271$$

Il n'y a pas de pôles positifs, ce qui est plutôt rassurant et témoigne de la stabilité du système. Même si nous n'avons pas obtenu des expressions analytiques pour les pôles, nous sommes assez confiants face à la classification suivante :

Mode	Rapidité relative	Origine
$-1/p_1$	lente	Interaction PAC - SC
$-1/p_2$	Rapide	Interaction capacité de double couche - éléments résistifs
$-1/p_3$		
$-1/p_4$	très rapide	Interaction inductance - capacité de double couche

Tableau IV.6 : Classification des modes du système sans point milieu.

4.5.4.1 Mode dominant lent pour un système hybride 2 PAC/2 SC

Ce système a un mode dominant, avec une constante de temps τ_{dom} associée au pôle le plus lent (5,4 s) qui correspond bien à la constante de temps du courant de la PAC que l'on peut observer en *Figure IV.19* par exemple.

En second lieu nous pouvons nous interroger sur la généralisation de l'étude analytique menée avec le modèle d'impédance, comme nous l'avons fait ici. Quel que soit le point de fonctionnement pour lequel nous calculons les valeurs paramétriques, le modèle nous sort un pôle dominant. Si le point de fonctionnement se trouve dans la zone linéaire de la courbe de polarisation, la constante de temps associée varie peu. Par exemple, le point de fonctionnement à 5A donne τ_{dom} égale à 6,8 s, le point à 50 A donne τ_{dom} égale à 3s. Mais, autour de 0,1A la constante de temps devient égale à 212s.

La non-linéarité de la loi de Butler-Volmer nous empêche de généraliser les conclusions de l'étude analytique proposée ici. Malheureusement, nous n'avons pas réussi à trouver une approche systématique permettant de la linéariser. Nous sommes donc de l'opinion que nous pouvons sans problème généraliser les conclusions qualitatives, mais nous ne pouvons pas généraliser les conclusions quantitatives.

Nous concluons que le système étudié a un mode dominant et que la constante de temps associée à ce mode diminue (de manière exponentielle) avec l'augmentation du courant moyen injecté dans le système.

4.5.4.2 Répartition théorique du courant à l'instant de l'échelon

Maintenant, faisons un zoom sur les échelons montants et descendants des créneaux de courant étudiés ci-dessus. Essayons d'abord de quantifier la répartition des courants à l'instant d'un échelon, à partir du modèle précédent :

$$\lim_{s \rightarrow \infty} \frac{z_{sc}}{z_{pac} + z_{sc}} = \frac{l_{sc}}{l_{pac} + l_{sc}} \quad ; \quad \text{Equation (IV.12)}$$

Tous les paramètres dans cette expression sont indépendants du courant et il semble alors théoriquement impossible d'observer une répartition différente pour les deux échelons. Bien que l'amplitude semble se maintenir entre le cas montant et le cas descendant en simulation, une légère diminution apparaît pour l'échelon descendant lors de l'expérimentation (**Figure IV.28**).

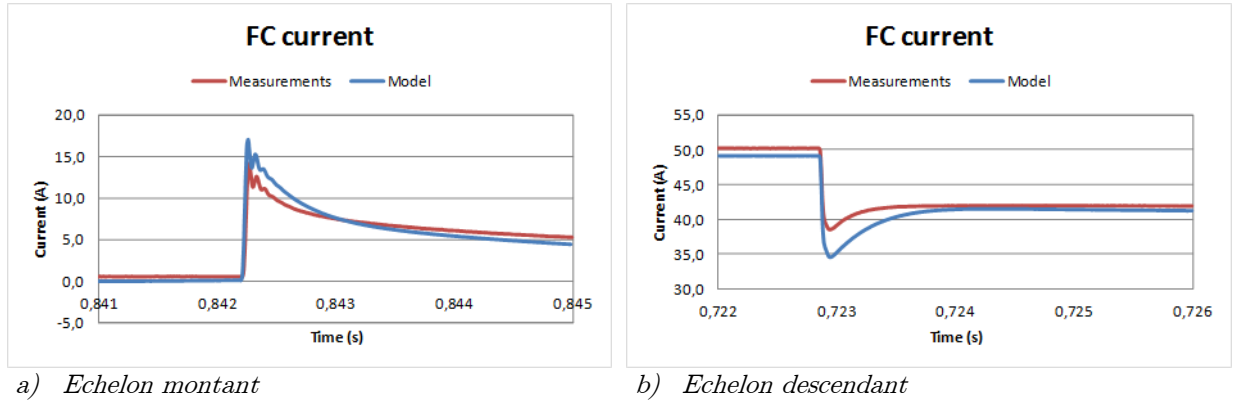


Figure IV.28 : Courant de PAC lors d'échelons de courant de charge montant et descendant - zoom

Nous remarquons que la correspondance entre simulation et mesure n'est pas très bonne au moment de l'échelon, même si cela reste acceptable. La surestimation du saut de courant de PAC peut être due à des erreurs sur l'évaluation des inductances qui n'est pas toujours évidente compte tenu de très hautes fréquences mises en jeu lors de la mesure.

La quantification de ces sauts est de plus difficile compte tenu de l'imperfection des échelons réalisés par la charge. En effet l'échelon montant n'a pas une dynamique infinie et montre des oscillations (visibles en **Figure IV.21**), tandis que l'instant de l'échelon descendant est relativement long. Il faut garder en tête que **Equation (IV.12)** n'est valable que pour un échelon parfait, ce qui est impossible à réaliser en réalité. Ainsi il est difficile de conclure sur la quantification précise de ces sauts. Cependant on peut remarquer que la constante de temps observée sur ces zooms peut être la constante liée à p_2 (3,2 ms), celle liée à p_3 (1,34ms), ou une combinaison des deux. Puisque nous ne disposons pas d'une expression analytique pour ces constantes et puisqu'elles sont du même ordre de grandeur, il est très difficile de les distinguer.

4.5.5 Influence du point milieu

Si l'on reprend le calcul des pôles de la section précédente pour l'appliquer au schéma possédant un point milieu, les équations se complexifient et deux pôles supplémentaires sont ajoutés : il y a désormais un lent et un très rapide pour chaque couple PAC-SC. Il a été difficile de conclure sur l'impact des différents pôles dans la partie précédente, cela est d'autant plus difficile désormais.

Le courant de point milieu est responsable de l'équilibrage des deux condensateurs. Il s'agit d'abord de vérifier que le point milieu obtenu en simulation est fidèle à celui mesuré. On peut observer en **Figure IV.29** les courants de point milieu simulés et mesurés pour un créneau de

courant de charge de 50 A à 10 mHz - la même excitation que celle utilisée pour les créneaux basse fréquence dans le système sans point milieu.

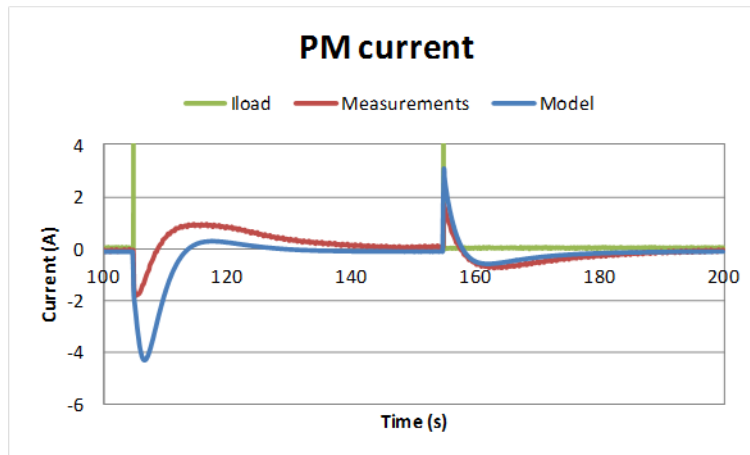


Figure IV.29 : Courant de point milieu: comparaison simulation - mesures, créneaux de courant de charge 0A..50A à 10mHz

On observe d'abord des formes similaires entre le courant mesuré et le courant simulé ; ce qui n'est pas une chose évidente car ce courant est fonction, entre autres, de chaque élément et donc son comportement résulte de la pertinence du modèle de chaque élément. En particulier pour l'échelon descendant, celui-ci est très proche de celui mesuré. En revanche pour l'échelon montant, la forme globale semble correspondre mais l'amplitude n'est pas bonne.

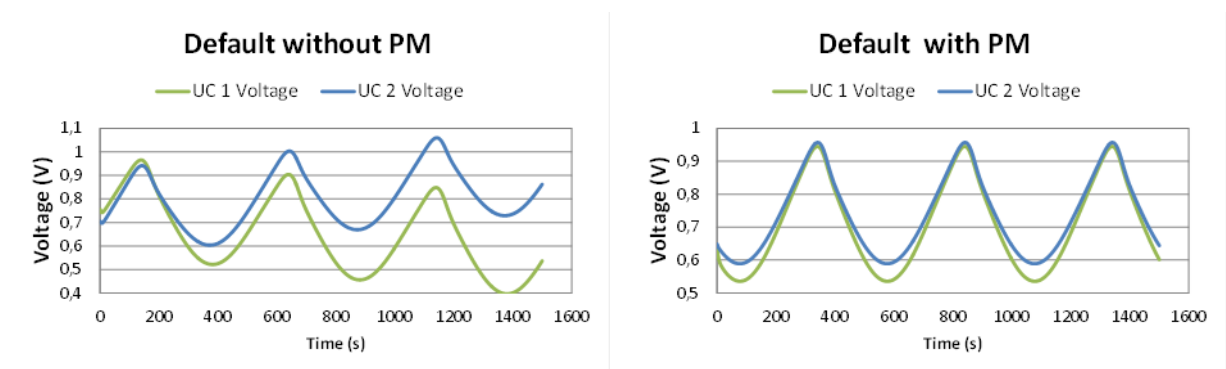
Plusieurs explications peuvent être proposées : la première est que le point milieu modélisé est 4 fois moins impédant (en résistance et en inductance) que celui dans le cas réel. Nous devons reconnaître qu'il y a eu confusion entre mise en série et mise en parallèle de deux câbles lors du passage de l'expérimentation à la simulation. L'impédance de ce câble jouant un rôle mineur, nous avons décidé de ne pas reprendre tous les travaux suite à cette constatation.

La seconde explication qui nous semble plus probable, et déjà évoquée à la 4.1.7 est le fait que le modèle de la PAC 1 possède une tension à vide légèrement trop élevée par rapport à la réalité. Cette tension plus élevée entraîne alors une tension du SC 1 plus élevée que la réalité lorsque le courant est nul et donc juste avant l'échelon montant. Ainsi à l'instant de l'échelon, la tension du SC 1, supérieure à celle du SC 2, entraîne (par des tensions respectives appliquées aux PAC pratiquement identiques à celles des SC) un courant de la PAC 1 inférieur à celui de la PAC 2. Or $I_{PM} = I_{PAC1} - I_{PAC2}$, ce qui in fine, rend compte d'un courant de point milieu excessif sur la simulation. Ce défaut de la tension à vide sur la modélisation de la PAC 1 exagère ainsi la valeur négative du courant du point milieu.

Des améliorations sont toujours possibles dans la modélisation : pour bien faire il aurait fallu corriger la tension trop élevée du modèle de cette cellule avant d'en observer ici l'impact.

Cette déformation n'est pas visible sur l'échelon descendant puisqu'aux courants de PAC considérés, les tensions observées par les deux modèles sont très proches de celles des cellules réelles.

La correspondance entre simulation et expérimentation permet alors de pouvoir envisager d'éventuels défauts par simulation. Par exemple sur la **Figure IV.30**, une résistance de $4,5\Omega$ a été introduite en parallèle du SC 1 de manière à forcer un déséquilibre. Puis on soumet l'ensemble hybridé à une ondulation sinus de 0A à 50A à 2mHz. On observe que dans le cas où le point milieu n'est pas présent, un déséquilibre sur les tensions entre les SC se crée et s'accroît. A priori, aucun élément ne pourrait redresser ce déséquilibre si ce n'est en annulant ce défaut ; ce qui sera fait lorsque la tension du SC 1 aura atteint 0Vdc. Tandis que pour le cas avec point milieu, un déséquilibre entre les tensions persiste, mais celles-ci ne divergent pas. Cela montre une fois de plus la nécessité du point milieu ou, à défaut, d'un système d'équilibrage.



a) Simulation sans le point milieu

b) Simulation avec le point milieu

Figure IV.30 : Simulation d'un système hybride 2 PAC -2 SC défectueux soumis à un profil de charge sinus 0A..50A à 2mHz

4.5.6 Conclusion sur la simulation de l'hybridation

La simulation de l'hybridation directe était un défi que nous nous étions lancés en commençant ces travaux. En effet, il ne semble pas si évident de pouvoir retrouver les partages de courant autant sur des horizons de temps longs que sur des horizons de temps courts voire très courts. Nous nous attendions à nous heurter aux limites des modèles, puisque dans ces partages, les interactions entre les impédances des éléments jouent un rôle très fort. Ainsi une erreur dans l'estimation de ces impédances peut avoir un impact important sur les résultats de simulation. Cette simulation est possible mais au prix d'une modélisation fine des éléments.

Enfin, la pertinence des modélisations, qui a été montrée tout au long de cette partie par la correspondance proche entre simulation et expérimentation, permet d'envisager de multiples pistes d'explorations qui n'ont malheureusement pas pu être bien investiguées faute de temps. En effet, il est désormais très facile d'envisager :

- un défaut sur un élément (PAC ou SC),
- un déséquilibre dans le circuit comme la vieillissement prématurée d'un élément,
- diverses dissymétries dans le câblage (ou bien une symétrie et un équilibre parfait),
- diverses versions d'équilibrage ou de point milieu,
- etc.

Ce ne sont pas les idées qui manquent quant aux recherches possibles sur l'hybridation directe pour arriver à une proposition de solution proche de l'industrialisation.

4.6 Conclusion du chapitre

Ce chapitre avait pour objectif de simuler une hybridation directe de 2 cellules PAC associées à 2 SC avec et sans point milieu. A cette fin, il nous fallait disposer de modèles de tous les composants du système : PAC, SC et câblage.

Nous nous sommes appuyés sur le modèle de PAC développé au laboratoire ainsi que sur la méthode de paramétrisation associée. Nous nous sommes rendu compte que le processus de paramétrisation, basé jusqu'ici sur neuf spectres d'impédance, n'était pas optimal. En fait, les résultats de ce processus sont fortement dépendants du nombre de spectroscopies utilisé, des erreurs de mesure et des conditions initiales de l'optimiseur. Ce modèle étant destiné à l'utilisation sous un logiciel de simulation de circuits électriques, certaines simplifications relatives aux paramètres dépendants du courant et aux puissances non entières ont été nécessaires. Une approche pour améliorer la précision du modèle à haute fréquence en distribuant les phénomènes d'activation et de double couche a été présentée. Au final, nous avons validé toute la pertinence de ce procédé de paramétrisation via le comportement très satisfaisant du modèle.

Concernant la modélisation des supercondensateurs, nous avons retenu un modèle à 3 branches dont seul un élément est variable avec la tension. Bien que nous ne sommes pas très satisfaits des procédés de caractérisation et de paramétrisation déployés, le modèle s'est bien comporté. Malgré tout, les procédés utilisés mériteraient d'être repris en profondeur.

Quant à elle, la modélisation des câbles par de simples circuits R-L série semble satisfaisante.

La dernière partie qui illustre la finalité de ce chapitre concerne les simulations d'une hybridation directe de 2PAC-2SC. Nous avons observé que, soumis à des excitations fort signal de type créneaux, le modèle de simulation est très fidèle à la réalité aux basses fréquences. Par contre, à moyenne et à haute fréquence, il existe toujours un écart de quelques pourcents entre simulation et mesures, en particulier sur les tensions. Nous avons cherché à expliquer ces erreurs que l'on peut regrouper sous deux principales hypothèses : soit il s'agit d'une erreur de paramétrisation, soit le modèle théorique n'est pas capable de représenter parfaitement le comportement de la pile à cette échelle de temps où il ne prend pas en compte tous les phénomènes physiques au sein du composant.

Cependant la simulation effectuée s'est avérée satisfaisante à notre niveau (car l'objectif visé n'est pas évident), en particulier concernant le partage des courants prédit très proche de la mesure. La fiabilité démontrée de la simulation a permis d'émettre des hypothèses solides sur les interactions, et sur des points particuliers tels que la nature capacitive (double couche) des pics rapides de courant qui se produisent à l'instant même d'un échelon de courant.

La comparaison entre un raisonnement analytique et les mesures a montré que nous pouvons seulement faire des prédictions qualitatives sur le comportement du système en termes de constante de temps. Des prédictions quantitatives sont difficiles à cause de la nature fortement non-linéaire des composants. Dans ce cas, la simulation prouve tout son intérêt.

Enfin, ce chapitre ouvre de nombreuses perspectives de travail de modélisation d'une PAC :

- Augmentation de la précision du modèle HF
- Prise en compte de l'alimentation des gaz
- Simulation d'un stack entier (pas si simple que mettre n monocellules en série)
- Modélisation des mise en gaz/arrêt de PAC, bien que cet objectif paraisse très complexe et optimiste
- Utilisation de la simulation pour le dimensionnement
- Etude des défauts
- Etc.

Lire
la seconde partie
de la thèse