



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 :

COMPOSANTS ET SYSTEMES DE GESTION DE L'ENERGIE

Présentée et soutenue par :

M. THOMAS GENEVE

le lundi 1 février 2016

Titre :

METHODES DE DIAGNOSTIC DES PILES A COMBUSTIBLE

Ecole doctorale :

Génie Electrique, Electronique, Télécommunications (GEET)

Unité de recherche :

Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie (LAPLACE)

Directeur(s) de Thèse :

M. CHRISTOPHE TURPIN

M. JEREMI REGNIER

Rapporteurs :

M. DANIEL HISSEL, UNIVERSITE DE FRANCHE COMTE

M. YANN BULTEL, INP DE GRENOBLE

Membre(s) du jury :

M. FRANÇOIS LAPICQUE, UNIVERSITE DE LORRAINE, Président

M. BRUNO AUVITY, POLYTECH NANTES, Membre

M. CHRISTOPHE TURPIN, INP TOULOUSE, Membre

M. JEREMI REGNIER, INP TOULOUSE, Membre

M. OLIVIER VERDU, AREVA AIX EN PROVENCE, Membre

Résumé de la thèse

La problématique développée dans cette thèse est le diagnostic des piles à combustible (PAC) de type « Proton Exchange Membrane » (PEM). Nous avons choisi d'axer ces travaux sur différentes méthodes de diagnostic, séparées en deux grandes thématiques, relativement différentes et donc indépendantes, qui forment les **deux parties** de cette thèse.

Dans la première partie, intitulée « Méthodes de diagnostic des fuites internes », nous nous focaliserons sur un type de dégradation des PAC, celle de la membrane, et de sa conséquence principale, l'augmentation des fuites internes. Après avoir fait l'inventaire des différentes techniques de diagnostic possibles, nous avons eu l'opportunité d'en tester certaines sur un stack (empilement de cellules élémentaires) dégradé dont nous disposons. La voltammétrie cyclique semble la plus intéressante en terme de précision. Cependant, pour le diagnostic complet d'un stack, le niveau de fuite de chaque cellule doit être évalué. Il apparaît que cette opération est extrêmement chronophage ; nous avons donc dû mettre au point des méthodes alternatives à celles rencontrées fréquemment dans la littérature. Nous avons d'une part appliqué la voltammétrie cyclique directement aux bornes du stack et parallèlement nous avons mis au point une technique nouvelle de diagnostic des fuites internes d'une PAC. Ces méthodes seront testées sur trois stacks comportant chacun un nombre différent de cellules.

La deuxième partie de ce manuscrit est intitulée « Méthodes de diagnostic en gaz actifs ». Nous aborderons dans un premier temps une méthode bien connue, la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE). L'utilisation de cette technique soulève deux problématiques : le choix d'un modèle approprié pour décrire des phénomènes physico-chimiques variés puis la difficulté de converger vers un jeu unique de paramètres une fois le modèle établi. Partant de ce constat, nous avons développé une technique originale d'exploitation des SIE, basée sur un modèle électrique sans a priori, dont la construction va se faire automatiquement étape par étape. Cet algorithme sera validé de manière théorique sur des simulations, puis nous confirmerons son potentiel sur des données expérimentales issues d'essais de vieillissement de monocellules.

Parallèlement, nous avons développé une technique alternative à la spectroscopie d'impédance, basée sur l'exploitation d'échelons de courant. Cette méthode permet d'extraire un spectre de constantes de temps sans passer par de l'identification paramétrique. Après une première validation théorique grâce à des simulations, nous avons éprouvé cette technique avec d'une part les données de vieillissement mentionnées précédemment ainsi qu'avec des données issues d'un essai d'engorgement d'une monocellule. Nous confirmerons que cette technique est bien adaptée pour effectuer du diagnostic en cours de fonctionnement.

Abstract

This thesis deals with Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) diagnosis. Several methods will be treated, that have been divided into two main issues. These issues are quite independent and constitute the two parts of the manuscript.

The first part, entitled “internal leakage detection methods”, concerns a major fault in PEMFC: membrane permeation. The consequence is the increase of internal leakage, or crossover. First, several diagnosis techniques are listed, and some of them are tested on a faulty stack. Cyclic voltammetry seems to be a good choice, but needs a lot of time to be performed on a large scale stack. Indeed, to achieve a satisfying level of diagnosis, the crossover of every cell in the stack has to be evaluated. New diagnosis techniques are needed to shorten the test phase. Cyclic voltammetry is performed directly at the stack level, while concurrently a new method is investigated to measure all cell crossovers simultaneously. Validation is done by experiments on three different stacks with different numbers of cells.

The second part is entitled “diagnosis methods with active gases”. In a first time the well-known Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) technique has been used as a characterization tool. But two issues arise from the EIS use: the choice of an appropriate model that describes all the electrochemical phenomena and the difficulty to obtain a unique set of parameters after the fitting stage. To solve these issues, an algorithm has been developed. It is based on an electrical circuit model built automatically step by step, which does not require the knowledge of every phenomenon of the studied system. The algorithm is validated theoretically by numerical simulations and then by experimental data collected from ageing tests with single cells.

Secondly, a method alternative to EIS has been investigated, based on the fuel cell voltage response to current steps. A time-constant spectrum can be extracted from this response without the need of parameter identification process. After a first validation thanks to numerical simulations, this algorithm has been tested with the ageing data previously mentioned and also with a flooding experiment performed on a single cell. The time-constant spectrum seems to be an appropriate tool for fuel cell online diagnosis.

Remerciements

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

Tout d'abord mes encadrants, Christophe Turpin et Jérémi Régnier, qui ont su m'accompagner et m'aider dans mes recherches, qui ont cru en moi depuis mon stage de fin d'études au Laplace. Je remercie Christophe pour son profond engagement sur l'hydrogène et les piles à combustible, pour ses discussions autour des thématiques liées à l'énergie, pour sa rigueur dans tout ce qu'il entreprend. Je remercie Jérémi pour sa disponibilité et son soutien moral, pour son expertise de la modélisation et ses idées éclairées qui ont grandement contribué à ce manuscrit.

Je tiens ensuite à remercier les membres de mon jury, M. François Lapique, pour m'avoir fait l'honneur de présider, MM. Yann Bultel et Daniel Hissel, qui ont eu la lourde tâche de rapporter ces pages, ainsi que MM. Bruno Auvity et Olivier Verdu pour leurs questions pertinentes en tant qu'examineurs.

Je remercie ensuite les personnes avec qui j'ai eu l'occasion de travailler durant cette période de ma vie. Merci à Olivier Rallières pour son savoir-faire et ses connaissances sur tout ce qui touche au fonctionnement des piles à combustible, qui m'a permis de mener à bien mes essais expérimentaux. Merci à Éric Bru et Nicolas Roux pour les discussions enrichissantes que j'ai eues avec eux. Merci aux personnes de chez ASE (je préférais Hélion !), notamment Olivier Verdu, mais aussi Karine Lombard et André Rakotondrainibe pour leur accueil lors de mes visites à Aix-En-Provence et leur aide appréciable. Merci à Maël Durand pour son travail précieux pendant son stage, au moment le plus critique de mes travaux ! Et merci à toute la Team PAC pour les bons moments passés ensemble, même si nous n'avons pas encore réussi à faire une raclette party alimentée en hydrogène ! Merci aussi à celles grâce à qui le laboratoire peut fonctionner : Valérie Schwarz, Carine Bastie, Catherine Moll Mazella et Jessica Toscano.

Je souhaite aussi bon courage aux doctorants qui continuent de faire avancer la recherche sur les piles à combustible, notamment Malik (bien parti pour une grande thèse !) et Isabelle (qui me doit une bouteille de vin...), mais aussi aux nouveaux doctorants de l'IRT.

Il y a aussi toutes les personnes avec qui je n'ai pas travaillé directement mais qui m'ont accompagné au quotidien, mes amis et collègues du Laplace. Merci à mes nombreux co-bureau pour avoir partagé beaucoup de temps ensemble (pas trop le matin pour certains), par ordre chronologique : Rémy, Julian et Jules (n° 1 !), puis Malik, Maël, Benoît et Isabelle (n° 3 !). A tous ceux avec qui j'ai partagé de nombreux cafés-qpuc ou qui m'ont accompagné au Delicatessen jusqu'au dernier jour, Etienne, Samer, Wiliam, Farah, Béné, Joseph, Mouss, Lolo, Seb, Alberto, Andrea, Gus ; aux permaculteurs, Léon et Maël ainsi qu'à tous les autres doctorants et permanents du laboratoire.

Je remercie aussi toutes les personnes avec qui j'ai partagé mes loisirs, les grimpeurs (des falaises de Provence aux Pyrénées), les Karatekas de S^t Sernin, les randonneurs et amoureux de la nature, les

militants engagés de Survie (et le plus engagé de tous, Boots !), les médecins de la troupe du rire (bravo Auriane pour ton travail), l'Amap (merci à Maria, Jonas, Tanguy pour les Amapéros), la Chapelle et les jardins partagés, ainsi qu'à mes amis de longue date sur qui je peux toujours compter (Merci Viki et David).

Enfin, je veux remercier ma famille ; mes parents qui font que j'en suis arrivé là, qui m'ont toujours soutenu et encouragé dans mes choix et dont j'espère avoir hérité des qualités complémentaires ; mon frère dont je suis fier, à qui je souhaite de réaliser tous ses rêves ; à Marion pour m'avoir supporté pendant ces trois années et qui deviendra la meilleure des médecins !

Voici ma part du Colibri...

Table des matières

Liste des abréviations	1
Liste des symboles.....	1
Introduction générale.....	3
Partie I	
Introduction de la partie I.....	11
I.1. Etat de l'art des dégradations des membranes et des outils de diagnostic des fuites internes	11
I.1.1. Technologies de membranes basses température (PEMFC-BT)	11
I.1.2. Enjeux et problématiques du diagnostic des fuites internes	16
I.1.3. Tests en N_2/N_2	16
I.1.4. Méthodes en gaz actifs.....	16
I.1.5. Méthodes en H_2/N_2	19
I.2. Application : diagnostic des fuites des cellules dans un stack endommagé	34
I.2.1. Tests de débit de fuite	34
I.2.2. Evolution de l'inertage	35
I.2.3. Voltammétrie cyclique cellule par cellule	37
I.2.4. Voltammétrie cyclique sur stack	39
I.2.5. Lien entre les deux méthodes	41
I.3. Validation des résultats de la voltammétrie cyclique sur stack	43
I.3.1. Montage d'un stack fuyard	43
I.3.2. Caractérisation du deuxième stack 50 cellules (S50_V2)	44
I.3.1. Obtention de l'abaque pour le deuxième stack 50 cellules (S50_V2).....	46
I.3.2. Diagnostic des fuites d'un stack de dix cellules (S10)	48
I.3.3. Diagnostic des fuites d'un stack de 25 cellules (S25)	50
I.3.4. Conclusion intermédiaire sur la voltammétrie cyclique sur stack	52
I.4. Introduction d'une nouvelle méthode galvanométrique	53
I.4.1. Considérations théoriques	53
I.4.2. Essais de galvanométrie à balayage linéaire (GBL)	55
I.4.3. Galvanométrie Cyclique (GC)	58
I.5. Conclusion de la partie I	69

Partie II

Introduction de la partie II.....	73
II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance	74
II.1.1. De l'identification paramétrique d'un modèle.....	74
II.1.2. Modélisation de la PAC pour de l'identification à partir des SIE.....	80
II.1.3. De la difficulté d'obtenir un jeu unique de paramètres.....	90
II.1.4. Modèles sans a priori	99
II.1.5. Conclusion sur l'identification paramétrique à partir des SIE	133
II.2. Extraction du spectre de constantes de temps par des échelons de courant	135
II.2.1. Etude théorique.....	135
II.2.2. Comparaison avec la spectroscopie	141
II.2.3. Mise en œuvre expérimentale	146
II.2.4. Application : exploitation des données de la campagne de vieillissement.....	151
II.2.5. Application à la détection de l'engorgement d'une pile	155
II.2.6. Conclusion sur la méthode de déconvolution des échelons	159
Conclusion générale	160
Annexes	164
I. Impact de la température	164
II. Choix des cellules fuyardes.....	165
III. Comparaison des spectres extraits des SIE par modèle sans a priori à t420 pour les 4 PAC	166
IV. Transformation Foster/Cauer.....	167
Références bibliographiques.....	169

Liste des abréviations

AL	Activation Layer (couche active)
AME	Assemblage Membrane Electrode
ASE	Areva Stockage d'Energie
GBL	Galvanométrie à Balayage Linéaire
GC	Galvanométrie Cyclique
GDL	Gaz Diffusion Layer (Couche de diffusion)
OCV	Open Circuit Voltage (tension à vide)
PAC	Pile à Combustible (monocellule ou stack)
PEM	Proton Exchange Membrane
PSM	Potential Step Method
PTFE	Polytetrafluorethylene
SCT	Spectre de Constantes de Temps
SEA	Surface Electro-Active
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
VBL	Voltammétrie à balayage linéaire
VC	Voltammétrie Cyclique

Liste des symboles

C_{dc}	Capacité de double couche (F/cm^2)
dQ	Variation de charge électrique (C)
E^0	Potentiel standard pour la réaction de réduction de l'oxygène (1,23 V)
E_{rev}	Potentiel d'équilibre de la réaction de réduction de l'oxygène (V)
I_{cc}	Courant de court-circuit (circulant dans R_{cc}) (A/cm^2)
$I_{crossover}$	Courant de crossover (mA/cm^2)
I_{dc}	Courant de charge de la double couche (mA/cm^2)
I_{H_2}	Courant d'oxydation de l'hydrogène lors d'une caractérisation en H_2/N_2 (mA/cm^2). Sa valeur limite est $I_{crossover}$
$I_{H-desorp}$	Courant de désorption de l'hydrogène lors d'une caractérisation en H_2/N_2 (mA/cm^2)
$I_{O/Pt}$	Courant d'oxydation du platine (mA/cm^2)
I_{PAC}	Courant débité par la PAC (A/cm^2 ou mA/cm^2)
I_{SEA}	Courant de sorption des protons sur le platine (mA/cm^2)
$P_{a/c}$	Pression totale (bara) à l'anode/cathode
$P_{x,a/c}$	Pression partielle du gaz x (bar) à l'anode/cathode
$Q_{H/Pt}$	Charge électrique de l'hydrogène adsorbé sur le platine (μC)
Q_x	Débit du gaz x (NI/min)
R_{cc}	Résistance de court-circuit ($Ohm.cm^2$)

Listes des abréviations et symboles

v	Vitesse de balayage lors d'un essai de voltammétrie (V/s)
V_{cell}	Tension aux bornes d'une cellule (V)
V_{PAC}	Tension aux bornes de la PAC (V)
ΔP	Différentiel de pression (entre les deux compartiments anodiques et cathodique)(bar)
$\mu_{\text{H/Pt}}$	Charge spécifique d'adsorption de l'hydrogène sur le platine ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)

Introduction générale

En décembre 2015, se tiendra à Paris la 21^{ème} conférence mondiale sur le climat, COP21. A cette occasion, la France a pour ambition d'être exemplaire dans le domaine, notamment avec la loi sur la transition énergétique. Nous pouvons donc nous interroger sur la place que tiendra l'hydrogène et les piles à combustible (PAC) dans la transition énergétique.

La loi sur la transition énergétique votée récemment ne fait directement référence à l'hydrogène que dans l'article 121, prévoyant notamment «un plan de développement du stockage des énergies renouvelables par **hydrogène décarboné** », une « mise en œuvre de mesures incitatives destinées à promouvoir des innovations technologiques visant plus particulièrement **les piles à combustible** » et enfin visant au « déploiement d'une infrastructure de stations de distribution à hydrogène ». Cette loi ne fait qu'officialiser une dynamique déjà en marche par ailleurs.

Récemment, plusieurs exemples de rapprochements entre acteurs des énergies décarbonées et ceux de l'hydrogène illustrent cette dynamique. Dans un communiqué de presse, la société McPhy Energy déclare « [qu'elle] et la CNR (la Compagnie Nationale du Rhône), [...] ont signé un protocole d'accord pour développer ensemble des projets d'hydrogène énergie, autour de la mobilité zéro émission et du Power-to-Gas, notamment. » Ce rapprochement est dans la continuité d'un partenariat commun des deux entreprises avec SymbioFcell, dans le cadre du projet HyWay coordonné par le pôle de compétitivité Tenerrdis. Ce projet vise au développement de la mobilité hydrogène dans la région Rhône-Alpes avec le déploiement de 50 véhicules à prolongateur d'autonomie par PAC et l'installation de stations de distribution d'hydrogène. Citons encore le consortium « Mobilité Hydrogène France » réunissant 27 partenaires qui, depuis 2013, vise au déploiement de véhicules hydrogène en France. Enfin, au niveau des applications stationnaires, la plateforme Myrte, en Corse, a prouvé depuis plusieurs années le rôle clé que peut jouer le vecteur hydrogène dans la pénétration des énergies renouvelables sur le réseau, notamment dans le cas d'un réseau insulaire. Elle est le fruit d'un partenariat entre l'université de Corse, l'industriel AREVA SE et le CEA Liten.

Malgré ces avancées, des critiques subsistent sur la pertinence d'une économie hydrogène **[BEE-14]**. L'auteur de cette analyse de France Stratégie avance que l'hydrogène ne peut se cantonner qu'à des marchés de niche, mais non faire partie intégrante de la transition énergétique étant donné le niveau de maturité économique actuel des différentes technologies (pile à combustible, électrolyseur...). En prenant comme exemple de la mobilité hydrogène, un rapide calcul montre la différence de prix à atteindre pour concurrencer les véhicules thermiques : 5 €/100 km pour l'essence (hors taxes) contre environ 13 €/100km (hors taxes) pour l'hydrogène. Cependant, ces chiffres ne prennent pas en compte un certain nombre d'hypothèses comme la baisse du coût des équipements due à la production en série, l'amélioration du rendement de l'électrolyse (un rendement de 90% a été atteint en électrolyse haute température par le CEA **[CEA-14]**) ou encore le niveau de taxation des carburants (les calculs sont hors taxes : lorsque l'on rajoute la TIPP, le coût pour un véhicule essence atteint 9 €/100km). Mais d'autres aspects moins évidents sont à prendre en compte pour établir la viabilité de la technologie. Quelle importance accordons-nous à notre indépendance énergétique (une économie basée sur les énergies renouvelables et l'hydrogène permettrait de l'atteindre) ? Ou bien encore, d'un point de vue de la santé publique, l'interdiction

des véhicules thermiques dans les centres villes des grandes agglomérations pourrait bien voir le jour, ce qui rendrait indispensable une solution de substitution. Si ces questions ne suscitent pas toujours l'intérêt du public, il suffit de chiffrer leur impact économique pour obtenir la plus profonde attention : ainsi, le rapport de Mme Leila AïCHI, pour la commission d'enquête du sénat sur le coût économique et financier de la pollution de l'air **[AIC-15]**, a établi que l'inaction actuelle coûte a priori à la société française plus de 100 milliards d'euros par an. Si nous abordons maintenant la thématique de l'indépendance énergétique, une étude très intéressante **[THO-09]** s'est attachée à chiffrer les externalités dues à la consommation de pétrole. Ainsi, la sécurisation militaire de l'approvisionnement en pétrole des USA ampute le budget américain de 80 à 150 milliards de dollars par an. Ces deux exemples montrent que si l'on ne prend pas en compte ce que les économistes appellent les externalités, conclure de façon catégorique sur la pertinence d'une technologie relève plus de la logique partisane que de la rationalité.

Le développement du vecteur hydrogène nécessite bien sûr d'être compétitif sur le plan économique, mais pas seulement. Statuer sur la place qu'aura l'hydrogène dans la transition énergétique demande d'avoir une vision globale d'un nombre important de paramètres socio-économiques qui pourraient être de plus en plus prépondérants dans les années à venir (une invasion d'un pays producteur de pétrole pour sécuriser un approvisionnement en énergie est de plus en plus mal vue par l'opinion publique...). Ainsi, les pouvoirs publics ont un rôle important à jouer pour l'avenir de la filière : faire évoluer la fiscalité des carburants, soutenir le maillage d'un réseau de distribution national ou encore choisir d'investir dans la recherche sur les technologies de l'hydrogène plutôt que sur les énergies fossiles.

Un autre aspect important à étudier quand on se penche sur l'intérêt d'une nouvelle technologie est son impact environnemental ainsi que la disponibilité des ressources naturelles nécessaire à son déploiement. Concernant la pile à combustible, le point limitant reste à ce jour le catalyseur utilisé, le platine. Si un travail important a été réalisé permettant une réduction de 80% de la quantité nécessaire de platine pour les électrodes **[DOE-14a]**, il n'en demeure pas moins qu'un recyclage de ce métal est inévitable.

L'un des avantages de la pile à combustible à Membrane Echangeuse de Protons (PEM, Proton Exchange Membrane) par rapport à une batterie classique est la possibilité de remplacement du cœur du composant : les Assemblages Membranes Electrodes (AME). En effet, une grande partie des défaillances et du vieillissement d'une PAC sont dues à la membrane **[PLA-11]**. Par exemple, un des indicateurs de durabilité d'une PAC selon le DoE est la fuite interne à travers la membrane **[FCT-13]**. Il est en fait possible de remplacer uniquement les AME endommagés d'une PAC pour redonner à celle-ci ses performances originelles. Ainsi, contrairement aux batteries, seule une petite partie du système est à changer, même si cela reste à confirmer avec un déploiement massif des systèmes à hydrogène.

Cependant, pour éviter le renouvellement de toutes les cellules d'une stack (empilement de cellules) lorsque ceci n'est pas nécessaire, un diagnostic précis de leur état de santé est crucial. D'une part, il ne faut pas passer à côté d'un défaut qui pourrait être préjudiciable pour l'intégrité du système, et d'autre part il ne faut pas tirer de fausses alarmes qui conduisent à des arrêts et interventions inutiles. L'objet de cette thèse est donc de développer des outils de diagnostic fiables et précis, qui permettent de détecter un certain nombre de défaillances de la pile le plus en amont possible. Le but étant de permettre le meilleur fonctionnement possible de celle-ci en intervenant

Introduction générale

suffisamment tôt pour corriger d'éventuels défauts de conditions opératoires ou pour remplacer des AME défectueux.

Afin de saisir tous les enjeux du diagnostic des PAC, nous introduisons brièvement dans le Tableau 1 les défauts principaux pouvant avoir lieu.

Composant	Dégradation/ Défaut	Causes	Conséquences	Réversibilité
Plaque bipolaire	Déformation / fêlures	- Couple de serrage - Cycles gel / dégel	Fuites externes	Irréversible
	Obstruction des canaux	Gel	Blocage des gaz réactifs	Réversible
		Accumulation d'eau		Irréversible
	Corrosion		Fragilisation	Irréversible
Joint d'étanchéité	Perte d'étanchéité	- Exposition à l'hydrogène - Milieu corrosif - Cycles de gel/ dégel	- Fuites externes - Mélange H ₂ /O ₂	Irréversible
Couche de diffusion	Corrosion du carbone	- Radicaux libres - Potentiels électrodes - Faible humidité	- Augmentation de Relec	Irréversible
	Dissolution du PTFE		- Baisse de la rigidité mécanique - Accumulation d'eau - Dégradation porosité	Irréversible
	Rupture des fibres de carbone	- Couple de serrage - Cycles gel / dégel	Augmentation des pertes par diffusion	Irréversible
	Engorgement	Mauvaises conditions opératoires (gestion de l'eau/gaz/courant)	Pertes de performances	Réversible
	Délamination Couche AL / GDL	- Cycles gel / dégel - Cycles thermomécaniques de l'AME	Augmentation de Relec	Irréversible
Couches actives	Corrosion du carbone	- Potentiel électrodes - Cyclage en tension - Appauvrissement en réactifs	- Diminution de la surface active - Augmentation de Relec	Irréversible
	Dissolution / agglomération du Pt		Diminution de la surface active	
	Empoisonnement	Réactifs contenant des impuretés, polluants (CO, S...)		Dépend des espèces
	Engorgement	Mauvaises conditions opératoires (gestion de l'eau/gaz/courant)	Pertes de performances	Réversible
Membrane	Assèchement	- Gestion de l'eau/gaz - Variations de courant importantes	- Augmentation Relec - Fragilisation membrane	Réversible
	Empoisonnement	Réactifs contenant des impuretés (NH ₃ , NO ₂ , anions/cations)	- Amincissement - Augmentation du crossover	Irréversible

Membrane	Perforations / Porosité	- Radicaux libres - Mélange H ₂ /O ₂ - Cyclage de l'humidité - OCV - Différences de pressions	Fuites internes	Irréversible
-----------------	-------------------------	---	-----------------	--------------

Tableau 1 : Principaux défauts et dégradations des piles PEM. Repris de la thèse de S. Wasterlain [WAS-10], avec des modifications issues de [ZHA-14], [PEI-14], [BOR-07] et [PAR-15]

Nous voyons que de très nombreux défauts peuvent survenir sur une PAC. Dans cette thèse, nous nous intéresserons seulement à certains d'entre eux. L'un des défauts les plus importants à ce jour est la perte d'étanchéité de la membrane [BOR-07], [CLE-06]. En effet, comme nous le verrons, celle-ci peut devenir perméable aux gaz et conduire à des fuites internes. Si ces fuites dépassent un certain niveau, l'intégrité de la PAC est mise en jeu. Ensuite, nous avons voulu suivre les évolutions des différentes pertes physicochimiques dues au vieillissement de la pile comme les pertes par activation, par diffusion ou encore les pertes ohmiques. Enfin, nous nous sommes attachés à des défauts de fonctionnement, comme l'engorgement de la pile, dû à une mauvaise gestion de conditions opératoires (température, débit...).

Plutôt que d'articuler ce travail autour de chaque défaut étudié, nous avons choisi de l'axer sur les différentes méthodes de diagnostic abordées. Nous les avons séparées en deux grandes thématiques, relativement différentes et donc indépendantes, qui forment les **deux parties** de cette thèse.

La première partie de ce manuscrit est intitulée « **Méthodes de diagnostic des fuites internes** ». Dans cette partie, nous aborderons les différents types de dégradations des membranes PEM. Il apparaît alors que **l'essentiel de ces dégradations se traduit par une augmentation de la perméabilité aux gaz, voire par des perforations de la membrane**. Nous nous sommes donc penchés sur l'état de l'art des techniques de diagnostic des fuites internes. Ces travaux ont été motivés par des essais menés au laboratoire Laplace qui ont involontairement conduit à l'endommagement d'un stack. Nous avons ainsi eu l'opportunité d'éprouver certaines de ces méthodes pour diagnostiquer l'état de santé de ce stack. Cependant, pour le diagnostic complet d'un stack, **le niveau de fuite de chaque cellule doit être évalué**. Il apparaît que cette opération est **extrêmement chronophage** ; nous avons par conséquent dû mettre au point des méthodes alternatives à celles utilisées sur monocellule. Ainsi, nous avons exploité une technique bien connue, la voltammétrie cyclique, de façon originale directement aux bornes du stack. Cette approche semblant prometteuse, nous avons voulu la confirmer sur d'autres composants, à savoir trois autres stacks avec des nombres de cellules différents. Parallèlement, une autre méthode de diagnostic, inédite à notre connaissance, a été testée sur ces mêmes stacks.

Cette partie nous a permis de faire l'inventaire des différentes techniques de diagnostic des fuites internes existantes, d'en tester un certain nombre, d'en développer de nouvelles et enfin d'en faire la synthèse avec les avantages et inconvénients de chacune.

La deuxième partie de ce manuscrit est intitulée « **Méthodes de diagnostic en gaz actifs** ». Le but de cette partie est d'aborder des méthodes de diagnostic permettant d'aller vers **un suivi « online »** (en fonctionnement) de l'état de santé de la pile, ou a minima un suivi nécessitant seulement la

déconnexion de la charge alimentée mais en restant en conditions de fonctionnement. Cette seconde partie de la thèse est découpée en deux chapitres.

Le premier traite d'une méthode bien connue, la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (**SIE**), et de son exploitation à travers une démarche d'identification de modèles. Nous ferons un état des lieux de la modélisation basée sur des circuits électriques équivalents et mettrons en avant les problématiques qui en incombent : le choix d'un modèle approprié pour décrire des phénomènes physico-chimiques variés puis la difficulté de converger vers un jeu unique de paramètres une fois le modèle établi. Partant de ce constat, nous avons développé une technique originale pour exploiter les spectres d'impédance. Nous avons décidé de partir d'un **modèle électrique sans a priori**, dont la construction va se faire automatiquement au cours du processus d'identification. La formulation simplifiée de ce modèle permet à la fois de réduire les problèmes de non unicité des solutions inhérents à l'étape d'identification et de générer des modèles à géométrie variable permettant de s'adapter aux données à traiter. Après avoir validé cette méthode de manière théorique sur des simulations, nous confirmerons son potentiel sur des données expérimentales issues d'essais de vieillissement sur des monocellules.

Dans le deuxième chapitre de cette deuxième partie de la thèse, nous avons développé une technique alternative à la spectroscopie d'impédance, basée sur l'exploitation **d'échelons de courant**. Plutôt que de faire de l'identification paramétrique d'un modèle, nous avons développé une méthode originale basée sur la notion de **spectre de constantes de temps**. Cette approche permet, à partir de la réponse en tension de la pile à un échelon de courant, de caractériser, là encore sans a priori, les principales constantes de temps caractérisant la dynamique de la pile. Après une première validation théorique grâce à des simulations, nous avons éprouvé cette méthode avec les données expérimentales issues de la campagne de vieillissement mentionnée précédemment. Au final, cette technique rejoint l'approche développée dans le précédent chapitre, et nous comparerons les résultats issus des SIE et ceux issus des échelons de courant. Enfin, nous avons testé une autre application pour cette méthode qui consiste à diagnostiquer l'engorgement d'une monocellule. Nous verrons alors que cette technique présente un très bon potentiel pour effectuer un diagnostic de noyage en cours de fonctionnement.

Partie I.

PARTIE I

*Méthodes de
diagnostic des fuites
internes*

Sommaire

Introduction de la partie I	11
I.1. Etat de l'art des dégradations des membranes et des outils de diagnostic des fuites internes	11
I.1.1. Technologies de membranes basses température (PEMFC-BT)	11
I.1.2. Enjeux et problématiques du diagnostic des fuites internes	16
I.1.3. Tests en N_2/N_2	16
I.1.4. Méthodes en gaz actifs.....	17
I.1.5. Méthodes en H_2/N_2	19
I.2. Application : diagnostic des fuites des cellules dans un stack endommagé	34
I.2.1. Tests de débit de fuite	34
I.2.2. Evolution de l'inertage	35
I.2.3. Voltammétrie cyclique cellule par cellule	37
I.2.4. Voltammétrie cyclique sur stack	39
I.2.5. Lien entre les deux méthodes	41
I.3. Validation des résultats de la voltammétrie cyclique sur stack	43
I.3.1. Montage d'un stack fuyard	43
I.3.2. Caractérisation du deuxième stack 50 cellules (S50_V2)	44
I.3.1. Obtention de l'abaque pour le deuxième stack 50 cellules (S50_V2).....	46
I.3.2. Diagnostic des fuites d'un stack de dix cellules (S10)	48
I.3.3. Diagnostic des fuites d'un stack de 25 cellules (S25)	50
I.3.4. Conclusion intermédiaire sur la voltammétrie cyclique sur stack	52
I.4. Introduction d'une nouvelle méthode galvanométrique	53
I.4.1. Considérations théoriques	53
I.4.2. Essais de galvanométrie à balayage linéaire (GBL)	55
I.4.3. Galvanométrie Cyclique (GC)	58
I.5. Conclusion de la partie I	69

Introduction de la partie I.

La membrane échangeuse de protons est un composant clé de la pile à combustible (PAC). Son rôle est d'isoler les deux électrodes pour éviter que les gaz actifs ne soient en contact direct, et ne laisser passer que les protons. Cependant, la membrane n'est pas totalement imperméable aux gaz, et cette perméation peut s'accroître avec le vieillissement. De plus, lors de la conception d'une PAC, et notamment lors du choix de la membrane, un compromis doit être fait entre une épaisseur plus importante pour limiter la perméation des gaz, ou plus faible pour diminuer sa résistance ionique et donc les pertes. Le vieillissement, combiné au choix fait par les constructeurs de piles à combustible de diminuer l'épaisseur de membrane, participe au fait que les fuites internes deviennent un défaut prépondérant de ces composants.

Cette partie se divise en quatre chapitres. Dans un premier temps, nous décrirons les causes possibles de dégradation des membranes et nous passerons en revue différentes méthodes utilisées pour le diagnostic des fuites internes. Nous nous concentrerons particulièrement sur les méthodes pouvant être implémentées « online » et minimisant l'appareillage spécifique. Ensuite, certaines de ces méthodes seront testées sur un premier stack dégradé dont nous voulons connaître le niveau de fuite. L'une de ces méthodes, la voltammétrie cyclique sur stack, devra être confirmée sur d'autres PAC, ce qui fera l'objet d'un troisième chapitre. Enfin, une méthode originale et nouvelle sera présentée puis comparée aux précédentes.

I.1. Etat de l'art des dégradations des membranes et des outils de diagnostic des fuites internes

Dans ce chapitre, nous aborderons, dans un premier temps, les technologies des membranes échangeuses de protons (PEM) pour piles à combustible. Ensuite, nous recenserons les différentes causes de dégradation qui peuvent entraîner des fuites internes. Enfin, nous nous pencherons de manière plus détaillée sur l'état de l'art des techniques de diagnostic de ces fuites internes.

Membranes pour PEMFC : technologies et dégradations possibles

I.1.1. Technologies de membranes basses température (PEMFC-BT)

La membrane échangeuse de protons a pour rôle, comme son nom l'indique, de ne laisser passer que les protons de l'anode vers la cathode. Pour cela, sa structure solide doit avoir une grande conductivité protonique et être une barrière pour les différents gaz présents dans la PAC ainsi que pour les électrons. De plus, la membrane doit avoir une tenue mécanique et chimique suffisante pour résister aux conditions opératoires du fonctionnement (température, pression, pH...). Les membranes sont constituées d'un ionomère, l'acide sulfonique perfluorocarboné (PSA, perfluorinated sulfonic acid), issue d'une matrice PTFE (Polytetrafluorethylene), aussi appelé Téflon[®] (nom commercial de la société DuPont de Nemours) et de monomères perfluorosulfonés [BAR-12]. Le matériau de membrane le plus connu est le Nafion[®], produit par la société DuPont de Nemours (illustré en Figure I. 1).

I.1 Etat de l'art des dégradations des membranes et des outils de diagnostic des fuites internes

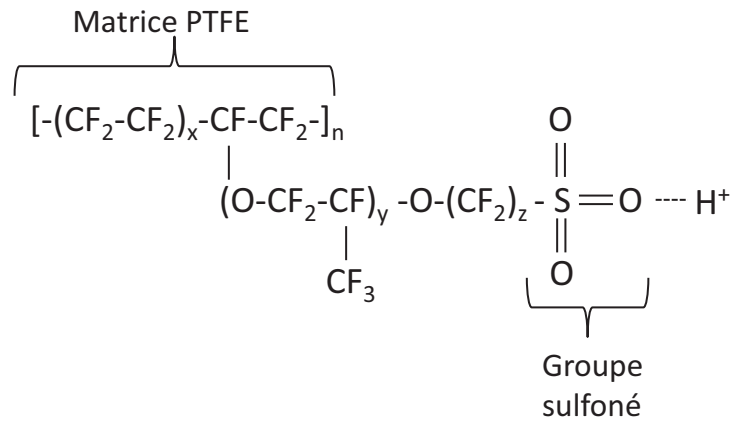


Figure I. 1 : Structure du Nafion[®]

D'autres membranes pour PEMFC existent, mais elles sont toujours constituées des mêmes polymères décrits plus haut. Nous pouvons citer notamment la membrane fabriquée par la société WL Gore, renforcée par du PTFE. Ce renfort augmente la résistance mécanique, diminue sa perméation à l'hydrogène [CLE-03] et permet ainsi d'augmenter la durée de vie d'une telle membrane d'un facteur 2 par rapport aux membranes non renforcées [WEN-01]. Nous pouvons également noter l'existence des membranes Flemion[®], elles aussi renforcées par une dispersion de PTFE mais sous formes de fibres. Elles diffèrent du Nafion[®] par les paramètres x, y et z de la Figure I. 1 [MAB-12].

La société Dow Chemical produit, elle aussi, une membrane pour piles PEM, de masse molaire et distance inter-groupements inférieures à celles du Nafion[®].

Actuellement, un projet de recherche financé par le DoE avec la collaboration de la société 3M vise le développement de nouvelles membranes, dites « multi-acide side chain » (illustré en Figure I. 2). Ces membranes sont basées sur des chaînes polymères à plusieurs groupes acides et ont pour but d'augmenter la tenue mécanique, la stabilité thermique et chimique et la conductivité protonique [DOE-14b].

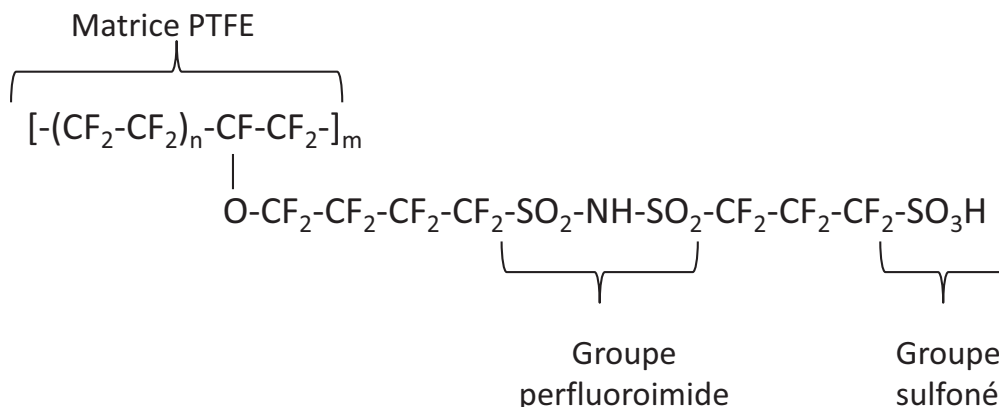


Figure I. 2 : Membrane polymère à plusieurs groupes acides

Enfin, nous pouvons mentionner les membranes de type polymères aromatiques sulfonés, ou plus particulièrement les membranes dites « SPEEK » (poly(Ether Ether Cetone)s). Elles font l'objet de

recherches dans l'optique de dépasser les contraintes en termes de conductivité et de stabilité mécanique et chimique des autres types de membranes. Elles n'ont toutefois pas encore d'aussi bonnes performances que le Nafion® et sont sujettes à un gonflement important lors de l'augmentation d'humidité, ce qui peut entraîner une fragilisation mécanique [LEG-12].

I.1.1.1. Phénomène de crossover

En réalité, la membrane n'est pas totalement imperméable aux gaz. La perméation de la membrane conduit en pratique au passage d'une faible quantité d'hydrogène et d'oxygène vers l'électrode opposée, que nous qualifierons de **fuites internes ou crossover**. Chaque molécule ayant ainsi traversé la membrane peut directement réagir à l'électrode opposée (combustion catalytique de l'hydrogène avec l'oxygène émettant de la chaleur), sans que les électrons issus de la réaction ne participent au courant produit par la pile. Il en résulte une perte de performance en termes de rendement (plus de gaz utilisé pour un même courant produit), mais aussi en termes de puissance (diminution de la concentration en gaz, puisqu'une partie réagit directement, et donc le potentiel de la pile devient moins important). Il est généralement admis dans la littérature que **le crossover d'hydrogène est prépondérant sur celui d'oxygène**, même si les deux peuvent exister [INA-06], [KOC-06]. De plus, pour des PAC fonctionnant en H₂/Air, il peut exister un crossover d'azote. Avec un fonctionnement en mode bouché ou avec recirculation, il peut y avoir une accumulation de ce gaz à l'anode, entraînant ainsi une baisse de performance. **Dans nos travaux, nous utilisons des PAC fonctionnant en H₂/O₂, donc sans possibilité de crossover d'azote. Dans la suite, nous ne considérerons plus que le crossover d'hydrogène.**

Trois mécanismes de transport de la matière existent pour expliquer le crossover : la diffusion moléculaire, la diffusion de Knudsen (lorsque la taille d'un pore est inférieure au libre parcours moyen des molécules) et la convection à travers un trou (ou pinhole en anglais). Ce dernier mode de transport apparaît lorsque la taille des trous dépasse les 500 nm [KRE-12].

Notons enfin que la membrane, censée être un isolant électrique, peut laisser passer des électrons, notamment dans le cas d'AMEs dégradés. Ce phénomène, appelé courant de court-circuit, sera abordé par la suite (I.1.5.3.1). En situation normale, les différents éléments pouvant franchir la membrane sont schématisés en Figure I. 3.

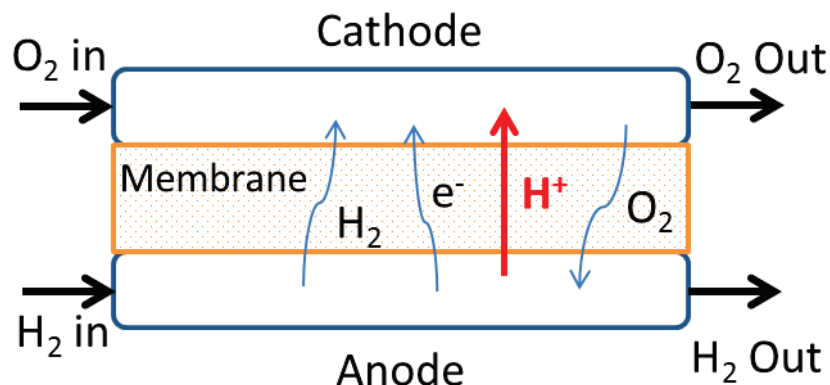


Figure I. 3 : Schéma illustrant les phénomènes de crossover dans une PAC

I.1 Etat de l'art des dégradations des membranes et des outils de diagnostic des fuites internes

Généralement, le crossover d'une membrane saine est inférieur à 1 mA/cm² [CLE-06] ou 2 mA/cm² [FCT-13]. Par contre, il n'existe pas de valeur limite de fuites internes clairement établie. Cependant, nous pouvons citer Cleghorn et al. [CLE-06] qui donnent un seuil maximal pour le courant de crossover de 10 à 15 mA/cm², par mesure électrochimique. L'équipe américaine de recherche sur les PAC, la Fuel Cell Tech Team, a pour limite un courant de crossover de 20 mA/cm² (mesure électrochimique) ou encore 10 Nml/min (mesure par test sous pression) [BOR-07].

La dégradation de la membrane peut être causée par différents phénomènes : contraintes mécaniques, thermiques ou dégradations chimiques [COL-06]. Dans la suite, nous classerons plutôt ces défaillances par ordre d'apparition : les défaillances prématurées et celles dues au vieillissement de la membrane.

I.1.1.2. Défaillances prématurées

Les dégradations mécaniques sont pointées du doigt comme étant la cause de défaillance majeure lors des premières heures de fonctionnement [WU-08], [COL-06]. Ces dégradations peuvent avoir lieu en amont, lors de la fabrication de la membrane ou de l'assemblage (positionnement, serrage...). Les zones situées sous les canaux, particulièrement sensibles, sont soumises à des contraintes mécaniques inhomogènes, participant à la fragilisation de la membrane.

Une autre forme de contrainte mécanique est due aux propriétés physiques de la membrane lors d'une variation de son humidité : le gonflement/rétraction. Ce phénomène est tellement caractéristique des défaillances prématurées qu'il est utilisé pour faire du vieillissement accéléré par cyclage de l'hygrométrie [MAC-15], [LIM-14], [PAN-12]. Cet effet a été étudié en détail dans [PAN-12]. Les auteurs ont effectué une campagne de vieillissement d'une PAC avec un cyclage de l'humidité relative entre 0 et 100 %. Au bout de seulement 450 heures, une brusque augmentation du crossover traduit l'apparition d'un défaut de la membrane. Des tests complémentaires amènent à la conclusion qu'il s'agit d'un trou, ou « pinhole », apparu brusquement suite au cyclage hydrique. Finalement, les auteurs concluent que ce cyclage est équivalent à un test de fatigue mécanique entraînant la perforation de la membrane.

Une ou des fortes différences de pression non maîtrisées entre les compartiments anodiques et cathodiques peuvent également faire vieillir prématurément la membrane. Ce phénomène est illustré au paragraphe suivant.

I.1.1.3. Vieillissement

Les contraintes mécaniques, même limitées, mais à cause de leur répétition, peuvent aussi agir sur le plus long terme. Ce sera le cas de la répétition de cyclages hydriques pour la membrane. Ce sera également le cas de la fatigue répétée due à des différences de pressions entre anode et cathode [KUN-05]. Ces différences de pression peuvent par exemple se produire lors des arrêts/démarrages du système si la régulation des gaz n'est pas parfaitement maîtrisée. Une illustration de ce phénomène est présentée en Figure I. 4.

I.1 Etat de l'art des dégradations des membranes et des outils de diagnostic des fuites internes

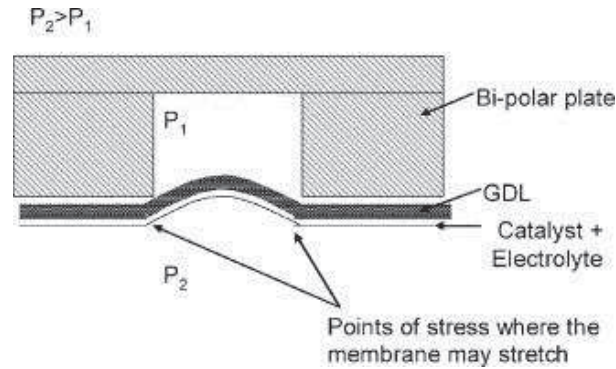


Figure I. 4 : Contraintes mécaniques dues à une différence de pression entre les deux compartiments de la PAC. Illustration extraite de [KUN-05]

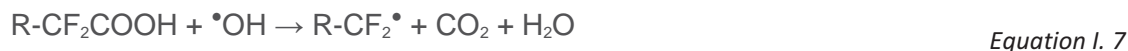
Les dégradations de la membrane à long terme peuvent aussi être d'origine chimique. La principale cause de vieillissement de la membrane mise en avant dans [YUA-12] est son amincissement par attaque des sites sulfonés par des radicaux libres ($\cdot\text{OH}$ ou $\text{HO}_2\cdot$). Deux mécanismes de formation de ces radicaux libres sont proposés [COL-06]. Le premier se fait en plusieurs étapes (Equation I. 1 à Equation I. 5). Dans ces équations, M symbolise un métal, qui provient par exemple des plaques bipolaires.



Le deuxième mécanisme possible est donné par une réduction incomplète de l'oxygène (Equation I. 6), suivie par les mêmes mécanismes donnés par les Equation I. 4 et Equation I. 5:



Une fois les radicaux libre formés, la dégradation de la membrane à proprement parler peut commencer. Le mécanisme réactionnel a été proposé par [CUR-04].



Les radicaux formés à l'anode réagissent avec les groupes hydrogénés de la membrane (Equation I. 7). Les radicaux perfluorocarbonés formés peuvent alors réagir avec des radicaux hydroxyles pour produire HF et un acide fluoré (Equation I. 8). Enfin, la dernière étape consiste en l'hydrolyse de l'acide fluoré (Equation I. 9). Yuan et al. [YUA-12] expliquent par la suite que ce mécanisme conduit à la perforation de la membrane. A chaque étape de dégradation, la matrice carbonée de la membrane

I.1 Etat de l'art des dégradations des membranes et des outils de diagnostic des fuites internes

perd un atome de carbone et s'amincit progressivement [COU-12]. Cet amincissement se traduit par un crossover accru d'hydrogène de l'anode vers la cathode. Ceci génère des points chauds (à cause de la combustion catalytique de l'hydrogène avec l'oxygène), empirant encore la dégradation de la membrane.

I.1.2. Enjeux et problématiques du diagnostic des fuites internes

Les différents types de dégradations qui viennent d'être recensés peuvent malheureusement se cumuler. [SCH-07] montre que, lors du vieillissement d'une PAC, la dégradation de la matrice PTFE de la membrane s'accompagne d'une perte d'hydrophobicité des couches de diffusion et d'une dissolution du platine, cette dernière étant favorisée par un milieu contenant de l'eau liquide.

Dans une PAC fortement fuyarde, les fuites internes peuvent même devenir dégradantes pour le système : si trop de gaz traverse la membrane, l'énergie dégagée par la réaction de combustion de l'hydrogène et de l'oxygène (combustion catalytique) peut mener à la destruction de celle-ci. **Le diagnostic des fuites internes est donc crucial.** La suite de ce chapitre s'attache donc à faire le recensement des méthodes de diagnostic permettant de détecter les fuites internes.

De nombreuses méthodes de diagnostic des fuites internes d'une PAC existent. Nous allons passer en revue la littérature pour pouvoir sélectionner par la suite les méthodes impliquant un minimum d'appareillage pour effectuer la mesure, ainsi que celles étant les moins intrusives possibles. Ces points sont importants si nous voulons implémenter la méthode choisie dans un système industriel. Les méthodes nécessitant un démontage des AME ou basées sur de l'imagerie Infrarouge par exemple s'y prêtent mal et sont plutôt utilisées lors d'essais en laboratoire.

Toutes les méthodes qui suivent peuvent être implémentées pour le diagnostic des fuites des cellules d'un stack.

Il est toujours possible de démonter le stack et d'en retirer les AME. Celles-ci sont ensuite placées une par une dans une monocellule test en vue de leur caractérisation. Mais cette technique prend beaucoup de temps à mettre en œuvre. De plus, les AME peuvent être endommagées durant les phases de démontage/remontage. Cette approche sera donc utilisée de préférence sur un stack en fin de vie pour une analyse post-mortem.

I.1.3. Tests en N₂/N₂

Dans la configuration N₂/N₂, la PAC est à l'arrêt. Nous ne mobilisons pas de processus électrochimiques, mais uniquement mécaniques. Ces tests s'appuient sur l'évolution de la pression dans chaque compartiment du stack en mode bouché. Ils offrent un diagnostic efficace des fuites internes et externes, sans pour autant permettre de déterminer quelle cellule fuit. Nous les mentionnons tout de même car ce sont les premiers tests que nous avons effectués par la suite pour diagnostiquer un stack fuyard (Chapitre 0). Nous en distinguons deux principaux types.

I.1.3.1. Test de fuite par différence de pression (test ΔP)

Dans ce type de tests, un ou plusieurs compartiments de la PAC sont mis sous pression, puis bouchés. Le suivi de la chute de pression donne une indication sur la fuite. Deux possibilités de tests se présentent :

- Test de fuite externe : anode et cathode sont misent sous pression (typiquement 200 mbar d'azote), puis les gaz sont coupés. On suit l'évolution de la pression (à 1 et 5 min), et si elle diminue on peut conclure à une fuite externe
- Test de fuite interne : une seule électrode est mise sous pression (200 mbar), puis le stack est bouché des deux côtés. S'il y a une fuite interne, les deux pressions tendent à s'équilibrer. Nous mesurons la chute/augmentation de pression dans chaque compartiment au bout de 5 minutes. Notre valeur seuil pour déterminer si un stack est endommagé est de 50 mbar par minute.

I.1.3.2. Test de débit de fuite

Une alternative au test de fuite interne consiste à alimenter une seule électrode en N_2 , avec une légère surpression (200 mbar). L'autre électrode est laissée à pression atmosphérique et un débitmètre est placé à sa sortie. Le débit de gaz traversant la membrane par crossover est ainsi mesuré. Nous ramenons généralement sa valeur en $\mu l/min.cm^2$ en divisant le débit global par le nombre de cellules et par leur surface.

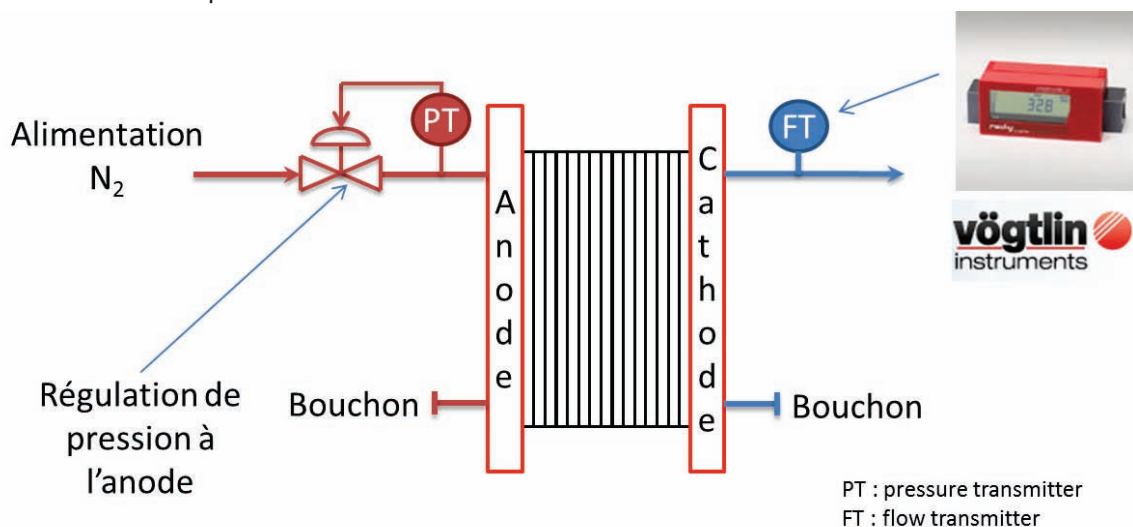


Figure I.5 : Schéma de montage pour un test de débit de fuite

Cette méthode permet une estimation quantitative de la fuite sur une monocellule, mais ne permet de mesurer qu'une fuite globale sur un stack. De plus, ces deux méthodes en N_2/N_2 se font avec une différence de pression entre les deux électrodes, ce qui accentue la convection du gaz ; nous ne sommes pas en condition de fonctionnement réel.

I.1.4. Méthodes en gaz actifs

I.1.4.1. Variations de l'OCV

Plusieurs travaux ont montré que les variations de l'OCV (Open Circuit Voltage, tension à vide) peuvent permettre de déterminer les cellules fuyardes dans un stack [TIA-08], [TIA-10], [LIM-14].

I.1 Etat de l'art des dégradations des membranes et des outils de diagnostic des fuites internes

Dans [TIA-08], le stack est alimenté en H₂/Air, puis les deux compartiments sont bouchés (entrées et sorties). Dans les cellules fuyardes, les gaz actifs vont traverser la membrane et se recombinaison à l'électrode opposée. La concentration en gaz actif va alors chuter, entraînant une baisse de l'OCV d'autant plus rapide que la fuite est importante. Ce phénomène d'autodécharge a par ailleurs été étudié par [MOR-13]. Cependant, lors de ce type d'essai, nous avons pu remarquer que sur un stack de grande dimension, l'autodécharge peut prendre beaucoup de temps : un volume important de gaz doit se recombinaison avant qu'il y ait une baisse significative de concentration. De manière plus simple, il est aussi possible de suivre la chute de tension lors de l'inertage. Nous aborderons cette méthode plus en détail par la suite.

Dans l'article de [LIM-14], une faible surpression est appliquée à l'anode. La convection d'hydrogène à travers la membrane est ainsi favorisée dans les cellules percées. La recombinaison à la cathode génère une baisse de potentiel, décrite par la loi de Tafel (en prenant en compte le courant de crossover). Les cellules fuyardes sont donc identifiées grâce à l'indicateur ΔV , différence de tension à l'OCV avec ou sans surpression d'hydrogène. Dans le cas d'une fuite importante, ce ΔV peut dépasser les 30 mV [SOM-07]. Aucun parallèle n'a été fait pour établir un lien entre ce ΔV et la valeur de la fuite interne ; cette méthode n'est donc pas quantitative. De plus, l'OCV d'une pile à combustible est sensible aux potentiels mixtes (oxydation du platine, du carbone...), ce qui atténue l'impact du crossover.

I.1.4.2. Signature des SIE

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) peut fournir une information utile pour diagnostiquer les fuites internes d'une PAC. Dans leur article ([MOU-14a]), Mousa et al. utilisent la signature du spectre d'impédance pour détecter la fuite interne d'une cellule. Le diagnostic est obtenu à travers les paramètres d'un modèle de type circuit électrique équivalent. La signature augmente avec la différence de pression entre les deux électrodes. Par contre, les faibles niveaux de fuite ou des fuites situées près de la sortie des canaux ne peuvent pas être détectés. De plus, cette méthode ne permet pas d'avoir une information quantitative sur le niveau de crossover.

Dans un deuxième article, les auteurs ont étendu cette technique au diagnostic d'un stack [MOU-14b].

I.1.4.3. Thermographie Infra-rouge

L'imagerie infra-rouge permet de distinguer différents niveaux de température sur la surface de la cellule. Lorsque la pile est alimentée en gaz actifs (H₂/Air ou H₂/O₂), le passage des réactifs dans le compartiment opposé par crossover conduit à une combustion catalytique et donc à une augmentation locale de la température. Une image infra-rouge fait apparaître ces « points chauds », images des zones dégradées [PAN-12].

Cette méthode peut être appliquée à un stack (Figure I. 6). Mais dans ce cas, seules des « zones chaude » sont mises en évidence, la chaleur étant conduite et rayonnée dans les cellules adjacentes à celle où la fuite a lieu [ASG-14].

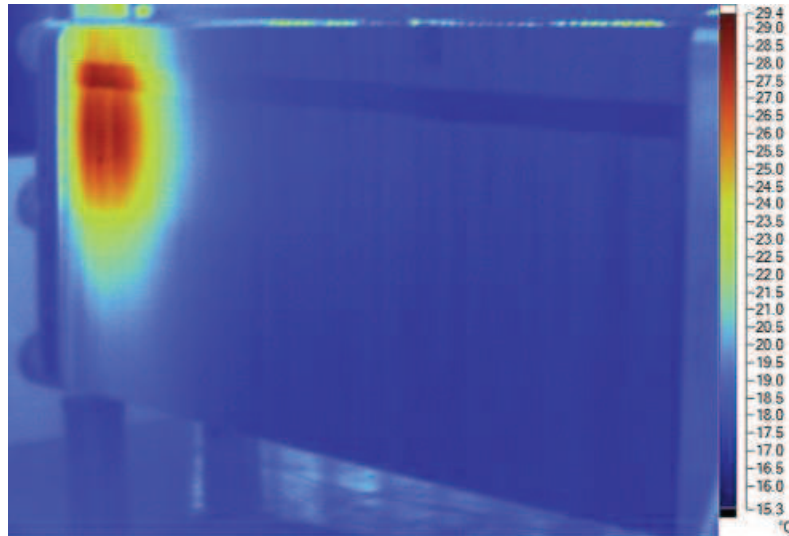


Figure I. 6 : Thermographie infrarouge appliquée à un stack. Image issue de [ASG-14]

I.1.5. Méthodes en H₂/N₂

I.1.5.1. Chromatographie en phase gazeuse

Cette méthode consiste à alimenter la pile en H₂ (ou O₂) d'un côté et en N₂ de l'autre. L'azote sert de phase mobile pour transporter l'hydrogène qui traverse la membrane par crossover jusqu'à un chromatographe en phase vapeur. La concentration d'hydrogène dans l'azote peut ainsi être mesurée, ce qui permet de déduire le crossover à travers la membrane [KOC-06], [BRO-97].

Cette méthode est difficilement exploitable sur un système PAC, et ne permet qu'une caractérisation globale d'un stack.

I.1.5.2. Principes généraux de la voltammétrie

Plusieurs méthodes de caractérisation du crossover sont applicables en alimentant la pile en H₂/N₂. Elles reposent toutes sur le même principe : mesurer la quantité d'hydrogène traversant la membrane en forçant son oxydation en protons grâce un potentiel imposé. Un courant est ainsi généré, image de la quantité d'hydrogène oxydé. La Figure I. 7 (a) illustre ce processus : côté H₂ (cathode), l'hydrogène traverse la membrane (par perméation ou par convection à travers un pinhole). Côté N₂ (anode), l'hydrogène est oxydé, libérant deux électrons. Ces électrons sont la source du courant que nous mesurons. Les deux protons retraversent la membrane pour être réduits à la cathode. Si nous traçons la courbe intensité-potentiel théorique associée Figure I. 7 (b), nous observons d'abord une augmentation du courant I_{H₂} avec la tension (limitation par la cinétique de réaction), puis un seuil est atteint (limitation par le transport de matière) : ce courant maximum est considéré comme le courant de crossover I_{crossover}. Nous faisons là une hypothèse importante : nous considérons que tout l'hydrogène qui a traversé la membrane est oxydé. Pour vérifier cette hypothèse, il est possible de placer un capteur d'hydrogène en sortie du compartiment contenant l'azote et s'assurer qu'il n'y a pas d'hydrogène présent. Cependant, tous nos essais ont été faits sur stack, ce qui rend impossible cette vérification cellule par cellule lors d'une voltammétrie.

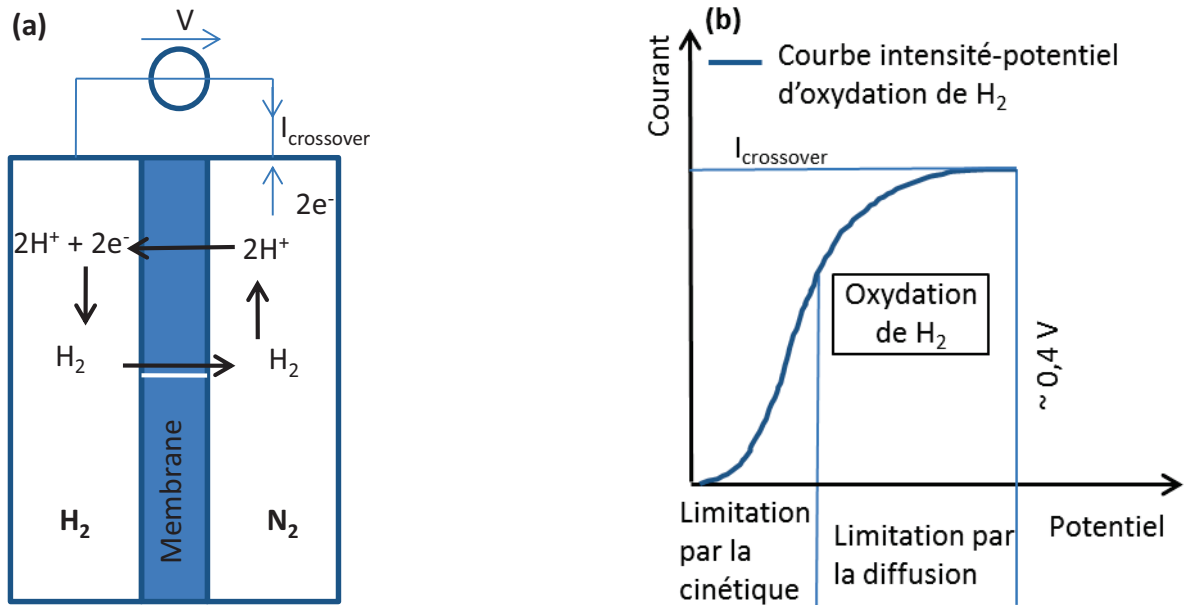


Figure I. 7 : Schéma de la voltammétrie appliquée à une monocellule (a) et courbe intensité-potential théorique pour l'oxydation de H_2 (b)

Cependant, d'autres processus électrochimiques interviennent lors de ce type de caractérisation, et sont à l'origine d'une partie du courant mesuré. Nous allons les détailler dans la section suivante.

I.1.5.3. Voltammétrie Cyclique (VC)

Parmi les méthodes voltamétriques, la voltammétrie cyclique (ou VC) est l'une des plus utilisées. Lors de cette caractérisation, un potentiel triangulaire est appliqué entre les deux électrodes (Figure I. 8), et le courant résultant des différents phénomènes électrochimiques activés est mesuré. Le balayage en tension croissante est appelé balayage anodique, celui en tension décroissante, balayage cathodique.

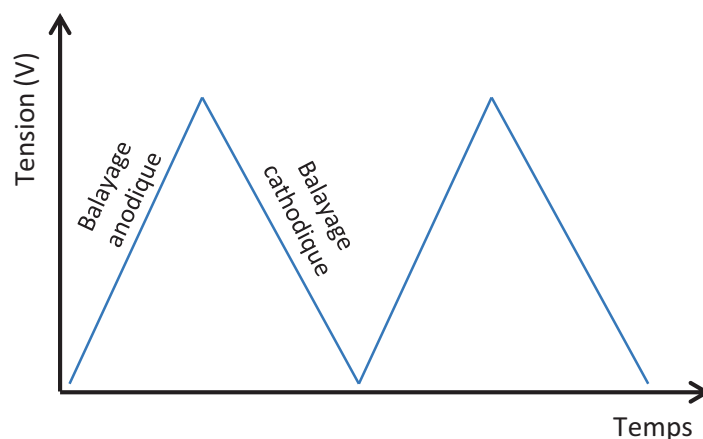


Figure I. 8 : Allure du potentiel imposé lors d'une VC

L'une des grandeurs caractéristiques de la VC est la vitesse de balayage « v », donnée par la dérivée de la tension « V » par rapport au temps (en valeur absolue) : $v = dV/dt$.

I.1.5.3.1. Phénomènes mis en jeu

La courbe Intensité-Potentiel (ou voltammogramme) obtenue en pratique n'est jamais celle de la Figure I. 7 (b), mais une combinaison de plusieurs phénomènes électrochimiques. Il faut donc dissocier la part de chacun d'eux dans le courant mesuré pour pouvoir déterminer le courant de fuite.

- **Sorption des protons**

Le premier phénomène à se manifester lors d'un balayage en tension est la désorption (pour le balayage anodique ; l'adsorption pour le balayage cathodique) des protons, donnée par l'Equation I. 10. Cette réaction réversible se produit à faible potentiel en présence des protons présents dans l'ionomère.



Plusieurs études ont montré que la désorption/l'adsorption de l'hydrogène peut être décrit par des courbes intensité-potentiel sigmoïdes [RAK-94], [BUC-14]. Ainsi, ces études ont pu associer un phénomène à chaque pic du voltammogramme. Nous pouvons schématiser l'impact du processus de désorption sur le voltammogramme par la Figure I. 9. Les deux pics correspondent à deux phénomènes de désorption : le premier sur le plan cristallographique [110] du platine, le deuxième sur la forme [100].

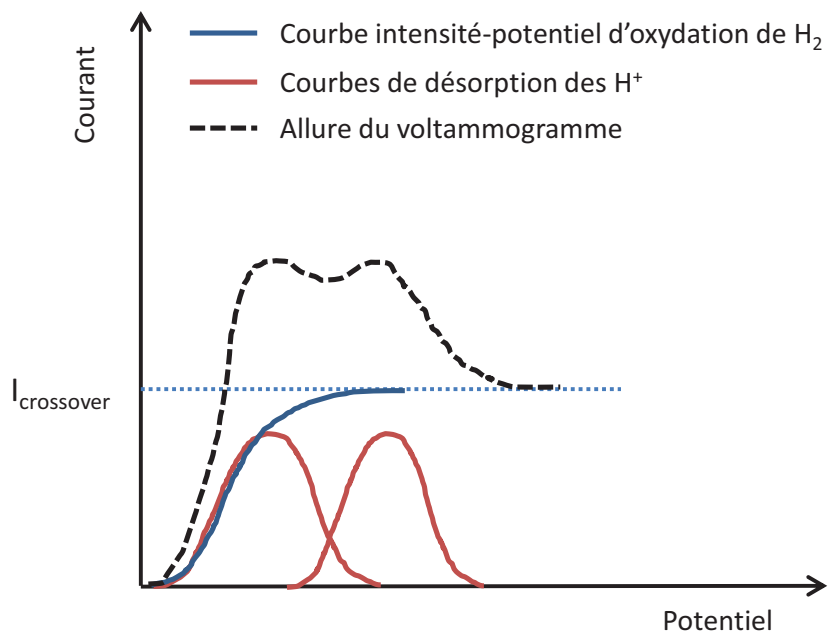


Figure I. 9 : Schéma théorique d'un voltammogramme avec I_{H_2} et $I_{\text{H-desorp}}$ (balayage anodique)

- **Capacité de double couche**

A l'interface électrolyte/électrode se forme une double couche électronique, ou couche de Helmholtz, notée C_{dc} . Le balayage en tension de la PAC est à l'origine de la charge (pour le balayage anodique ; décharge pour le balayage cathodique) de cette capacité de double couche. Dans le cas

I.1 Etat de l'art des dégradations des membranes et des outils de diagnostic des fuites internes

d'une VC, la vitesse de balayage est constante, donc le courant ainsi généré est donné par : $I_{dc} = C_{dc} \cdot v$ = constante. Nous avons ajouté cette contribution au voltammogramme de la Figure I. 10.

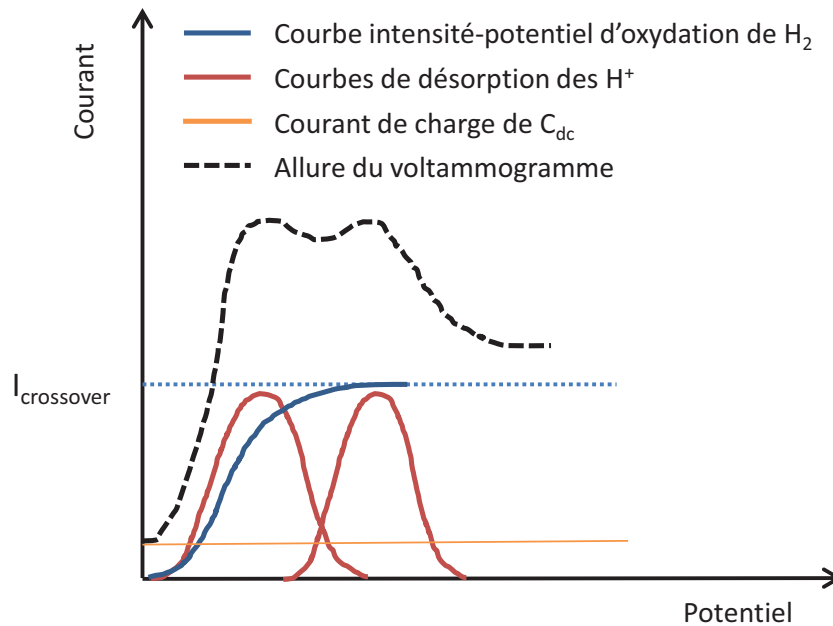


Figure I. 10 : Schéma théorique d'un voltammogramme avec I_{H_2} , $I_{H-desorp}$ et I_{dc} (balayage anodique)

• Oxydation/réduction du platine

Au-delà d'un potentiel d'environ 0,6 V commence l'oxydation du platine pour un balayage anodique (réduction pour un balayage cathodique). Elle se fait en présence d'eau présente soit dans la membrane, soit dans les gaz humidifiés. Deux réactions successives ont lieu, données par l'Equation I. 11. Nous suggérons une allure de la courbe intensité potentiel et nous l'ajoutons au schéma du voltammogramme de la Figure I. 11.



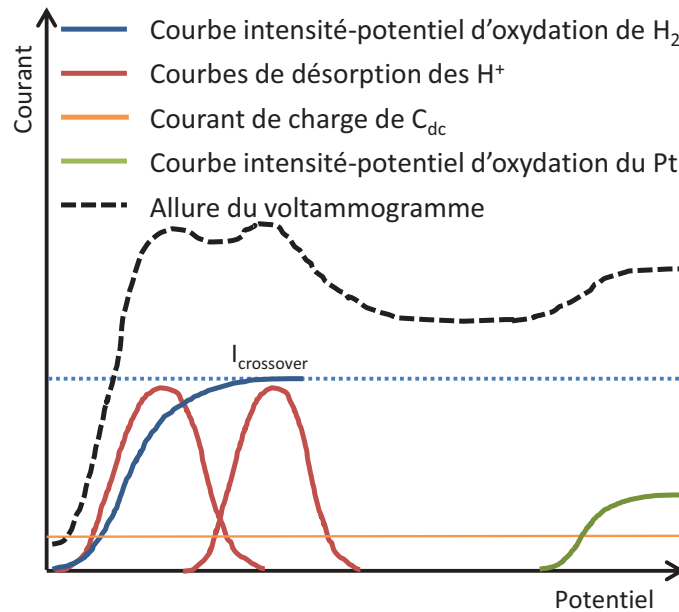


Figure I. 11 : Schéma théorique d'un voltammogramme avec I_{H_2} , $I_{H-desorp}$, I_{dc} et I_{Pt} (balayage anodique)

Ce phénomène d'oxydation étant en partie irréversible au-delà de certains potentiels, il conduit à une dégradation de la surface active par dissolution du platine ou par agglomération des particules (Ostwald ripening). Nous éviterons donc d'explorer des potentiels trop élevés.

- **Oxydation du carbone**

L'oxydation du carbone est mentionnée dans les thèses de S. Wasterlain et Y. Chatillon [WAS-10], [CHA-13]. Elle débute pour un potentiel voisin de 0,6 V. Du fait de sa cinétique relativement lente, nous avons du mal à distinguer sa contribution sur un voltammogramme. De plus, l'oxydation du platine étant atteinte à un potentiel proche, les deux phénomènes se superposent probablement.

- **Résistance de court-circuit**

La membrane échangeuse de protons n'est en réalité pas complètement imperméable au passage des électrons. Un courant d'origine électronique peut donc exister à travers la membrane, avec pour caractéristique une résistance électrique, nommée résistance de court-circuit (R_{cc}). Le courant de court-circuit est donc proportionnel au potentiel imposé lors d'une VC. Cependant, du fait de la valeur importante de R_{cc} (environ 4 k Ω .cm² pour une cellule saine), ce courant ne dépasse pas les quelques mA/cm² et est difficilement distinguable des autres phénomènes lors d'une VC sur une cellule saine. Nous avons tout de même schématisé l'allure du voltammogramme obtenu pour une cellule dont le courant de court-circuit est important (Figure I. 12). Notons la pente importante de la courbe pour les potentiels élevés ; le courant de court-circuit est prépondérant dans cette zone et masque la contribution du courant d'oxydation du platine (cf. Figure I. 28). Nous verrons plus loin une autre méthode pour obtenir cette résistance de court-circuit (cf. I.1.5.6).

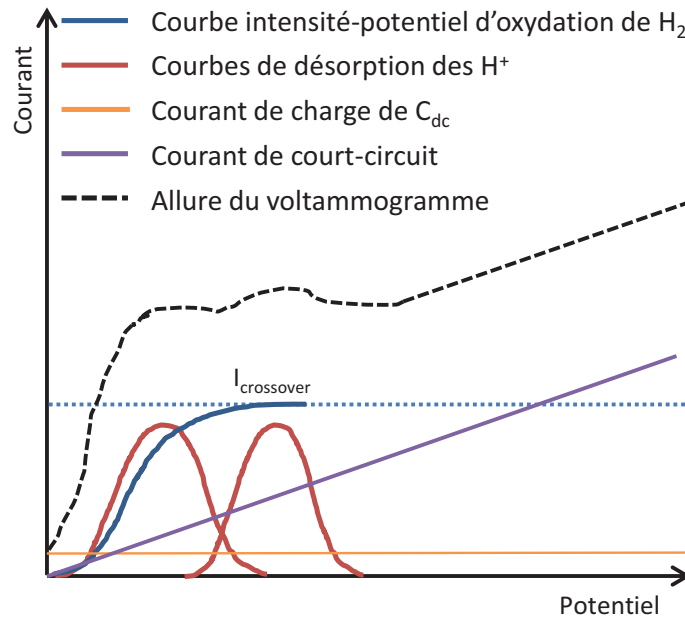


Figure I. 12 : Schéma théorique d'un voltammogramme avec I_{H_2} , $I_{H-desorp}$, I_{dc} et I_{cc} (balayage anodique)

• **Balayage cathodique**

Comme nous l'avons vu, tous les phénomènes que nous venons de lister ont leur pendant lors du balayage cathodique, mais à des potentiels légèrement différents. Nous ne les schématiserons pas sur un voltammogramme théorique, mais nous allons les décrire sur un voltammogramme réel.

I.1.5.3.2. Illustration par un voltammogramme réel

Le voltammogramme de la Figure I. 13 a été tracé par nos soins, avec un protocole que nous décrivons par la suite (cf.I.2.3). Cette figure permet de distinguer les différentes zones liées aux différents phénomènes électrochimiques activés.

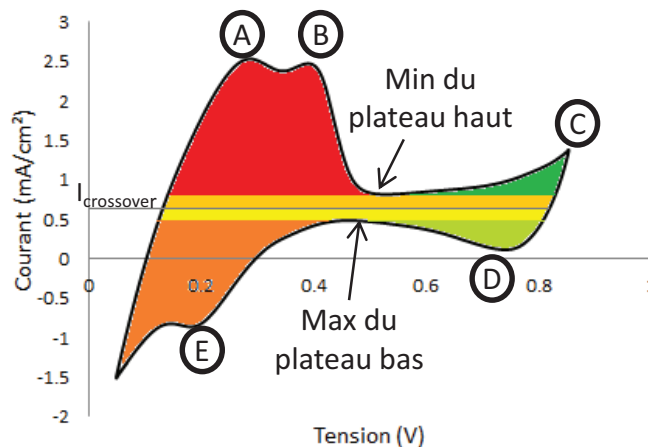


Figure I. 13 : Voltammétrie cyclique (4mV/s) d'une cellule d'un stack PEM de 50 cellules 130 cm²

Les différentes zones de ce voltammogramme représentent :

- A : Pic de désorption des protons sur le platine [1 1 0] [ROS-79], balayage anodique
- B : Pic de désorption des protons sur le platine [1 0 0], balayage anodique

I.1 Etat de l'art des dégradations des membranes et des outils de diagnostic des fuites internes

- C : Oxydation du platine (aire en vert foncé) (Equation I. 11), balayage anodique
- D : Réduction des oxydes de platine (aire en vert clair) donnée par l'Equation I. 11 en sens inverse, balayage cathodique
- E : Adsorption d'hydrogène sur le platine selon la réaction donnée par l'Equation I. 10 en sens inverse (aire en orange), balayage cathodique
- Zones en jaune : charge (jaune foncé, balayage anodique) et décharge (jaune clair, balayage cathodique) de la capacité de double couche.

I.1.5.3.3. Exploitation du voltammogramme

- **Calcul du courant de crossover**

En pratique, le courant de crossover peut être déterminé en faisant la moyenne des courants des deux plateaux haut et bas. Ces courants s'obtiennent en récupérant le minimum du plateau haut et le maximum du plateau bas. La différence entre les plateaux haut et bas s'explique par la capacité de double couche qui se charge (aire en jaune foncé) puis se décharge (aire en jaune clair) en absorbant/généralant un courant.

- **Calcul de la surface active**

La VC est souvent utilisée pour calculer la Surface Electro-Active (SEA) de l'électrode : en intégrant la densité de courant par rapport au temps sous le pic du balayage anodique (aire en rouge), nous obtenons la charge électrique qui a été nécessaire pour désorber l'hydrogène sur le platine par la réaction donnée par l'Equation I. 10. Cette charge est proportionnelle à la surface de platine disponible pour la sorption des protons. Seule la partie accessible du platine (en surface) va permettre la sorption de l'hydrogène, ce qui correspond à la surface électro-active. Elle se déduit de la charge d'hydrogène désorbé, $Q_{H/Pt}$ (en C/cm²) par l'Equation I. 12 :

$$SEA = \frac{Q_{H/Pt}}{\mu_{H/Pt}} \quad \text{Equation I. 12}$$

Où $\mu_{H/Pt}$ est appelée charge spécifique d'adsorption de l'hydrogène pour du platine polycristallin, et qui est généralement prise égale à 210 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ [ROS-79], [LEE-12], [CHA-13]. Cette grandeur représente la quantité de protons (en termes de charge électrique) qui peut être adsorbée par cm² de platine. La SEA est généralement exprimée en cm² de Pt par cm², ce qui traduit une notion de surface de platine réellement utilisée.

Par la suite, nous présentons plusieurs résultats issus de nos mesures pour illustrer les différents points abordés. Ces résultats ont été obtenus lors d'essais préliminaires pour déterminer les conditions opératoires que nous retiendrons dans le reste de nos essais. **Sauf mention contraire, les mesures préliminaires ont été effectuées sur un stack PEM de la société AREVA SE de 130cm², composé de 50 cellules et nommé S50_V1.** Le protocole expérimental sera détaillé dans le prochain chapitre (cf.I.2.337).

I.1.5.3.4. Vitesse de balayage en tension

Le choix de la vitesse de balayage imposée à la cellule est un compromis entre précision de la mesure et rapidité de l'essai. En effet, une vitesse de balayage élevée entraînera un « mélange » des

I.1 Etat de l'art des dégradations des membranes et des outils de diagnostic des fuites internes

différents processus électrochimiques. Dans la littérature, nous retrouvons des vitesses de balayage variant de 2 mV/s à 100, voir 200 mV/s [LEE-12] [SCH-13].

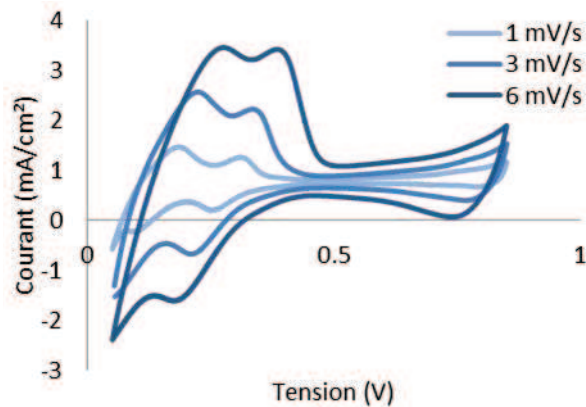


Figure I. 14 : Comparaison de voltammogrammes à trois vitesses de balayage différentes pour une cellule (du stack S50_V1)

Outre l'hystérésis plus importante, la Figure I. 14 montre un certain « décalage » vers les tensions plus élevées des pics liés à la désorption des protons. Ceci peut entraîner une superposition de ce phénomène avec l'oxydation du platine, et ainsi entraîner un biais lors du calcul du courant de crossover. Cette erreur éventuelle est illustrée par la Figure I. 15, issue des mêmes essais préliminaires. La valeur de courant de crossover calculée peut effectivement varier légèrement en fonction de la vitesse de balayage, mais l'erreur maximale entre ces différentes valeurs est de 3% seulement.

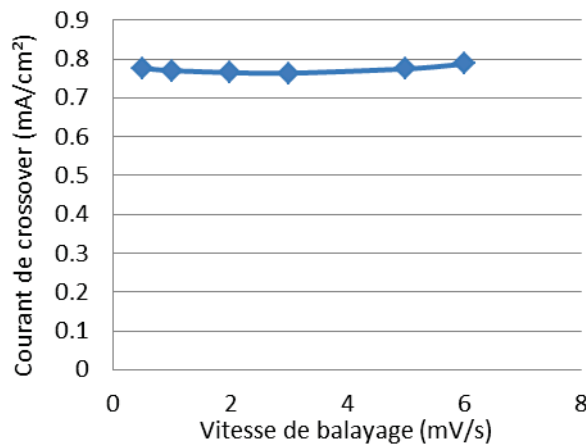


Figure I. 15 : Evolution de la valeur de courant de crossover calculée en fonction de la vitesse de balayage pour une cellule (du stack S50_V1)

Une faible vitesse de balayage permet donc un calcul plus fiable, mais en retour le tracé du voltammogramme est plus long. **Dans la suite de ces travaux, nous opterons pour une vitesse de 4mV/s, sauf si une autre valeur est précisée.**

I.1.5.3.5. Bornes en tension du balayage

La borne inférieure est déterminée par le potentiel au repos de la cellule. En effet, même lorsque la pile est alimentée en H₂/N₂, un potentiel de l'ordre de 50 mV peut être mesuré à ses bornes. Ce potentiel s'explique par la différence de pression partielle en hydrogène entre les deux électrodes.

Nous verrons cette explication plus en détails dans la partie I.1.5.8. La valeur maximale de tension diffère selon les sources et varie entre 0.8 et 1.2 V. La principale condition posée par cette limite est de minimiser la corrosion du carbone et/ou l'oxydation du platine. **Finalement, nous choisirons une limite haute en tension de 850 mV et une limite basse de 50mV.**

I.1.5.3.6. Température de la PAC

La température de la PAC lors de mesures voltammétriques a un fort impact sur les valeurs de courant de crossover obtenues. Cet effet a notamment été étudié par [INA-06] et [KOC-06]. Nous présentons ici à titre d'exemple les valeurs de courant de crossover mesurées par VC à deux températures différentes, 30 °C et 50 °C. Ces mesures ont été faites sur certaines cellules du stack S50_V1.

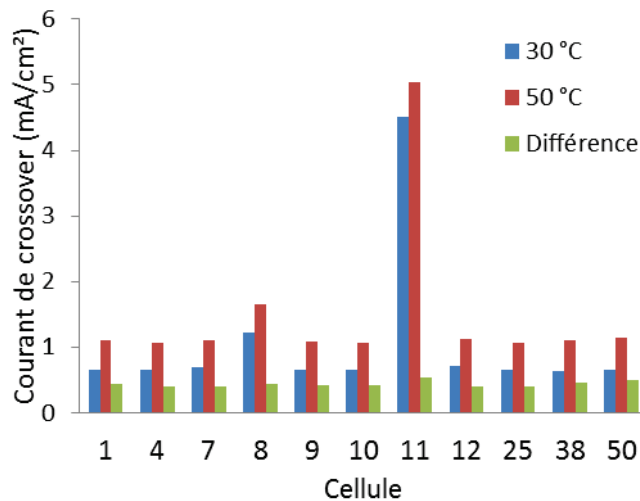


Figure I. 16 : Impact de la température sur la valeur de courant de crossover mesurée pour plusieurs cellules (du stack S50_V1)

Nous constatons une différence entre les deux mesures quasiment constante (environ 0,45 mA/cm²) quelle que soit la cellule, et donc le niveau de fuite. Nous avons tenté d'expliquer ce phénomène en **annexe (Annexe I.)**, avec comme conclusion que les fuites des cellules 8 et 11 ne peuvent pas être dues uniquement à un amincissement de la membrane entraînant une augmentation de sa perméation, mais qu'il doit nécessairement y avoir aussi des pinholes.

Par la suite, tous nos essais de VC seront effectués à 30 °C. Nous sommes conscients de la sous-estimation du courant de crossover ainsi mesuré par rapport à sa valeur lors du fonctionnement normale de la PAC (entre 60°C et 70°C). Cependant, le but principal de ce chapitre est de comparer différentes méthodes de détection des fuites internes ; il faut donc s'assurer que la température soit la même à chaque caractérisation.

I.1.5.3.7. Humidité des gaz (H₂/N₂)

L'humidification des gaz lors d'une VC joue aussi un rôle important. [INA-06] note une augmentation importante de la valeur du courant de crossover avec l'humidification des deux gaz. Comme explication nous ne pouvons que citer l'auteur précédent qui explique que cet effet, combiné à celui de la température, fait diminuer la tension de surface de la membrane, accroissant ainsi la perméation des gaz.

Nous n'avons pas expérimenté différentes humidifications des gaz ; nous avons recensé les différentes valeurs données dans la littérature, qui vont de 40 % à 80 % d'humidité relative. Pour éviter d'assécher la membrane et de minimiser le courant crossover mesuré, nous avons choisi la valeur haute de cette fourchette, soit 80%.

I.1.5.4. Voltammétrie Cyclique appliquée à un stack

Cette méthode peut être transposée à un stack, comme mentionné dans [WAS-11]. L'auteur distingue deux types de caractérisations : la mesure de tension cellule par cellule et sur le stack complet. Dans les deux cas, le potentiel est imposé aux bornes du stack. Sur la Figure I. 17, nous voyons que les électrodes de mesures de tension sont placées soit aux bornes de la cellule à caractériser (A), soit aux bornes du stack (B).

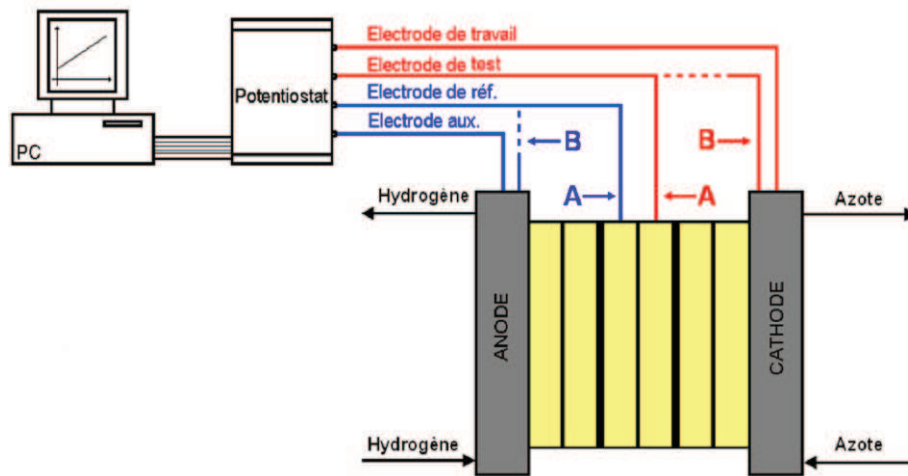


Figure I. 17 : Schéma de montage pour la VC appliquée à un stack. Position des électrodes pour la mesure du crossover A : pour une cellule du stack, B : pour l'ensemble du stack. Schéma issu de la thèse de S. Wasterlain [WAS-10]

Dans une telle caractérisation, la limite de tension, la vitesse de balayage ainsi que les débits de gaz doivent être multipliés par le nombre de cellules du stack. Par ailleurs, les tensions des cellules ne peuvent être contrôlées indépendamment les unes des autres, ce qui pose le problème de leur homogénéité. Mais cette méthode semble attractive par sa rapidité et sa facilité de mise en œuvre. **Elle fera l'objet d'une partie à part entière dans le chapitre suivant, nous la nommerons « VC sur stack ».**

D'autre part, il est possible de réaliser une VC sur une seule cellule du stack mais cette fois sans imposer la tension aux bornes du stack complet. Il suffit d'imposer la tension aux bornes de la cellule désirée, et de mesurer le courant résultant [ASG-14], [CHE-12]. Dans [ASG-14], l'hydrogène est admis dans la PAC avec une légère surpression (100 mbars) pour s'assurer qu'une fuite se traduira par une migration d' H_2 et non d' N_2 . **Par la suite nous nommerons cette caractérisation « VC cellule par cellule ».**

I.1.5.5. Voltammétrie à Balayage Linéaire (VBL)

Dans une caractérisation par VBL, la pile est soumise à un potentiel ayant une vitesse de balayage très faible (de l'ordre de quelques mV/s) [KOC-06]. Outre cette plus faible vitesse de balayage, la

I.1 Etat de l'art des dégradations des membranes et des outils de diagnostic des fuites internes

différence avec la VC vient du fait que le potentiel n'est pas imposé de manière cyclique, mais uniquement sous forme d'une rampe croissante.

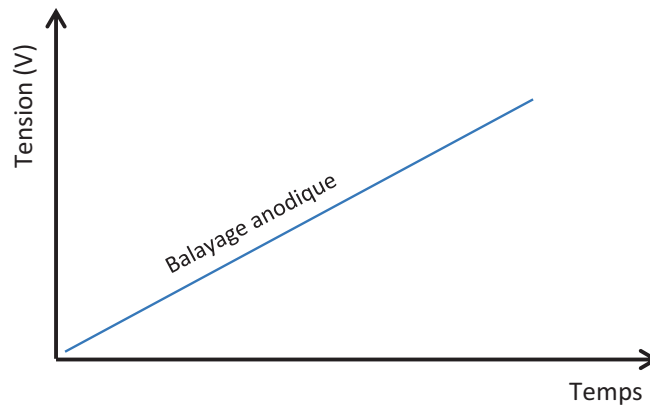


Figure I. 18 : Tension imposée lors d'une VBL

L'intérêt de cette caractérisation réside dans la vitesse de balayage en tension très faible. Cela permet aux phénomènes de désorption des protons et de charge de la capacité de double couche de ne générer que de très faibles courants. Le courant de plateau vu sur un voltammogramme de ce type est alors très proche du courant de crossover.

Cependant, pour s'assurer que cette hypothèse est vraie, il convient de prolonger le balayage anodique par un balayage cathodique (potentiel décroissant), ce qui revient à effectuer une voltammétrie cyclique. Nous montrons dans la Figure I. 19 qu'une hystérésis persiste, malgré une très faible vitesse de balayage (0,5 mV/s).

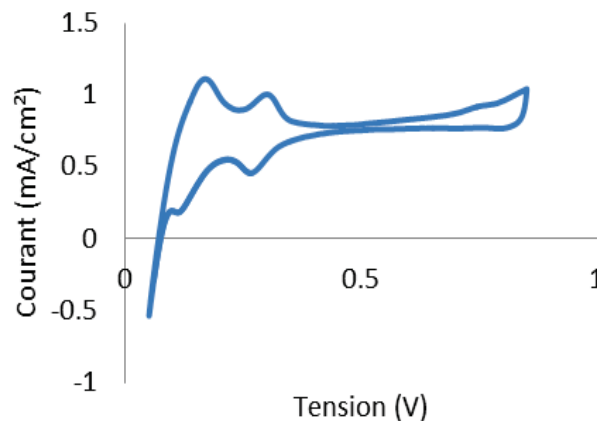


Figure I. 19 : Voltammogramme d'une cellule (du stack S50_V1) obtenu pour une vitesse de balayage de 0,5 mV/s

Si l'on veut approximer le courant de crossover par la valeur du courant de plateau anodique, il est nécessaire de faire tendre la vitesse de balayage vers des valeurs extrêmement faibles, ce qui demande beaucoup de temps lorsqu'il faut caractériser un stack entier. Il semble donc plus intéressant d'effectuer une VC pour le calcul des courants de crossover. Cette dernière méthode permet en plus de calculer la SEA.

I.1.5.6. Méthode d'échelons de potentiel (PSM : Potential Step Method)

Cette méthode repose toujours sur le même principe que la voltammétrie, hormis le fait que le balayage en tension ne se fait plus de manière linéaire, mais par échelons. Pendant la durée de l'échelon, le phénomène de désorption des protons et la charge de la double couche ont le temps de s'établir. Les courants associés sont donc nuls. Ainsi, la courbe obtenue donne directement le courant de crossover de l'hydrogène et la résistance de court-circuit R_{cc} [SCH-13].

$$i_{mesuré} = I_{crossover} + \frac{U_{cell}}{R_{cc}} \quad \text{Equation I. 13}$$

L'avantage de cette méthode sur la voltammétrie cyclique réside dans le moindre temps d'acquisition, et par conséquent une plus faible sensibilité aux fluctuations des conditions opératoires. Nous avons réalisé une PSM pour comparer cette méthode avec la VC sur une cellule du stack S50_V2 (cf.I.3.1), avec les paramètres suivants :

- Potentiel min : 200 mV
- Potentiel max : 600 mV
- Echelons de 0.1 V toutes les 3 minutes
- Alimentation de l'anode en hydrogène (P_{atm})
- Alimentation de la cathode en azote (P_{atm})

Les échelons de tension donnent lieu à des courants transitoires importants (Figure I. 20). Pour exploiter ces données, il faut récupérer la valeur de courant stabilisée à la fin de chaque palier de tension.

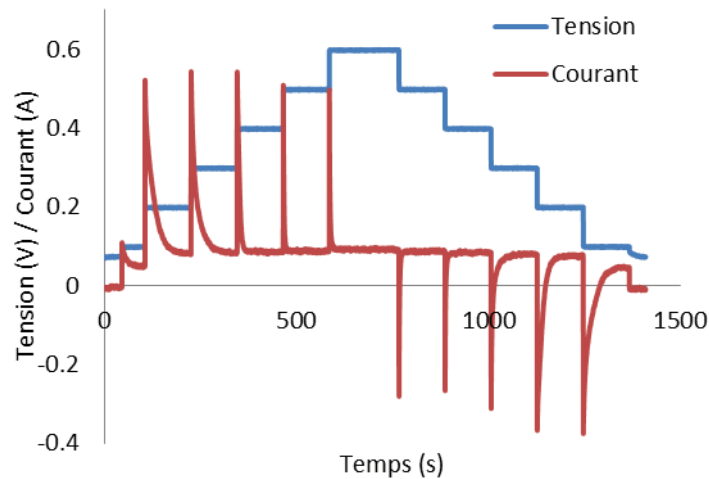


Figure I. 20 : Courant et tension lors d'une caractérisation de type PSM pour une cellule du stack S50_V2

Contrairement à [SCH-13], nous avons effectué une caractérisation avec un potentiel croissant, puis décroissant. Cela nous a permis de mettre en évidence une hystérésis entre le balayage anodique et cathodique. Donc malgré des paliers de 3 minutes, tous les phénomènes capacitifs ne sont pas terminés.

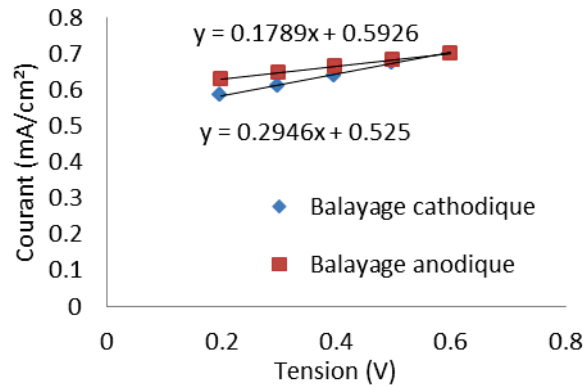


Figure I. 21 : PSM pour une cellule du stack S50_V2

Les courbes de tendance sont données sur la Figure I. 21. D'après l'Equation I. 13, la pente de cette droite donne l'inverse de la résistance de court-circuit, et son ordonnée à l'origine, le courant de crossover. En faisant des moyennes sur les deux courbes de tendance, nous obtenons pour cette cellule un courant de crossover de 0,56 mA/cm² et une résistance de court-circuit de 4200 ohm.cm². La valeur de courant de crossover obtenue par VC pour la même cellule est 0,77 mA/cm², et si l'on corrige cette valeur du courant issue du court-circuit, nous obtenons 0,66 mA/cm². Un biais important subsiste entre les deux méthodes.

I.1.5.7. Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie est une méthode alternative à la voltammétrie cyclique. La pile est alimentée en H₂/N₂ et un courant lui est imposé au lieu d'un potentiel. La méthode développée par [LEE-12] consiste à imposer un courant en créneau, tout en faisant l'acquisition de la tension de cellule (Figure I. 22).

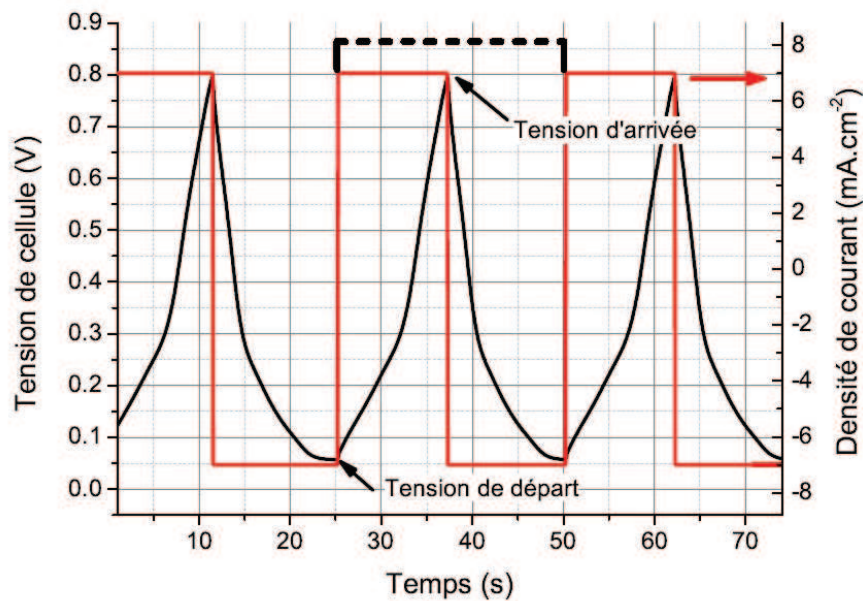


Figure I. 22 : Chronopotentiométrie : courant appliqué et tension de cellule. Issue de la thèse de Y. Chatillon [CHA-13]

I.1 Etat de l'art des dégradations des membranes et des outils de diagnostic des fuites internes

L'exploitation des données obtenues par chronopotentiométrie se fait par l'intermédiaire des capacités différentielles ou pseudo-capacités, introduites par [STE-03].

$$\frac{dQ}{dV} \approx \frac{\Delta Q}{\Delta V} \approx \frac{I\Delta t}{\Delta V} \quad \text{Equation I. 14}$$

L'utilisation de la chronopotentiométrie en vue de calculer une surface active de catalyseur et un courant de crossover étant très bien expliquée dans la thèse de Y. Chatillon [CHA-13], nous renvoyons donc le lecteur vers cette source pour plus de détails.

Cette technique peut être appliquée sur une monocellule aussi bien que sur un stack. Cependant, l'auteur précédent a mis en évidence une différence entre les valeurs de courant de crossover mesuré aux bornes d'une cellule dans le stack ou de la même cellule montée en monocellule de l'ordre de 15 à 35%. Il a également montré que lorsque des disparités trop importantes en termes de dégradation existent dans un stack, la tension des cellules les plus fuyardes n'évolue quasiment pas. Dans ce cas, il est impossible de calculer leur courant de crossover.

I.1.5.8. Potentiels au repos

Lorsque la PAC est alimentée en H_2/N_2 , sans qu'aucun courant ou potentiel ne lui soit imposé, nous pouvons constater qu'une faible tension est présente aux bornes de chaque cellule. Cette tension est due à la différence de pression partielle en hydrogène entre les deux électrodes, et suit la loi de Nernst donnée par l'Equation I. 15 [INA-06].

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2,c}}{p_{H_2,a}} \right) \quad \text{Equation I. 15}$$

Les essais que nous avons menés par la suite nous ont permis de tracer ces potentiels au repos et le courant de crossover mesuré par VC cellule par cellule sur un stack de 50 cellules (S50_V2, cf. 0), représentés en Figure I. 23. La tendance montre une diminution du potentiel avec l'augmentation du crossover. En considérant une relation linéaire entre les deux jeux de données, le coefficient de corrélation de la courbe de fitting n'est pas très bon (0,75).

I.1 Etat de l'art des dégradations des membranes et des outils de diagnostic des fuites internes

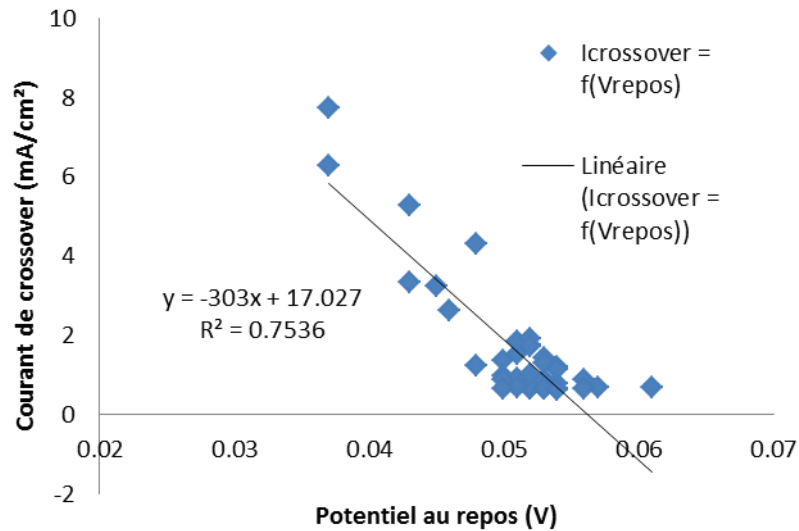


Figure I. 23 : Courants de crossover en fonction des potentiels au repos pour un stack de 50 cellules (S50_V2)

Une méthode pour estimer les débits de fuites internes à partir de ces potentiels au repos a été développée par Niroumand et al. [NIR-15]. A partir des différentes pressions, du débit d'azote à la cathode et des pressions de vapeur saturante, il est possible de remonter au débit de fuite d'hydrogène à travers la membrane.

$$Q_{H_2} = \frac{Q_{N_2}}{\frac{P_c - P_{H_2O,c} e^{\frac{2EF}{RT}} - 1}{P_a - P_{H_2O,a}}} \quad \text{Equation I. 16}$$

Avec :

$Q_{(N_2/H_2)}$	Débit de N_2/H_2 (m^3/s)
$P_{(H_2O,a/c)}$	Pression partielle de l'eau à l'anode/cathode (bar)
$P_{a/c}$	Pression à l'anode/cathode (bar)
E	Tension de cellule en H_2/N_2

Les auteurs précédents ont mis en évidence une différence relativement importante entre les valeurs de crossover obtenues par cette méthode et par la voltammétrie. Lors de la voltammétrie, l'hydrogène qui traverse la membrane par crossover est oxydé et repasse à l'anode, ce qui n'est pas le cas dans la mesure des potentiels au repos. L'accumulation d'hydrogène à la cathode induit une baisse de sa pression partielle, et donc du potentiel mesuré, d'où la sous-estimation de la fuite.

Mais l'avantage de la méthode réside dans le fait qu'elle puisse être employée sur un stack et ne requiert aucun appareillage spécifique à partir du moment où l'acquisition des tensions de cellules est faite.

Les investigations sur cette méthode n'ont pas pu être poussées plus loin dans cette thèse par manque de temps.

I.2. Application : diagnostic des fuites des cellules dans un stack endommagé

Le diagnostic des fuites internes d'une monocellule est relativement aisé. De nombreuses méthodes existent, qui donnent directement une valeur de fuite de la MEA. Le passage à un stack élimine la plupart de ces méthodes, notamment celles basées sur la mesure directe de fuite par différence de pression entre les compartiments : en effet, il est impossible de quantifier la fuite de chaque cellule. Il faut donc développer de nouvelles techniques de mesures, permettant un diagnostic rapide et précis des fuites de toutes les cellules.

Dans cette partie, nous testerons un stack PEM de 130 cm², fonctionnant en H₂/O₂, et développé par AREVA SE. Ce stack est composé de 50 cellules et sera nommé S50_V1. Il a été endommagé lors d'essais effectués en parallèle de cette thèse, ce qui a enclenché une démarche de diagnostic des fuites internes.

I.2.1. Tests de débit de fuite

Les premiers tests menés sur ce stack pour caractériser son niveau de fuite ont été des tests de débit de fuite. Deux températures ont été testées : le crossover mesuré augmente avec la température, ce qui est en accord avec les mesures par voltammétrie cyclique effectuées plus loin.

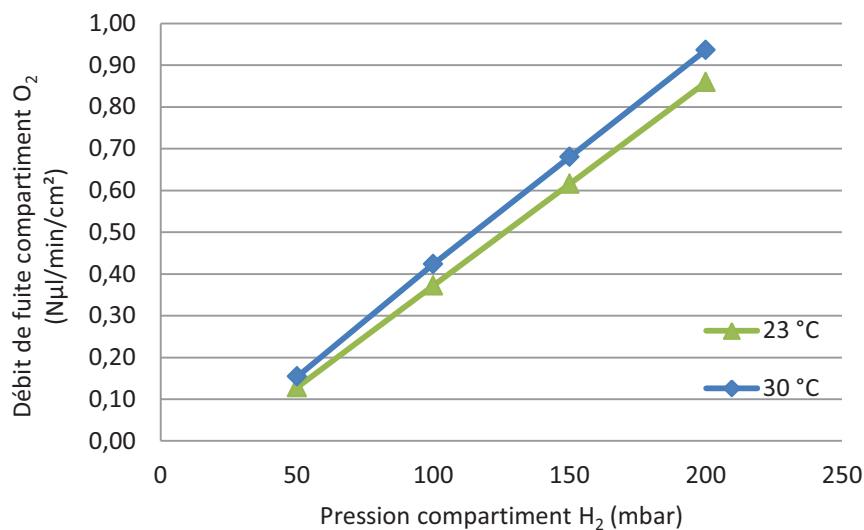


Figure I. 24 : Test de débit de fuite sur stack, à différentes températures (stack S50_V1)

Cette méthode ne donne qu'un aperçu de l'état global du stack. En effet, nous obtenons une valeur de fuite supérieure à la référence pour une membrane saine, à savoir un débit de fuite à 200 mbar de l'ordre de 0,3 Nµl/min.cm², contre 0,9 Nµl/min.cm² ici. Cependant, cette valeur reste du même ordre de grandeur que pour une PAC saine, sachant que notre limite haute pour un stack dégradé est de 10 Nµl/min.cm². Ce test ne permet pas de détecter si un petit nombre de cellules sont très fuyardes, à cause de l'effet de moyenne du stack. C'est la prochaine méthode qui nous a permis de suspecter une fuite du stack.

I.2.2. Evolution de l'inertage

La première information sur les fuites internes que nous pouvons extraire est la vitesse d'inertage, c'est-à-dire le temps nécessaire à la tension stack (ou aux différentes tensions de cellules) pour passer en dessous d'un certain seuil lors de l'arrêt du stack. En effet, en première approximation nous pouvons dire que plus une membrane fuit, plus sa tension va chuter rapidement lors de l'inertage car l'hydrogène et l'oxygène se recombinent rapidement, ce qui fait chuter leur concentration. L'inertage peut être fait en balayant à l'azote une seule électrode ou bien les deux. Dans le cas de cette étude, les deux compartiments sont balayés simultanément.

Nous disposons de deux enregistrements des tensions de cellules lors de l'inertage de ce stack. Le premier avant l'essai endommageant, le second, après. Les conditions opératoires sont données par le Tableau I. 1. Les valeurs des débits sont données à titre indicatif mais ne sont pas fiables : les débitmètres sont en effet étalonnés pour de l'hydrogène ou de l'oxygène, et non pour de l'azote.

Pressions anode/ cathode (Bara)	Débit anode/ cathode (NI/min)	Température début d'inertage (°C)
1/1	3.3/4.3	60

Tableau I. 1 : Conditions opératoires lors de l'inertage du stack (S50_V1)

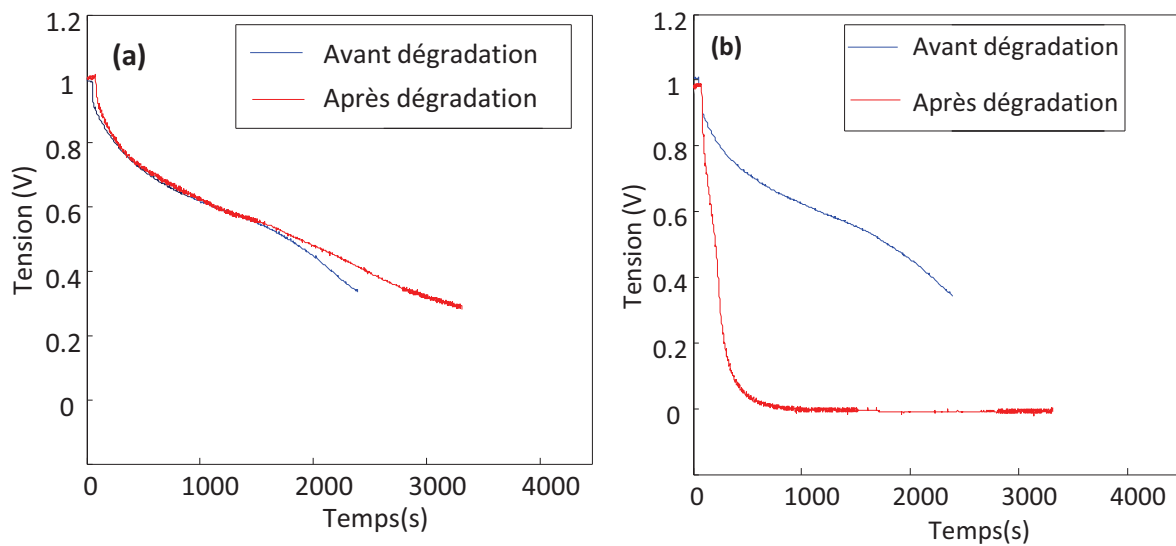


Figure I. 25 : Evolution de l'inertage lors de deux essais, pour une cellule saine (a : cellule 6) et une dégradée (b : cellule 8) (stack S50_V1)

Comme on peut le constater sur les deux graphiques précédents (Figure I. 25), il n'y a quasiment pas de différence de vitesse d'inertage entre le premier et dernier essai pour la cellule 6 (saine), tandis que la cellule 8 (dégradée) voit un changement significatif. Pour quantifier ces vitesses d'inertage, nous allons calculer les temps nécessaires aux tensions de cellules pour descendre au-dessous d'un certain seuil, que nous fixons arbitrairement à 0,5 V.

I.2. Application : Diagnostic des fuites des cellules dans un stack endommagé

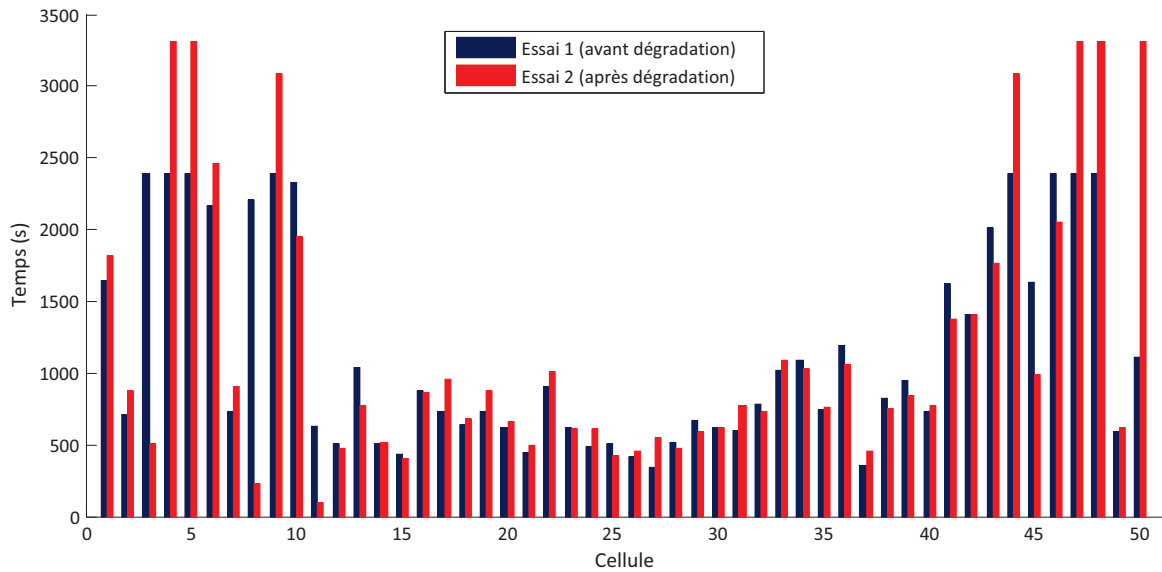


Figure I. 26 : Temps nécessaires aux tensions pour descendre en-dessous de 0,5V (stack S50_V1)

Le graphique de la Figure I. 26 met en évidence de grandes disparités de vitesses d’inertage entre les cellules. Une tendance apparaît : les cellules de bord s’inertent beaucoup plus lentement que les cellules centrales. Le temps d’inertage n’est donc pas un bon indicateur pour déterminer quelles sont les cellules défectueuses. Regardons plutôt l’évolution de ce temps entre le premier et le dernier essai (Figure I. 27).

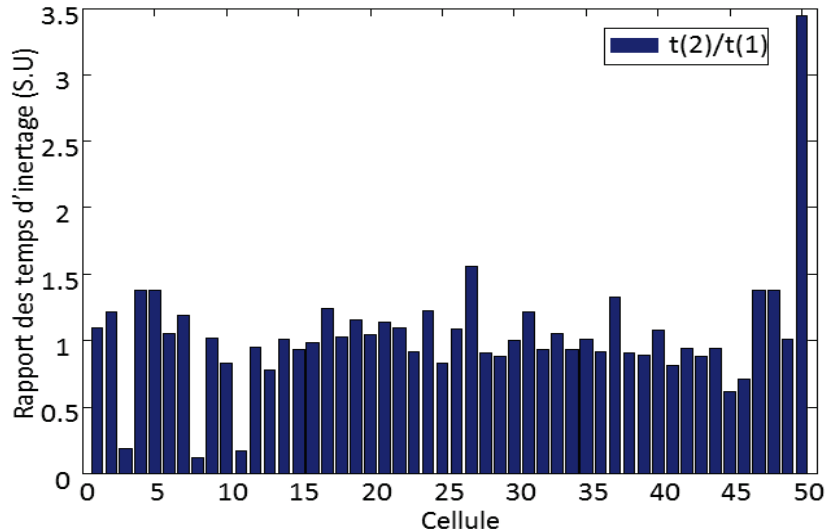


Figure I. 27 : Rapport des temps d'inertage entre le premier et dernier essai (stack S50_V1)

Cette fois, trois cellules se distinguent des autres : la 3, la 8 et la 11. Leur temps d’inertage a été divisé par quatre après l’essai dégradant. Ceci suggère que ces trois cellules ont été dégradées et sont devenues particulièrement fuyardes. Une autre cellule, la 50, voit son temps d’inertage tripler. Nous ne pouvons qu’émettre l’hypothèse d’un engorgement de cette cellule pour expliquer ce phénomène.

Finalement, cette méthode basée sur les vitesses d’inertage a mis en évidence le comportement suspect de trois cellules que nous pensons être fuyardes. Bien qu’elle ne nous permette pas de

I.2. Application : Diagnostic des fuites des cellules dans un stack endommagé

quantifier la fuite de ces cellules, cette méthode peut être vue comme un premier niveau d’alerte avant de lancer une analyse plus fine.

Cependant, nous ne sommes pas sûrs que cette évolution du temps d’inertage ne soit due qu’à la seule augmentation des fuites internes. Nous allons donc comparer ces résultats avec ceux issus d’une méthode plus efficace, la voltammétrie cyclique.

I.2.3. Voltammétrie cyclique cellule par cellule

La voltammétrie cyclique est largement utilisée pour l’estimation de la surface active des couches catalytiques, mais moins pour l’estimation du crossover. Généralement, c’est la voltammétrie à balayage qui est employée à cet effet. Cependant, nous utiliserons la voltammétrie cyclique car elle permet d’obtenir les deux informations. Nous avons vu que cette technique peut être employée pour la caractérisation d’un stack, soit en imposant un potentiel à ses bornes (VC sur stack), soit aux bornes de chacune des cellules (VC cellule par cellule). Nous appliquons donc une VC à chacune des cellules du stack, dans les conditions données dans le Tableau I. 2. Ces conditions sont choisies pour être les moins dégradantes possibles pour le stack : faibles pressions et températures, débits correspondants à la stœchiométrie minimum pouvant être régulée par le banc de test et humidification importante des gaz.

Débit H ₂ /N ₂ (l/min)	Pressions H ₂ /N ₂ (bara)	Humidité H ₂ /N ₂ (%)	Température (°C)
15/7,5	1/1	80/80	30

Tableau I. 2 : Conditions opératoires lors de la voltammétrie cyclique

La vitesse de balayage en tension a été fixée à 4 mV/s, et les bornes inférieure et supérieure en tension sont : 50 mV / 850 mV. Nous avons déterminé que deux périodes suffisent à obtenir un voltammogramme stable. L’appareil utilisé pour imposer le potentiel et faire l’acquisition de la tension et du courant est un potentiostat de type AUTOLAB. La Figure I. 28 présente trois des 50 voltammogrammes obtenus. Notons la forme particulière de la courbe de la cellule 11 : la pente importante entre 0,6 V et 0,8 V révèle une faible résistance de court-circuit. Cette dernière peut entraîner une surestimation de la valeur du courant de crossover. Cependant, nous laissons de côté ce phénomène à ce stade.

I.2. Application : Diagnostic des fuites des cellules dans un stack endommagé

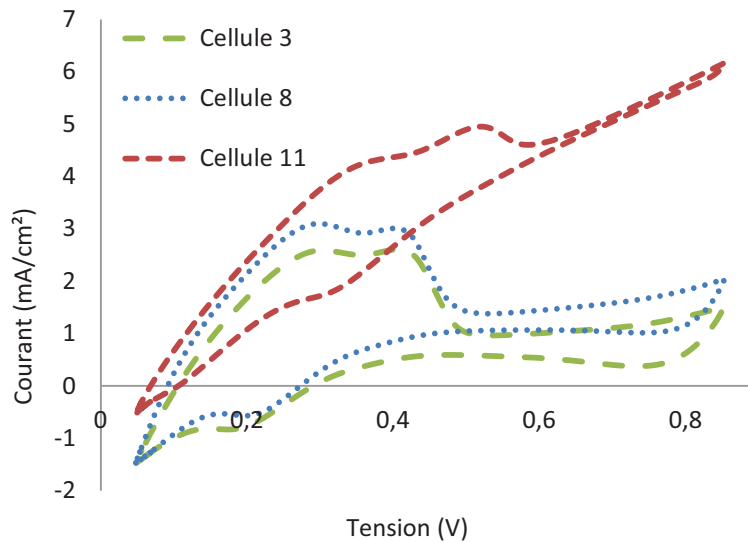


Figure I. 28 : Voltammogrammes de trois cellules : les cellules 3, 8 et 11 (stack S50_V1)

Le courant de crossover a été calculé pour chaque cellule en faisant la moyenne des courants de plateau supérieur et inférieur. Les valeurs des courants de crossover des 50 cellules sont présentées sur la Figure I. 29.

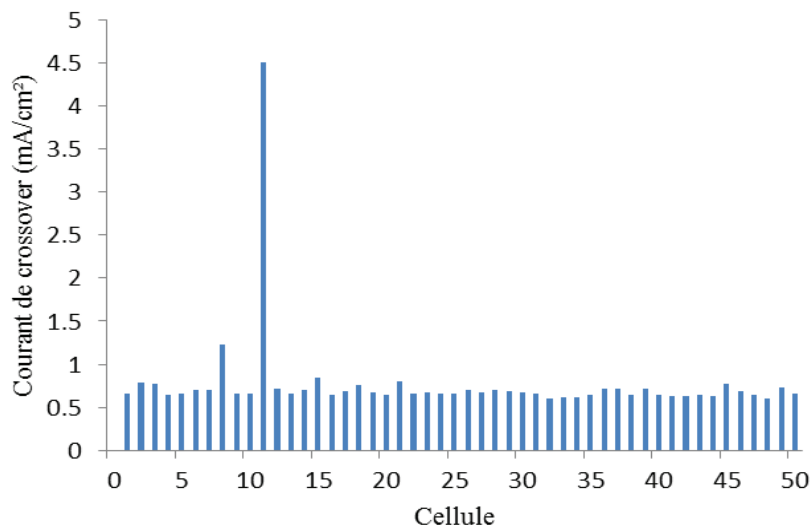


Figure I. 29 : Courants de crossover des 50 cellules du stack (S50_V1)

Deux cellules ont une fuite plus importante que les autres : la 8 et la 11 avec des écarts par rapport à la moyenne de 77% et 550% respectivement. Ces cellules se distinguaient déjà des autres grâce aux vitesses d'inertage, mais nous ne retrouvons pas de fuite particulièrement importante pour la cellule 3. Elle a un écart de 12% par rapport à la moyenne, ce qui est le cas de plusieurs autres cellules. Elle se situe au même niveau que le courant de crossover moyen des autres cellules, soit environ 0,7 mA/cm².

Cette méthode de diagnostic des fuites internes donne une information précise et reproductible (comme nous le verrons plus loin, en Figure I. 36) de l'état de chaque cellule. Nous la choisirons comme référence pour toute comparaison avec une autre méthode. Cependant, elle nécessite un

temps important sur un stack de 50 cellules : à raison de 15 min par cellule, la caractérisation complète du stack prend 12 h 30 min.

Parallèlement à ces mesures de courant de crossover, la VC permet de tirer une information importante sur l'état de santé d'une PAC : la Surface Electro Active (SEA). Ces données ne sont pas le but de ces essais, mais nous mentionnons à titre indicatif les valeurs de SEA obtenues pour les 50 cellules.

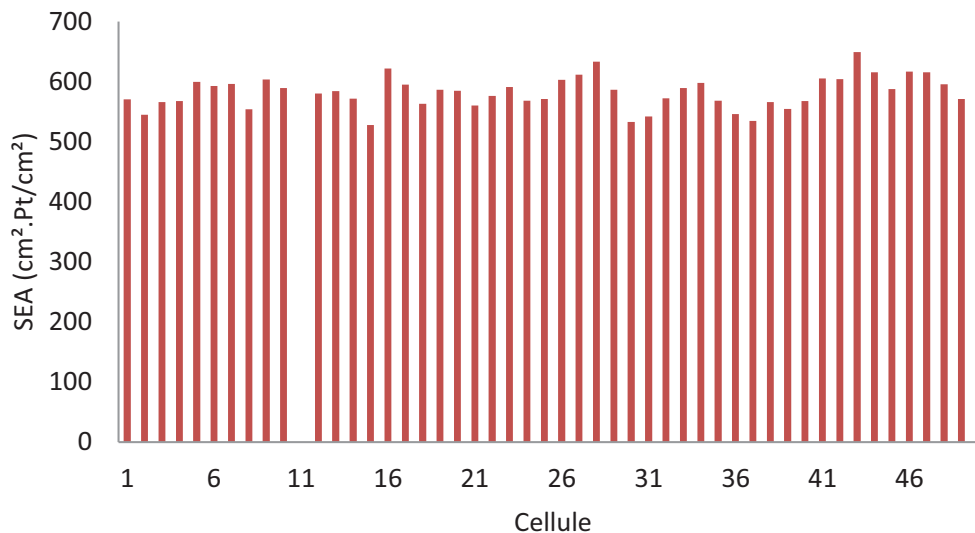


Figure I. 30 : Valeur de la SEA pour 49 cellules du stack S50_V1 (calcul impossible pour la 11)

Notons que le calcul de la SEA pour la cellule 11 a été impossible à cause de la forme particulière de son voltamogramme. Pour les autres cellules, la SEA est relativement homogène avec une dispersion maximum de 11% par rapport à la moyenne. Nous pouvons en conclure que la dégradation de ce stack S50_V1 est essentiellement due à la fuite de deux de ces cellules.

I.2.4. Voltammétrie cyclique sur stack

Nous appliquons une voltammétrie cyclique directement aux bornes du stack. Les conditions opératoires sont les mêmes que celles indiquées dans le Tableau I. 2. Par contre, la vitesse de balayage et les bornes en tension sont multipliées par le nombre de cellules (50) ; soit une vitesse $v = 50 \cdot 4 \text{ mV/s} = 200 \text{ mV/s}$, une borne supérieure de $50 \cdot 0,85 \text{ V} = 42,5 \text{ V}$ (nous avons pris 42 V) et une borne inférieure de $50 \cdot 0,05 \text{ V} = 2,5 \text{ V}$. Nous utilisons une alimentation continue pilotée en tension pour imposer le signal triangulaire de tension, l'AUTOLAB précédemment utilisé pour la VC cellule par cellule ne permettant pas d'atteindre une tension de 42 V. L'acquisition du courant se fait à l'aide d'une pince de courant et d'un enregistreur de signaux, tandis que la supervision du banc de test fait l'acquisition de toutes les tensions de cellules.

I.2. Application : Diagnostic des fuites des cellules dans un stack endommagé

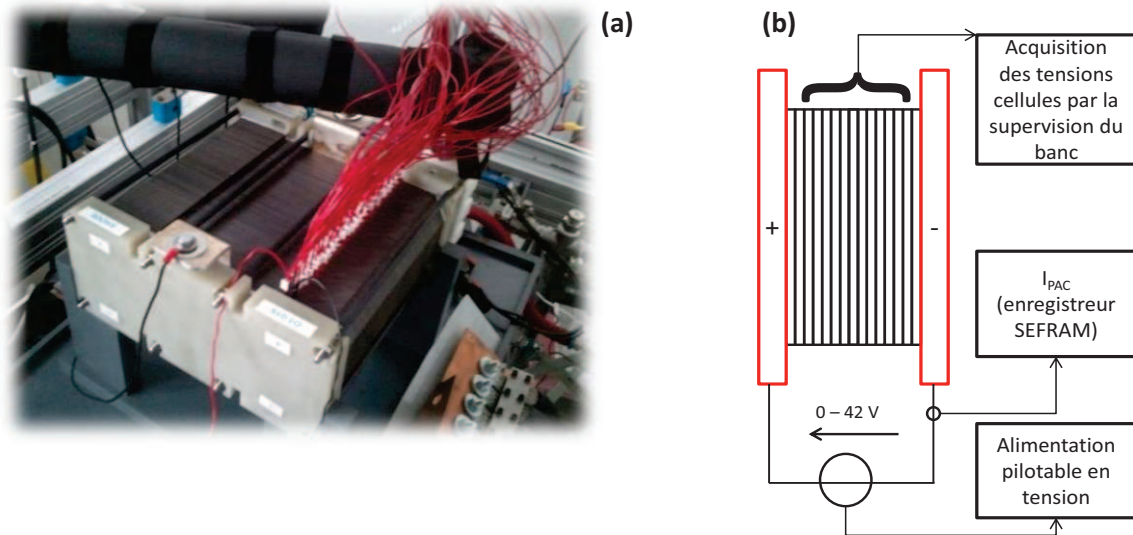


Figure I. 31 : (a) : Photo du stack 50 cellules S50_V1 monté sur le banc d'essai pour la VC. Les fils rouges sont les mesures de tensions des cellules reliées à la supervision. (b) : schéma de montage pour la VC sur stack

Dans un premier temps, nous essayons d'exploiter la VC sur stack de la même manière que la VC cellule par cellule. Les voltammogrammes de chaque cellule sont tracés et nous en extrayons les valeurs de courant de crossover en moyennant les courants de plateau haut et bas. La Figure I. 32 présente trois voltammogrammes de trois cellules différentes. Lorsque nous cherchons les valeurs de courant de plateau, il apparaît qu'il n'existe qu'une seule valeur commune pour toutes les cellules. En effet, les cellules sont en série électriquement, et donc soumises au même courant. Par contre, ces courants de plateaux sont atteints à des potentiels différents pour chaque cellule. Quoiqu'il en soit, le calcul du courant de crossover en moyennant les deux courants de plateau conduit à une unique valeur pour toutes les cellules : $I_{\text{crossover}} \text{ (VC sur stack)} = 0,61 \text{ mA/cm}^2$. **La voltammétrie cyclique appliquée aux bornes d'un stack ne permet pas de déterminer les courants de crossover de chacune de ses cellules.**

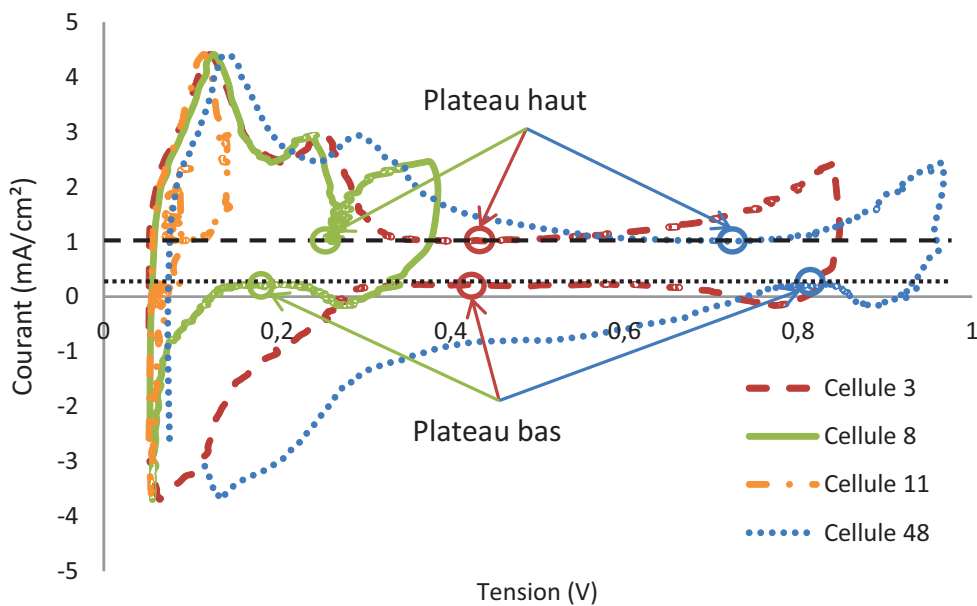


Figure I. 32 : Voltammogrammes de quatre cellules obtenus par VC sur stack

I.2. Application : Diagnostic des fuites des cellules dans un stack endommagé

Par ailleurs, si nous calculons la moyenne des valeurs de crossover de toutes les cellules (obtenues par VC cellule par cellule, Figure I. 29), nous trouvons : $I_{\text{crossover}} (\text{moyen}) = 0,76 \text{ mA/cm}^2$. D'autre part, la valeur de crossover de la cellule la moins fuyarde vaut : $I_{\text{crossover}} (\text{cell 48}) = 0,60 \text{ mA/cm}^2$. **Ces résultats suggèrent que le courant de plateau lors d'une VC sur stack serait non pas l'image d'une « cellule moyenne équivalente », mais plutôt celle de la cellule ayant la fuite la moins élevée. Cette hypothèse reste cependant à confirmer à ce jour.**

Une autre problématique soulevée par la VC sur stack est l'homogénéité des tensions de cellules. Lorsque la tension est appliquée aux bornes du stack, nous ne maîtrisons pas sa répartition entre les différentes cellules. Pour illustrer ce point, nous avons tracé les 50 tensions de cellules en fonction du temps durant une période de la VC sur stack. Pour plus de clarté, les noms des cellules n'apparaissent pas tous.

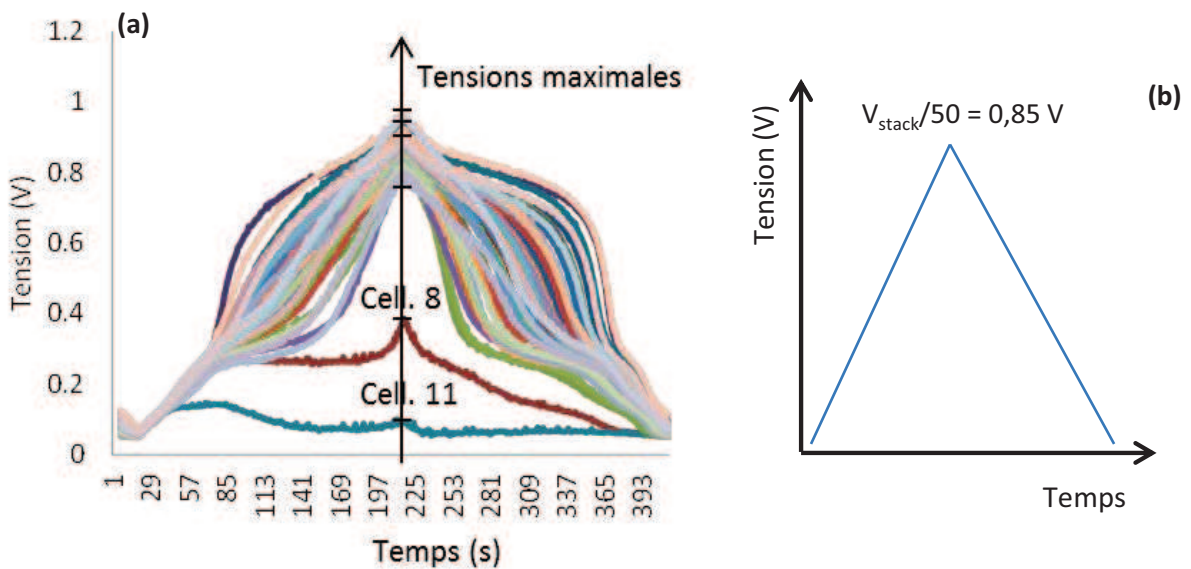


Figure I. 33 : Tensions des cellules au cours d'une VC sur stack (S50_V1) (a) et tension théorique (b)

Nous constatons une grande disparité entre les différentes tensions de cellules au cours de la VC sur stack. Deux aspects sont à noter : les tensions de cellules ne sont pas triangulaires comme celle du stack, et surtout elles n'atteignent pas toutes le maximum théorique (soit 850 mV), voire elles le dépassent. Notamment, les cellules 11 et 8 ont les plus faibles tensions maximales (lorsque le stack atteint sa tension maximale). Cette dernière caractéristique va être exploitée par la suite.

I.2.5. Lien entre les deux méthodes

A première vue, seule une VC effectuée cellule par cellule permet de déterminer les courants de crossover de toutes les cellules du stack. Cependant, nous pouvons constater que les cellules présentant une fuite plus importante atteignent une tension maximale plus faible lors de la VC sur stack. **Ceci nous conduit à tracer une courbe donnant la valeur du courant de crossover de chaque cellule (VC sur cellule) en fonction de sa tension maximale (VC sur stack).**

I.2. Application : Diagnostic des fuites des cellules dans un stack endommagé

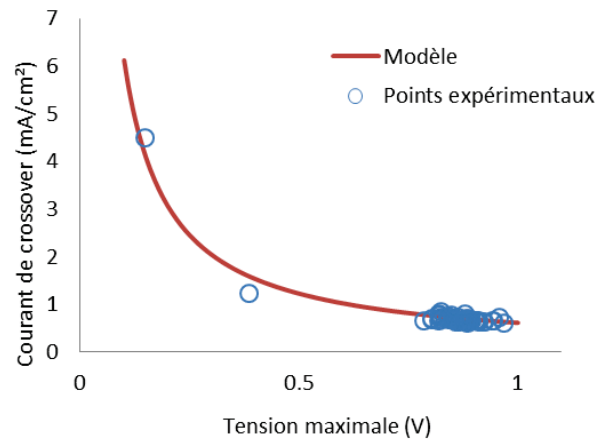


Figure I. 34 : Courbe donnant le courant de crossover en fonction de la tension maximale pour chaque cellule (stack S50_V1)

Cette courbe, $I_{crossover} = f(V_{cell_max})$, n'est pas une loi physique, mais plutôt un abaque permettant de retrouver une valeur de courant de crossover par simple lecture graphique. Une seule voltammétrie sur stack donne ainsi accès à toutes les valeurs de courant de crossover par l'intermédiaire des tensions de cellules.

Sur la courbe expérimentale de la Figure I. 34 nous avons superposé un modèle mathématique pour en décrire le comportement. Nous avons testé plusieurs lois de type $1/V^n$, $\log(1/V)$, $\exp(-V)$, mais ils convergent vers de moins bons résultats que la loi que nous avons retenue (Equation I. 17):

$$I_{crossover} = \frac{A}{V_{cell_max}} + B \quad \text{Equation I. 17}$$

Après une étape d'optimisation de ce modèle, nous obtenons les valeurs de paramètres suivantes :

$$A = 0,0796 \text{ mW/cm}^2 \text{ et } B = 0 \text{ mA/cm}^2.$$

Cependant, nous ne disposons que de deux cellules fuyardes, ce qui n'est pas suffisant pour confirmer cette tendance. La prochaine étape consiste à tracer le même abaque avec des données provenant d'un stack qui comporte un plus grand nombre de membranes défectueuses.

I.3. Validation des résultats de la voltammétrie cyclique sur stack

L'abaque obtenu dans le chapitre précédent doit être validé sur un stack plus endommagé. Ce chapitre se partagera entre l'étude de deux stacks.

Premièrement, nous nous avons décidé de démonter le stack utilisé jusqu'à présent (premier stack, nommé S50_V1) et de le remonter en utilisant un certain nombre de cellules fuyards (deuxième stack, S50_V2). Nous conserverons 25 AME du premier stack (dont les cellules 8 et 11) auxquelles nous ajouterons 25 AME fuyards. En effet, nous avons eu l'opportunité de pouvoir choisir des AMEs déjà dégradés parmi un stock dont le niveau de fuite de chacune était connu. Ensuite, il nous a été donné de tester un troisième stack, de même technologie que les deux autres à la différence près qu'il ne comporte que dix cellules (S10). Nous avons schématisé ces différents stacks sur la Figure I. 35.

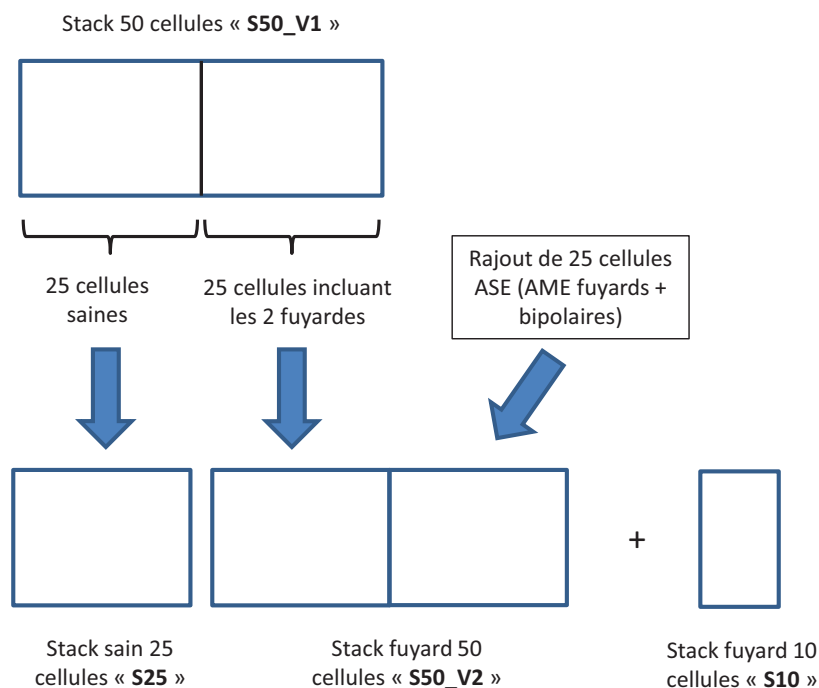


Figure I. 35 : Récapitulatifs des différents stacks testés

I.3.1. Montage d'un stack fuyard

Ce paragraphe indique comment nous avons effectué notre choix pour les AME fuyards. Nous avons pioché parmi un stock d'AME démontés, qu'il a fallu classer par niveau de fuite.

Nous disposons d'un stock d'AME fuyards, mais nous ne connaissons pas leur niveau de fuites en termes de courant de crossover, celui-ci n'étant uniquement estimé par test de fuite en N_2/N_2 (test ΔP , voir I.1.3.1). Une équivalence entre les deux doit être trouvée. Nous voulons sélectionner des cellules ayant des fuites graduellement échelonnées entre 0 et la fuite de la cellule 11 du premier stack S50_V1 (la plus fuyarde). Nous n'avons que la valeur de courant de crossover de cette cellule, donc il faut trouver une équivalence en termes de test ΔP pour faire le choix. Les calculs et résultats sont donnés en annexe (Annexes II).

I.3. Validation des résultats de la VC sur stack

I.3.2. Caractérisation du deuxième stack 50 cellules (S50_V2)

Dans cette première étape, nous avons effectué uniquement certaines des caractérisations faites sur le premier stack S50_V1. Le but est de tracer l'abaque avec plus de points, ce qui nécessite de connaître les valeurs de crossover de chaque cellule ainsi que leurs tensions lors d'une VC sur stack. Pour ces deux caractérisations, les conditions opératoires sont toujours identiques à celles données dans le Tableau I. 2, ainsi que les vitesses de balayage et les limites en tension des deux caractérisations.

I.3.2.1. VC cellule par cellule

Tout d'abord, nous souhaitons connaître les courants de crossover de toutes les cellules du stack. Comme précédemment, nous effectuons une VC sur chacune des 50 cellules du stack, cette méthode étant notre référence.

Sur la Figure I. 36, nous avons superposé les valeurs de crossover des cellules communes aux deux stacks, ce qui permet de valider la reproductibilité de la méthode et le fait qu'aucune AME n'a été endommagée pendant le démontage/ remontage. Notons la bonne dispersion des valeurs de crossover des nouvelles AME.

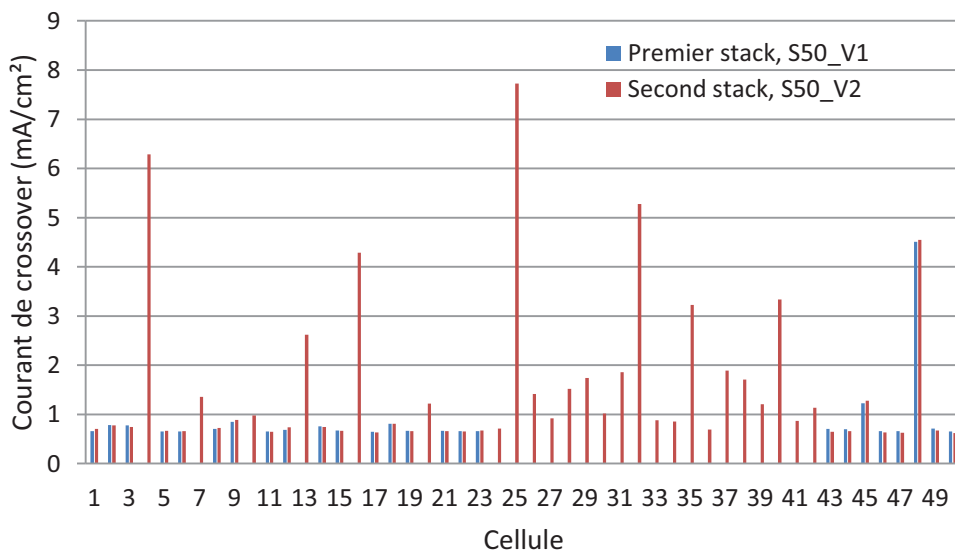


Figure I. 36 : Courants de crossover obtenus par VC cellule par cellule pour les deux stacks S50_V1 et S50_V2

La VC cellule par cellule nous permet aussi de calculer la surface active. Nous présentons ce résultat sur la Figure I. 37. Contrairement au premier stack S50_V1, il apparaît clairement que la SEA des cellules les plus endommagées est nettement inférieure à la moyenne. Pour illustrer cette observation, nous avons tracé les courants de crossover des 50 cellules en fonction de leur SEA. Une corrélation semble se dégager.

I.3. Validation des résultats de la VC sur stack

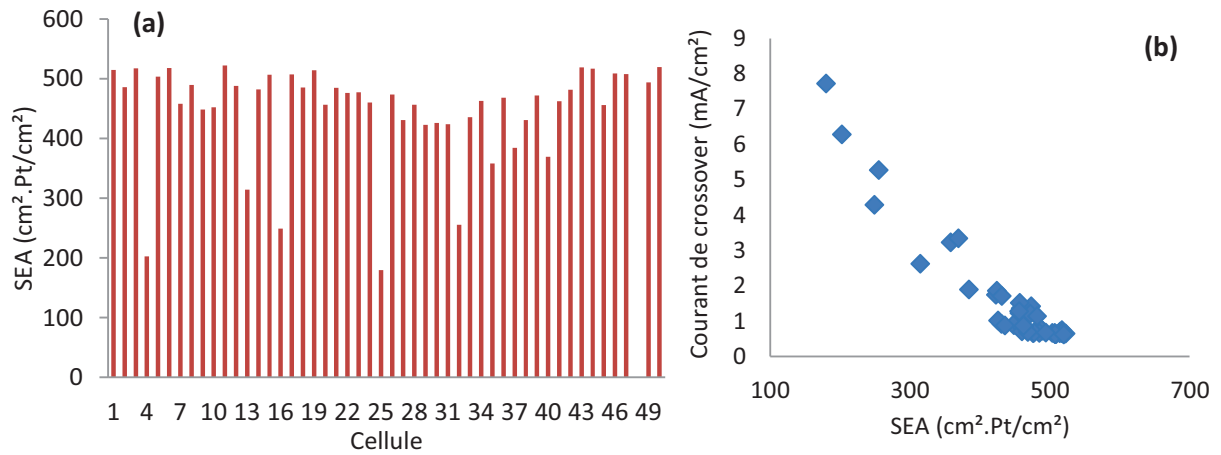


Figure I. 37 : SEA des 50 cellules du deuxième stack S50_V2 (a) et corrélation avec le courant de crossover (b)

Deux explications sont possibles pour ce comportement. D'une part, nous pouvons supposer que les mécanismes de dégradation de la couche catalytique entraînant une diminution de la SEA sont concomitants avec la dégradation de la membrane responsable de l'augmentation du crossover.

D'autre part, il est possible que l'importance du courant de crossover de certaines cellules ait un effet masquant sur la mesure de SEA. De la même façon, la faible résistance de court-circuit de la cellule 11 du premier stack (devenue la cellule 48 dans S50_V2) rendait impossible le calcul de la SEA.

I.3.2.2. VC sur stack

Dans un deuxième temps, nous appliquons une VC sur stack, toujours dans les mêmes conditions opératoires décrites précédemment. Cette caractérisation nous permet de récupérer les valeurs de tension des cellules lorsque la tension stack atteint son maximum. Encore une fois, nous constatons un échelonnement des tensions maximales, inversement proportionnel au crossover (Figure I. 38).

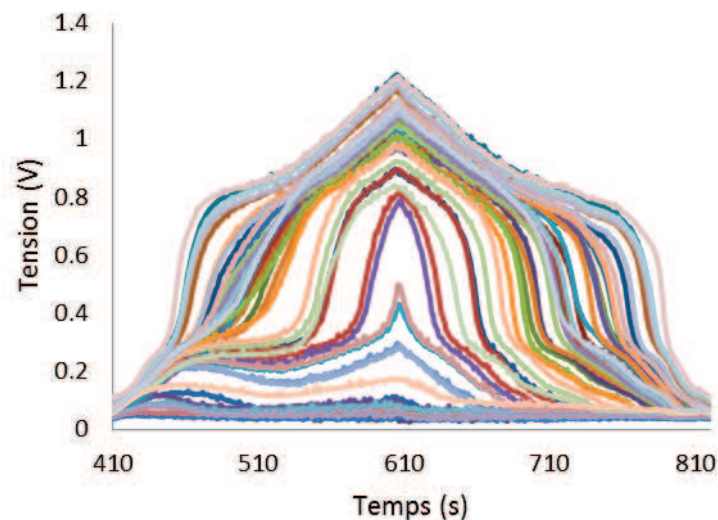


Figure I. 38 : Tensions de cellules lors de la VC appliquée au second stack S50_V2

I.3. Validation des résultats de la VC sur stack

I.3.1. Obtention de l'abaque pour le deuxième stack 50 cellules (S50_V2)

La construction de l'abaque se fait de manière identique que précédemment. Les courants de crossover obtenus par VC cellule par cellule sont tracés en fonction de la valeur de tension maximale atteinte lors de la VC sur stack. Nous obtenons ainsi l'abaque présenté en Figure I. 39. L'abaque obtenu avec le premier stack S50_V1 est aussi présenté. Pour pouvoir les comparer, nous avons normalisé les tensions de cellules : elles ont été divisées par la tension la plus élevée de chaque stack.

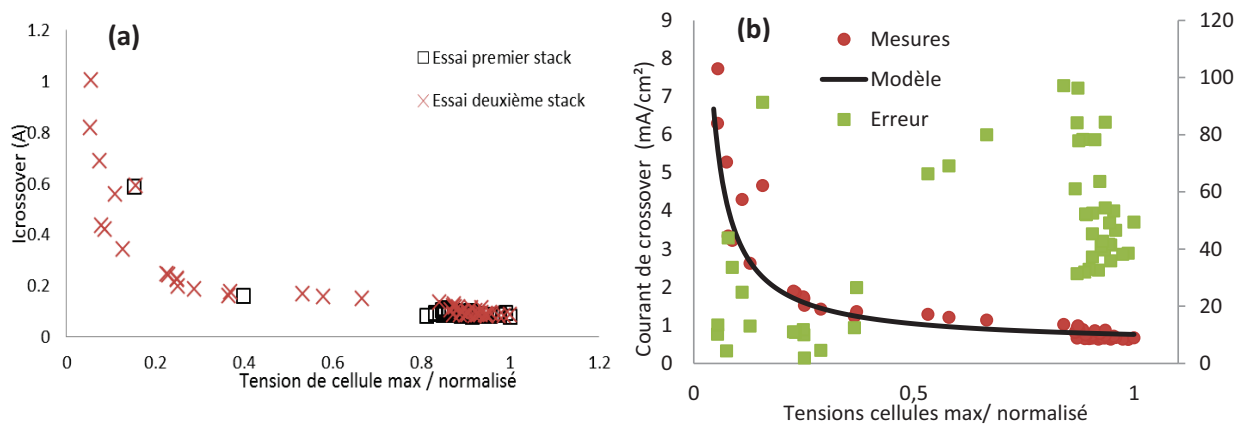


Figure I. 39 : Abaques obtenus pour les deux stacks S50_V1 et S50_V2 (a) et pour le deuxième stack (S50_V2) avec son modèle et l'erreur entre les deux sur l'axe de gauche (b)

Une fois les tensions de cellules normalisées, les deux abaques se superposent bien. Ensuite, le même modèle mathématique que précédemment est appliqué au deuxième abaque. Nous obtenons la loi suivante :

$$I_{\text{crossover}} = A/V_{\text{cell_max}} + B \quad \text{avec } A = 0,284 \text{ mW/cm}^2 \text{ et } B = 0,573 \text{ mA/cm}^2 \quad \text{Equation I. 18}$$

Les paramètres trouvés diffèrent notablement des précédents. Ceci est dû à la différence du nombre de cellules fuyardes entre les deux stacks. Ce deuxième abaque est plus fiable étant donné le nombre plus important de points significatifs. Cependant, les erreurs obtenues entre l'abaque et les points de mesure sont importantes, notamment pour les faibles valeurs de courant de crossover. Certaines de ces erreurs peuvent atteindre 100%, leur moyenne étant de 44%. Pour tenter de diminuer ces valeurs, nous avons essayé de tracer cet abaque de manière différente.

Sur la Figure I. 33, nous avons illustré les tensions de cellules maximales récupérées pour le tracé de l'abaque. Elles sont prises lorsque la tension stack atteint son maximum. Mais il est possible de collecter les tensions de cellules à un autre moment, par exemple avant que le stack n'atteigne son maximum. Nous allons donc tracer l'abaque avec des tensions de cellules mesurées à différentes tensions de stack (Figure I. 40).

I.3. Validation des résultats de la VC sur stack

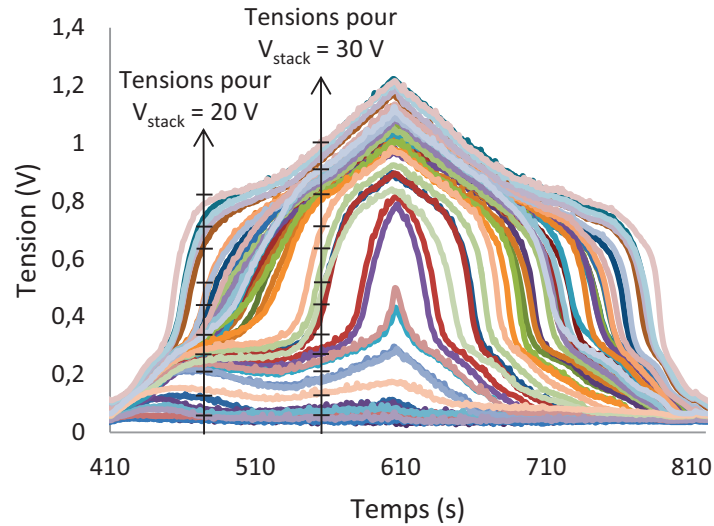


Figure I. 40 : Tensions de cellules lors d'une VC sur stack, relevées pour différentes tensions du stack S50_V2

Nous avons testé plusieurs points en vue de trouver le meilleur pour le tracé de l'abaque. Le Tableau I. 3 résume les erreurs pour les différentes tensions de stack.

Tension stack pour le tracé de l'abaque	20 V	25 V	30 V	35 V	42 V
Erreur maximale(%)	98	79	88	101	97
Erreur moyenne (%)	18	16	19	24	44

Tableau I. 3 : Erreurs maximales et moyennes pour les différents tracés de l'abaque.

Deux abaques donnent de bons résultats, pour $V_{stack} = 20 V$ et $V_{stack} = 25 V$. Ils sont tracés sur la Figure I. 41, ainsi que les erreurs entre modèle et mesures. Celles-ci sont bien inférieures aux erreurs de l'abaque de la Figure I. 39. Finalement, nous opterons pour le tracé de l'abaque obtenu à $V_{stack} = 20V$: c'est celui qui minimise les erreurs pour les cellules fuyardes.

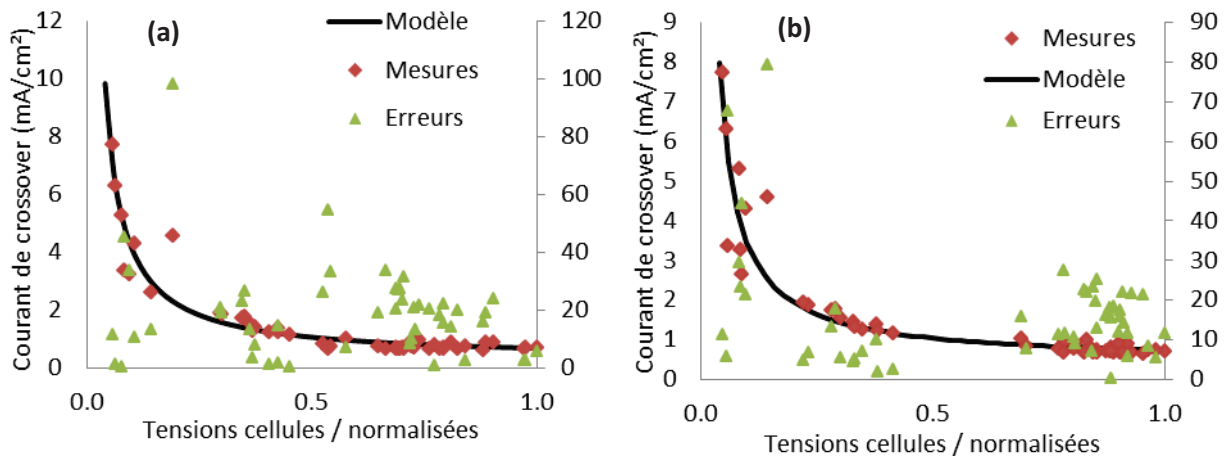


Figure I. 41 : Abaques obtenus en récupérant les tensions de cellules à deux instants différents : pour $V_{stack} = 20 V$ (a) et $V_{stack} = 25 V$ (b) (stack S50_V2)

I.3. Validation des résultats de la VC sur stack

Si nous avons confirmé l'existence du lien entre tensions de cellules et courant de crossover pour deux stack similaires, il nous reste à le valider pour un stack comportant un nombre de cellules différent.

I.3.2. Diagnostic des fuites d'un stack de dix cellules (S10)

Les essais sur les deux premiers stack (S50_V1 et S50_V2) semblent converger sur la possibilité d'un diagnostic des fuites internes en utilisant l'abaque déjà construit. Il nous reste à l'éprouver sur un nouveau stack. Pour cela, nous disposons d'un stack de technologie identique aux précédents, mis à part qu'il est composé de dix cellules. Ce stack a fonctionné durant 8000 h et nous voulons déterminer le niveau de fuite interne de ses cellules.

Nous allons donc effectuer une procédure de diagnostic en utilisant l'abaque déjà construit et les valeurs de tension de cellules lors d'une voltammétrie sur stack. Nous conservons toujours les mêmes conditions opératoires ; la vitesse de balayage (40 mV/s) et limite en tension (0,5 V – 8,5 V) sont adaptées au nombre de cellules.

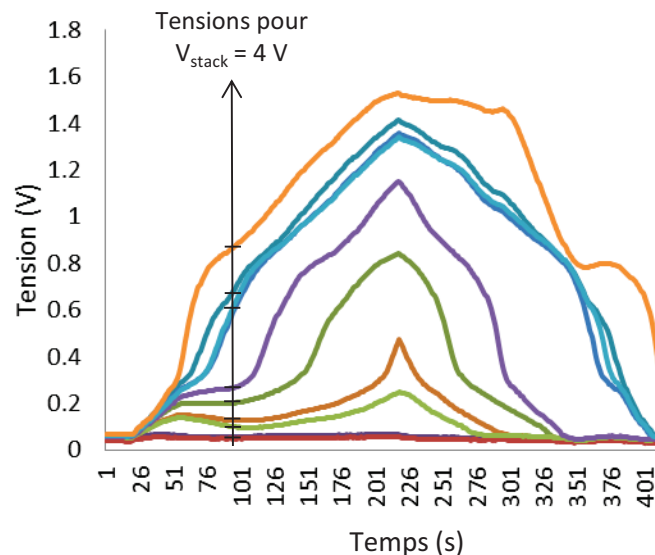


Figure I. 42: Tensions de cellules lors de la VC sur stack, pour le stack S10

La VC sur stack nous permet de récupérer les dix tensions de cellules au cours du temps (Figure I. 42). Nous utilisons le modèle de l'abaque déterminé au paragraphe précédent (Equation I. 18) : cet abaque est tracé avec les tensions de cellules récupérées pour une tension de stack de 20 V, soit une tension de cellule équivalente de 0,4 V ($V_{stack} / \text{Nombre de cellules}$). C'est l'abaque donnant la meilleure correspondance entre mesure et modèle. Nous récupérons donc les tensions cellules pour cette même valeur, soit $V_{stack} = 0,4 * 10 = 4$ V, et nous en déduisons les valeurs de courant de crossover des dix cellules. Pour vérifier ces résultats, nous effectuons une VC cellule par cellule sur le stack et mesurons le courant de crossover. Les résultats du modèle et des mesures sont superposés sur la Figure I. 43.

I.3. Validation des résultats de la VC sur stack

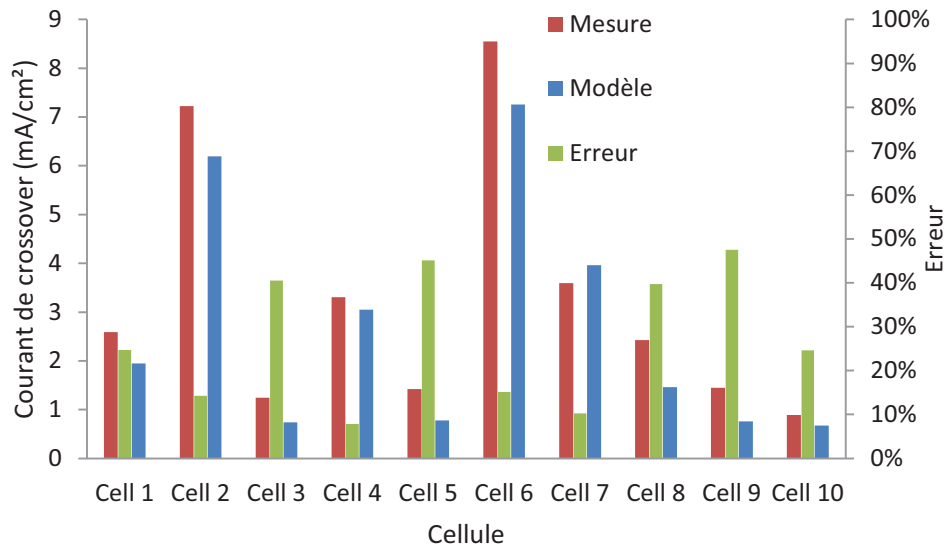


Figure I. 43 : Courants de crossover des dix cellules (stack S10), calculés grâce à l'abaque (modèle) et mesurés par VC sur cellule (mesure) avec l'erreur sur le deuxième axe

Deux résultats importants sont à noter. Le modèle permet de détecter les cellules fuyardes et les échelonner suivant leur niveau de crossover. D'autre part, bien que l'erreur atteigne 45 % pour les cellules avec un niveau de fuite intermédiaire, le modèle permet de retrouver la valeur de fuite des cellules les plus endommagées avec une précision inférieure à 20 %.

Une autre manière de comparer ces résultats est de tracer à nouveau l'abaque avec les résultats de ce nouveau stack, puisque nous disposons à la fois des tensions de cellules et des courant de crossover mesurés par VC.

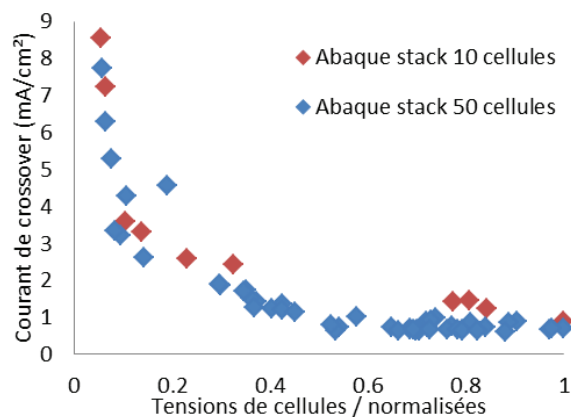


Figure I. 44 : Abaques tracés pour les deux stacks (S10 et S50_V2), tensions de cellules récupérées pour une tension stack de 0,4 V * nombre de cellules

La Figure I. 44 montre un décalage entre les deux abaques. En effet, cette méthode repose sur une répartition des tensions de cellules plus que sur leurs valeurs dans l'absolu. Comme ce stack est très endommagé, les tensions de cellules les plus élevées correspondent tout de même à des cellules fuyardes. La méthode atteint là sa limite au niveau de la précision de la valeur de crossover estimée, mais reste intéressante à exploiter dans le cadre d'un suivi de vieillissement régulier : un premier niveau d'alerte peut être donné, qu'il est possible d'affiner par une mesure de VC sur les cellules incriminées.

I.3.3. Diagnostic des fuites d'un stack de 25 cellules (S25)

Enfin, le dernier stack à notre disposition est le stack de 25 cellules issues du démontage du stack S50_V1. Ce sont donc 25 AME sains que nous allons tester, ce qui permettra de valider la méthode sur une PAC en début de vie. La procédure est la même que précédemment : nous avons effectué une VC sur stack qui nous permet de récupérer les tensions de cellules. Le protocole expérimental reste identique aux essais précédents, avec des limites de tensions et une vitesse de balayage adaptées au nombre de cellules du stack ($V_{\min} = 1,25 \text{ V}$, $V_{\max} = 21.5 \text{ V}$, $v = 100 \text{ mV/s}$).

Encore une fois, nous utilisons l'abaque tracé pour des tensions de cellules récupérées pour $V_{\text{stack}}/N_{\text{cellules}} = 0.4 \text{ V}$, donc sur ce stack, nous récupérons les tensions lorsque $V_{\text{stack}} = 10 \text{ V}$ (Figure I. 45). Nous pouvons ainsi estimer les courants de crossover de ces cellules grâce à l'abaque déjà tracé.

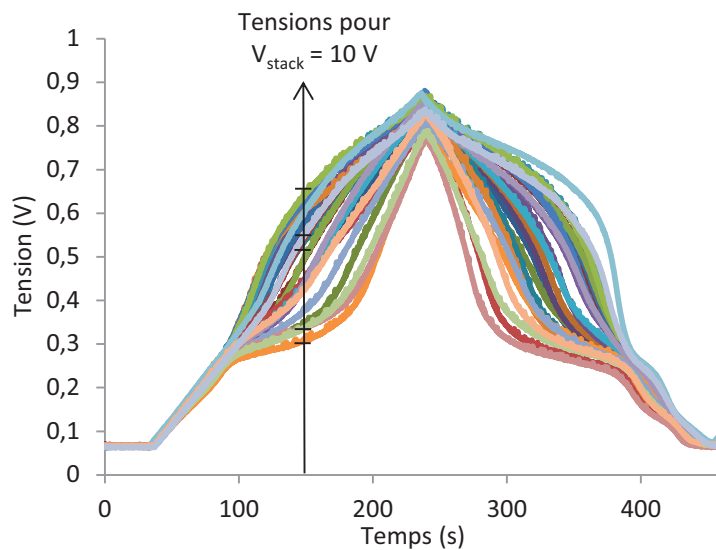


Figure I. 45 : Tensions de cellules lors de la VC sur stack, pour le stack S25

Ensuite, nous avons effectué des VC cellule par cellule en vue d'obtenir les 25 courants de crossover. Nous avons comparé les résultats obtenus par les deux méthodes sur la Figure I. 46.

Nous constatons à nouveau une erreur relativement importante sur certaines cellules. Cependant, nous sommes dans le cas d'un stack très peu fuyard. Les erreurs que nous enregistrons pour les courants de crossover sont de l'ordre du dixième de mA/cm^2 . L'abaque a été tracé pour des valeurs de crossover allant jusqu'à 8 mA/cm^2 . Ramené sur cette échelle, les erreurs que nous obtenons ne sont plus que de quelques pourcents.

I.3. Validation des résultats de la VC sur stack

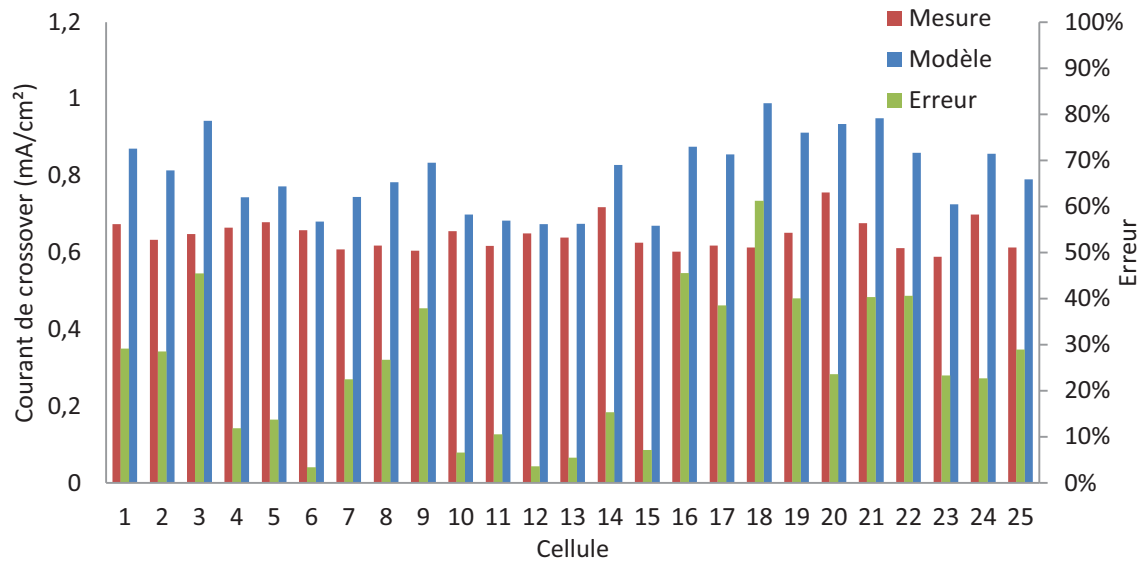


Figure I. 46 : Courants de crossover des 25 cellules (stack S25), calculés grâce à l'abaque (modèle) et mesurés par VC sur cellule (mesure) avec l'erreur sur le deuxième axe

Finalement, nous avons tracé les résultats obtenus pour ce stack dans le plan de l'abaque ($I_{\text{crossover}} = f(V_{\text{cell}})$) et l'avons comparé aux deux autres de la Figure I. 44. Les trois abaques sont présentés en Figure I. 47.

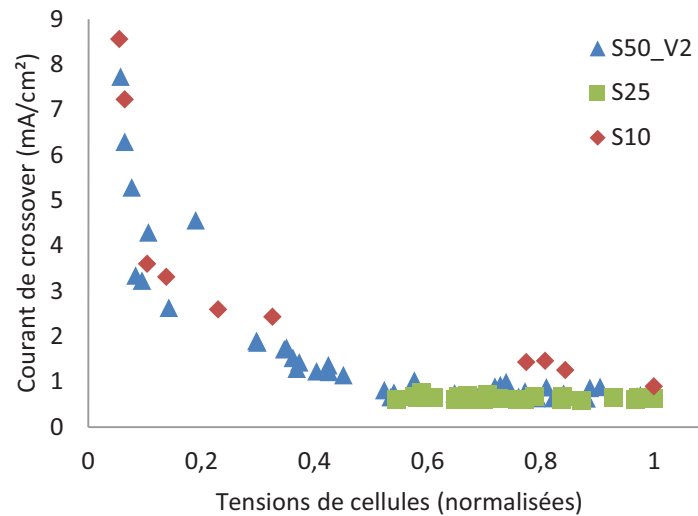


Figure I. 47 : Abaques tracés pour les trois stacks (S10, S25 et S50_V2), tensions de cellules récupérées pour une tension stack de 0,4 V * nombre de cellules

Ces derniers résultats se superposent bien aux deux autres. Ils mettent en avant la difficulté d'effectuer un diagnostic fin du crossover de cellules peu fuyardes grâce à cette méthode : la variabilité des tensions de cellule normalisées dans la plage [0,5 ; 1] est peu significative. Cependant, l'utilisation de l'abaque pour diagnostiquer des fuites plus importantes reste justifiée.

I.3.4. Conclusion intermédiaire sur la voltammétrie cyclique sur stack

Lors du suivi de vieillissement d'une PAC, il est possible d'effectuer une caractérisation par VC sur stack à chaque arrêt. En effet, notre procédure nous impose d'inertier le stack lors d'un arrêt, ce qui peut être fait en balayant la cathode avec de l'azote. Nous sommes alors dans les conditions de la VC sur stack. Le suivi régulier des tensions de cellules lors de cette caractérisation peut permettre de détecter rapidement l'apparition de fuites internes, même si une incertitude persiste sur la valeur précise du crossover. On peut alors lancer une caractérisation plus précise en appliquant une VC aux bornes des cellules les plus fuyardes pour obtenir la valeur exacte de leur niveau de fuite.

Etant donné les niveaux de seuils maximaux donnés dans la littérature (entre 10 et 20 mA/cm², cf. I.1.1.1), les incertitudes de notre méthode (moins de 1 mA/cm²) ne permettent pas de passer à côté d'un défaut important. De même, elle ne génère pas de fausses alertes sur les fuites.

I.4. Introduction d'une nouvelle méthode galvanométrique

La principale limite de la VC sur stack réside dans le fait que le potentiel est imposé, et non le courant. Dans un empilement de cellule en série, c'est le courant qui est commun à chacune. Il semble donc plus intéressant de maîtriser ce courant que la tension aux bornes du stack. C'est ce qui est fait lors d'une chronopotentiométrie, mais nous avons vu que cette méthode présente des limites pour le diagnostic de stacks trop fuyards [CHA-13]. Nous allons donc expérimenter une alternative à cette méthode.

I.4.1. Considérations théoriques

Lors des caractérisations en H_2/N_2 , que ce soit la voltammétrie ou la chronopotentiométrie, plusieurs phénomènes génèrent un courant. Le courant total traversant la PAC est la somme de tous ces courants. Ces phénomènes ne sont pas tous présents simultanément, mais apparaissent sous certaines conditions de potentiel et de courant. **Nous avons tenté de résumer ces interactions par un modèle de circuits électriques équivalents, bien qu'il soit malaisé de définir des composants électriques pour illustrer la désorption des protons ou l'oxydation du platine par exemple.** Dans le modèle, les rectangles ne représentent pas des résistances parfaites mais simplement l'existence d'une impédance électrique inconnue. La Figure I. 48 représente à la fois ce circuit équivalent et un voltammogramme théorique issu d'une voltammétrie cyclique. Lors d'une telle caractérisation, l'impact du courant de court-circuit étant difficile à distinguer, nous ne l'avons pas représenté.

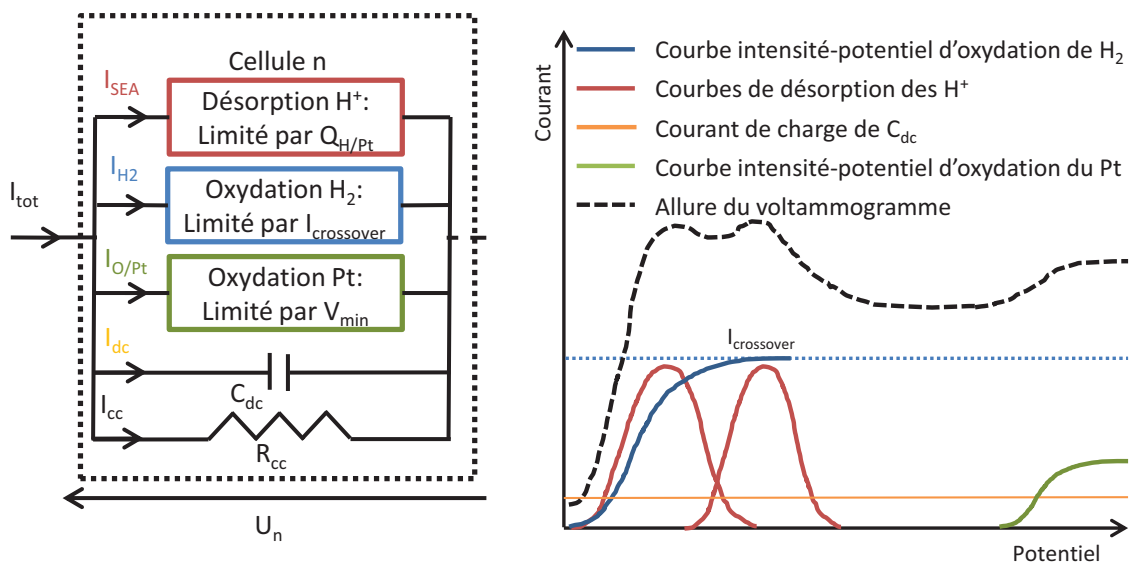


Figure I. 48 : Circuit électrique équivalent modélisant les différents phénomènes lors d'une caractérisation en H_2/N_2 et allure d'un voltammogramme en VC (balayage anodique)

Lors d'une VC, nous pouvons distinguer trois zones, partagées par des domaines de tension :

- La zone de désorption des protons, qui s'étend entre 0 V et 0,4 V environ. La valeur haute de tension dépend fortement de la vitesse de balayage. Le courant traversant une cellule est donné par :

I.4. Introduction d'une nouvelle méthode galvanométrique

$$I_{PAC} = I_{H_2} + I_{SEA} + I_{dc} + I_{cc} \quad \text{Equation I. 19}$$

- La zone de plateau, de 0,4 V à 0,6 V environ. Ici, la désorption des protons est terminée, mais l'oxydation du platine n'a pas encore lieu.

$$I_{PAC} = I_{H_2} + I_{dc} + I_{cc} \quad \text{Equation I. 20}$$

- Enfin, la dernière zone est celle où commence l'oxydation du platine, aux dessus de 0,6 V environ. Le courant vaut alors :

$$I_{PAC} = I_{H_2} + I_{O/Pt} + I_{dc} + I_{cc} \quad \text{Equation I. 21}$$

Considérons maintenant que nous ne sommes plus dans le cas d'une VC, mais d'une galvanométrie, à savoir que le courant est imposé à la PAC. Nous prendrons l'exemple d'un courant constant, utilisé dans une chronopotentiométrie.

Nous faisons l'hypothèse que le courant d'oxydation de l'hydrogène traversant la membrane a atteint sa limite et vaut : $I_{H_2} = I_{crossover}$.

Au début de la caractérisation, le courant se partage entre désorption de l'hydrogène (I_{SEA}), oxydation de l'hydrogène traversant la membrane par crossover ($I_{crossover}$) et charge de la capacité de double couche (I_{dc}). Une fois l'étape de désorption de l'hydrogène terminée, seuls les deux derniers phénomènes subsistent. Comme le courant de crossover est constant, c'est le courant de charge de la double couche qui augmente suivant l'Equation I. 22.

$$I_{dc} = I_{PAC} - I_{crossover} - I_{SEA} - I_{cc} \rightarrow I_{dc} = I_{PAC} - I_{crossover} - I_{cc} \quad \text{Equation I. 22}$$

Cette brusque augmentation du courant de double couche va se traduire par une augmentation de la dérivée de la tension (Equation I. 23). Nous constatons ce changement de pente sur nos essais (paragraphe suivant, Figure I. 50) ainsi que sur la chronopotentiométrie de la thèse de Y. Chatillon (Figure I. 22).

$$\frac{dV_{Cell}}{dt} = \frac{I_{dc}}{C_{dc}} \quad \text{Equation I. 23}$$

Ce phénomène peut être utilisé pour le diagnostic du crossover. En effet, si nous imposons non pas un courant constant à la PAC, mais une rampe de courant, il est possible de faire varier la vitesse de balayage, et ainsi le courant total I_{PAC} qui circule au moment du changement de pente. Nous voulons que ce courant soit le plus faible possible lors de la fin de la désorption des protons (passage de terme de gauche au terme de droite dans l'Equation I. 22) ; ainsi le courant de charge de la double couche sera petit et I_{PAC} sera proche de $I_{crossover}$. Avec une vitesse de balayage en courant suffisamment faible, nous espérons pouvoir minimiser le courant I_{dc} et donc avoir une mesure précise du courant de crossover (le courant de court-circuit I_{cc} étant négligeable comme nous avons déjà pu le constater).

L'intérêt de cette méthode est qu'elle est applicable sur un stack, puisque toutes les cellules sont soumises au même courant. Le problème de la répartition inhomogène des tensions rencontré lors de la VC sur stack ne se pose plus pour le calcul des valeurs de crossover.

I.4.2. Essais de galvanométrie à balayage linéaire (GBL)

L'objet de cette partie est de confirmer la possibilité d'utiliser une rampe de courant pour le diagnostic des fuites internes d'un stack. A notre connaissance, cette méthode n'a jamais été testée.

I.4.2.1. Protocole de la GBL

Nous nous plaçons toujours dans les mêmes conditions opératoires décrites par le Tableau I. 2. Comme pour la VC sur stack, nous utilisons une alimentation continue pilotée en courant pour imposer le courant. L'acquisition du courant se fait à l'aide d'une pince de courant et d'un enregistreur de signaux, tandis que la supervision du banc d'essai fait l'acquisition de toutes les tensions de cellules.

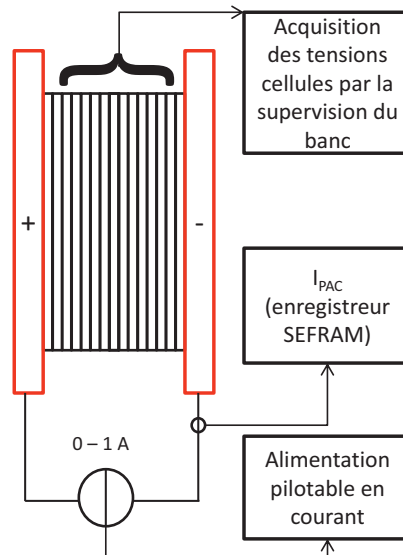


Figure I. 49 : Schéma de montage pour un essai de GBL

Le choix des vitesses de balayages est très important car comme nous le verrons il est nécessaire de faire un compromis. Une vitesse de balayage faible permet de minimiser le courant de double couche, mais au risque de voir la tension de certaines cellules atteindre des valeurs très élevées à la fin de la caractérisation. Nous testerons plusieurs vitesses de balayage : 0,2 mA/s, 0,5 mA/s, 1 mA/s, 2 mA/s, 5 mA/s et 8 mA/s.

Nous devons aussi fixer une limite en tension comme critère d'arrêt. En effet, les tensions des cellules augmentent continuellement lors d'une telle caractérisation du fait de la charge des condensateurs de double couche. Pour éviter une électrolyse de l'eau présente, nous stoppons la caractérisation dès qu'une des cellules atteint 1,5 V.

Le stack testé est celui que nous avons appelé « S50_V2 », constitué de 50 cellules et assemblé avec des AME fuyards à dessein.

I.4.2.2. Résultats de la GBL sur le stack 50 cellules (S50_V2)

La tension de deux cellules du stack ainsi que le courant sont représentés en fonction du temps (Figure I. 50 a) pour un essai à 5mV/s. Nous pouvons déjà remarquer une différence de comportement entre les deux cellules : la tension de la cellule 13 (cellule fuyarde) évolue plus tardivement et atteint un maximum moins élevé que cellule 1 (cellule saine). Ce comportement se retrouve sur plusieurs autres cellules fuyardes. La Figure I. 50 b montre l'évolution de la tension de la cellule 13 pour différentes vitesses de balayage. Pour les plus faibles d'entre elles, cette tension n'évolue quasiment pas. C'est le courant maximal qui est en cause ici. En effet, l'essai de GBL doit être interrompu dès qu'une des cellules atteint 1,5V, seuil atteint pour un courant d'autant plus faible que la vitesse est réduite (Tableau I. 4). Avec un courant faible, la désorption des protons n'est pas terminée lors de l'essai ; dans l'Equation I. 22, il n'y a pas le passage à la seconde égalité, d'où une tension qui n'augmente quasiment pas.

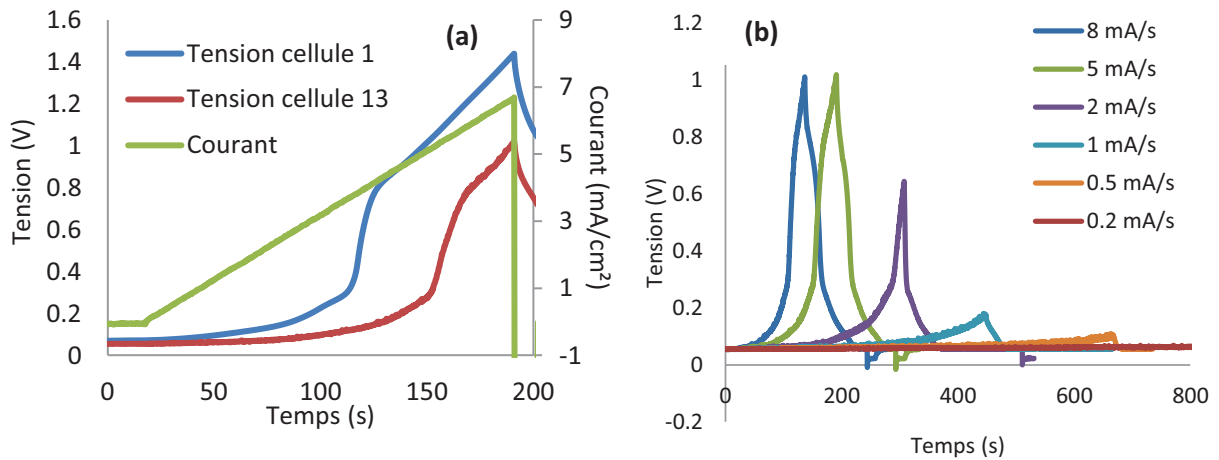


Figure I. 50 : Tensions de deux cellules lors d'une GBL à 5 mA/s (a) et tension de la cellule 13 au cours d'une GBL pour différentes vitesses de balayage (b), stack S50_V2

Vitesse (mA/s)	0,2	0,5	1	2	5	8
Courant final (mA/cm²)	1.7	2.5	3,2	4,3	6,2	7,6

Tableau I. 4 : Courant maximal atteint lors d'un essai en GBL suivant la vitesse de balayage

Une représentation possible de la galvanométrie consiste à se placer dans le plan Courant / Tension, tout comme un voltammogramme issue d'une VC. La Figure I. 51 représente les galvanométries de la cellule 1 pour différentes vitesses de balayage, ainsi que le résultat de la PSM obtenu précédemment, à titre de comparaison.

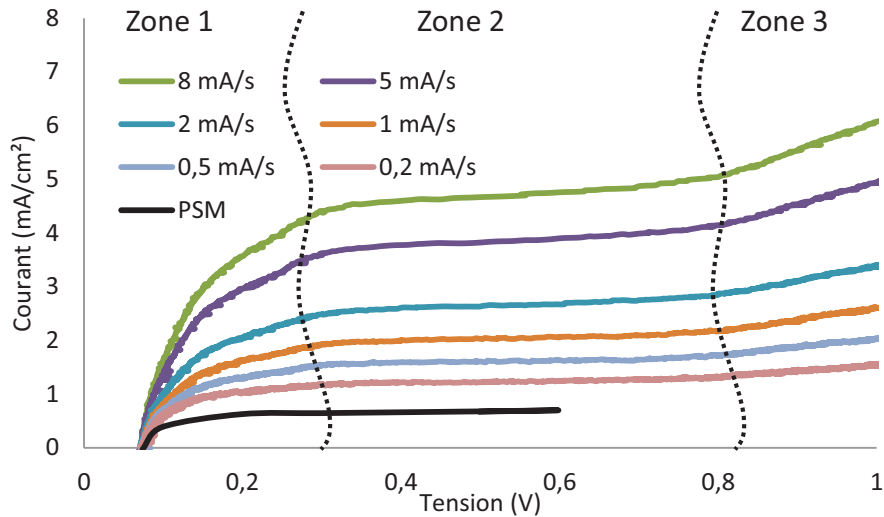


Figure I. 51 : Tracé des galvanométries et de la PSM dans le plan courant/tension pour la cellule 1 du stack 50 cellules S50_V2

Trois zones se distinguent sur ce graphique. La première zone, définie pour une tension inférieure à 0,3V environ, pour laquelle la désorption des protons a lieu, correspond au courant donné par l'Equation I. 19. Dans la zone allant de 0,3 V à 0,7 V environ, la tension augmente rapidement : la désorption des protons est terminée, la charge de la double couche devient prépondérante sur l'évolution de la tension. Cette zone forme un plateau, nous nommerons donc cette partie le plateau du voltammogramme. Le courant est donné par l'Equation I. 20. Enfin, au-delà de 0,7 V environ, l'oxydation du platine commence. Le courant est donné par l'Equation I. 21.

La GBL repose sur l'exploitation de la deuxième zone : le courant total est le plus proche de la valeur du courant de crossover. Nous voulons donc récupérer la valeur du courant au niveau du plateau. Pour cela, nous dérivons les tensions de cellule par rapport au temps et un seuil est choisi pour détecter le saut de tension qui marque la fin de la désorption de l'hydrogène et le début du plateau (Figure I. 52 a). Il suffit ensuite de lire la valeur du courant I_{plateau} à cet instant pour connaître la somme $I_{\text{crossover}} + I_{\text{dc}} + I_{\text{cc}}$. Nous avons testé plusieurs valeurs de seuil de détection du changement de pente, qui donnent des résultats très proches (du fait de la faible vitesse de balayage en courant). Il faut néanmoins que ce seuil soit suffisamment élevé pour ne pas détecter une variation de tension liée au bruit de mesure. Nous avons choisi une valeur égale à 0,01 V/s. Le processus est appliqué à toutes les cellules du stack, permettant ainsi d'obtenir les valeurs de $I_{\text{plateau}} = I_{\text{crossover}} + I_{\text{dc}} + I_{\text{cc}}$. Les résultats de cette mesure pour les différentes vitesses de balayage sont présentés Figure I. 52 b. Nous avons tracé ces résultats en fonction de la valeur du courant de crossover obtenue par VC. La droite $y = x$ ($I_{\text{crossover}}(\text{GBL}) = I_{\text{crossover}}(\text{VC})$) sert de référence : plus un point s'en rapproche, plus les valeurs de courant de crossover mesurées par GBL sont proches de celles mesurées par VC.

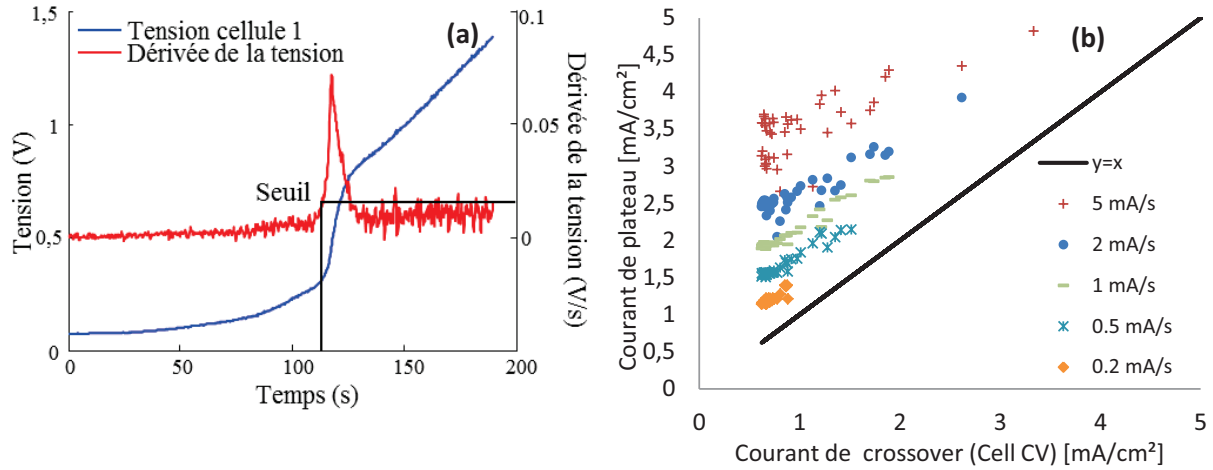


Figure I. 52 : Seuil de détection du plateau grâce à dérivée de la tension pour une cellule et résultats du courant de crossover mesuré par la GBL (stack S50_V2)

Nous constatons que plus la vitesse de balayage diminue, plus nous nous rapprochons de la valeur de crossover de référence. Nous expliquons ce phénomène par la valeur de I_{dc} dans l'Equation I. 22. Le passage de l'égalité de gauche à celle de droite implique d'avoir atteint la charge totale de désorption des protons, C_{SEA} . Cette charge est l'intégrale du courant I_{SEA} sur le temps. A faible vitesse de balayage, ce courant I_{SEA} reste relativement faible pendant longtemps. Ainsi, C_{SEA} atteinte, le courant I_{dc} est plus faible pour un balayage lent que pour un balayage rapide.

Finalement, les valeurs de courant de plateau mesurées sont assez éloignées du courant de crossover. Nous obtenons des erreurs moyennes entre les deux valeurs allant de 50% environ pour une vitesse de balayage de 0,2 mA/s à plus de 300% pour une vitesse de balayage de 5 mA/s. Nous pensons qu'en diminuant la vitesse de balayage nous pourrions atteindre des courant I_{dc} négligeables, mais ce n'est pas le cas. Il faudrait descendre à des vitesses de balayage excessivement faibles pour obtenir une estimation du courant de crossover correcte, ce qui implique aussi de diagnostiquer moins de cellules. Au lieu de cela, nous allons nous intéresser à une variante de la méthode.

I.4.3. Galvanométrie Cyclique (GC)

De la même manière que la VC consiste à imposer un potentiel triangulaire, nous introduisons ici une nouvelle méthode faisant appel à un courant triangulaire, la Galvanométrie Cyclique (GC). Le terme cyclique n'est utilisé que par analogie car en pratique nous ne faisons pas cyclo le courant, une seule période est imposée (Figure I. 53).

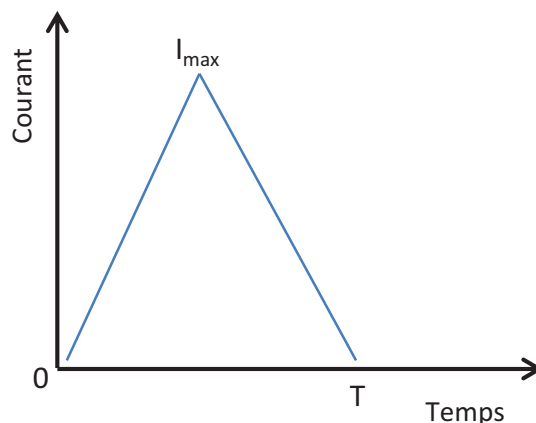


Figure I. 53 : Courant imposé à la PAC lors d'une GC

I.4.3.1. Protocole de la GC

Il est identique à celui décrit en I.4.2.1, hormis le fait que le courant est croissant puis décroissant. Nous utilisons les mêmes vitesses de balayage et le même critère d'arrêt : dès qu'une tension cellule atteint 1,5V. Par contre, nous ne voulons pas atteindre ce critère d'arrêt, l'essai doit se poursuivre jusqu'à ce que le courant soit revenu à zéro. Nous avons donc déterminé de manière empirique le courant maximum pour chaque vitesse de balayage, de sorte qu'aucune des tensions de cellules ne dépasse 1,5V. Enfin, nous déduisons la période du signal en fonction de la vitesse de balayage et de l'amplitude (Tableau I. 5).

Vitesse (mA/s)	Amplitude (mA)	Période (s)
0,2	190	1900
0,5	260	1040
1	340	680
2	450	450
5	650	260
8	800	200

Tableau I. 5 : Vitesses de balayage, amplitude et période du signal pour la GC

I.4.3.2. Résultats de la GC sur le stack 50 cellules (S50_V2)

Tout d'abord, nous présentons les tensions de deux cellules ainsi que le courant en fonction du temps lors d'un essai de GC à 5 mA/s (Figure I. 54). Nous constatons que les tensions de cellules continuent de croître après le sommet du courant, puis passent par un maximum avant de redescendre à zéro. Nous avons à nouveau comparé une cellule saine (cellule 1) et une cellule fuyarde (cellule 13). Le courant de charge de la double couche vu par cette dernière étant plus faible que pour une cellule saine, il est cohérent de voir la tension de la cellule fuyarde rester inférieure à celle de la cellule saine.

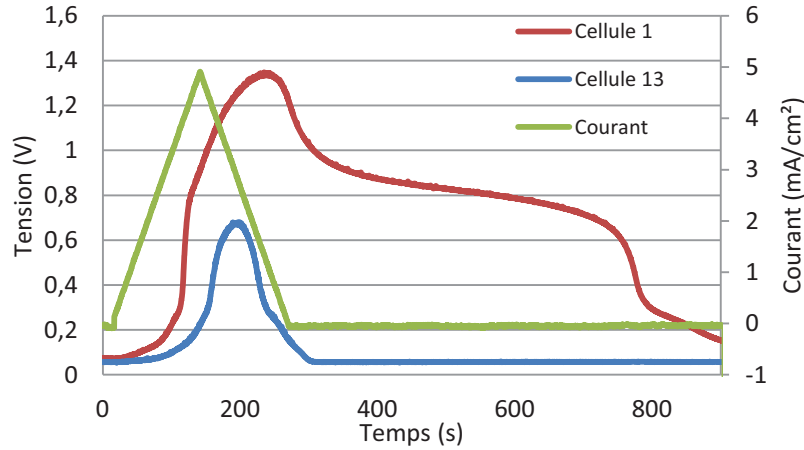


Figure I. 54 : Tensions de deux cellules et courant lors d'une GC à 5 mA/s (stack S50_V2)

Lors de la phase de montée en courant, nous sommes dans la même configuration que les essais précédents de GBL. Par contre, lors de la phase de courant décroissant, nous observons plusieurs phénomènes que nous tentons d'expliquer en nous appuyant sur les différentes zones représentées sur la Figure I. 55.

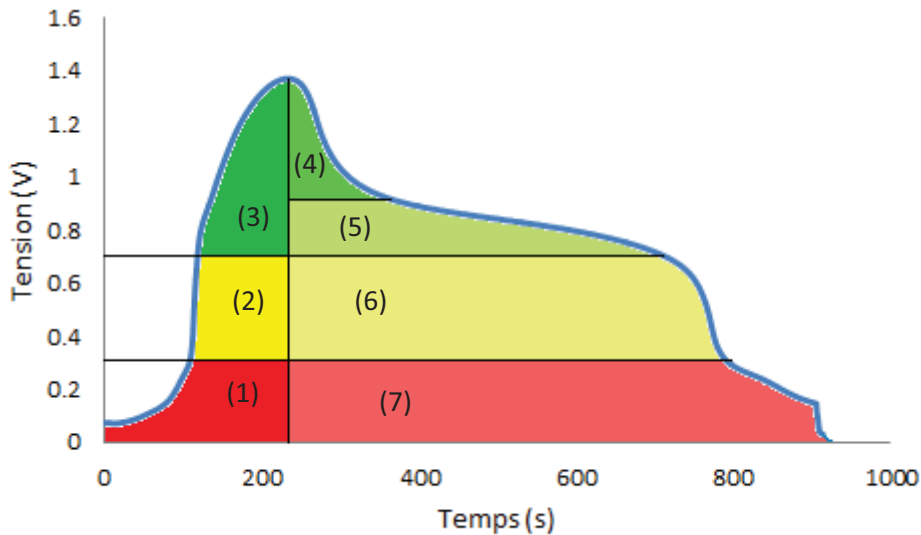


Figure I. 55 : Zones avec les différents phénomènes prédominants

Les zones (1), (2) et (3) correspondent aux courants donnés par les équations Equation I. 19, Equation I. 20 et Equation I. 21 respectivement.

Le courant commence à décroître dans la zone 3. Comme le potentiel reste élevé ($> 0,6$ V), l'oxydation du platine et celle de l'hydrogène ont toujours lieu, les courants $I_{O/Pt}$ et I_{H_2} restent positifs. La seule explication possible à la diminution de la tension (entre les zones 3 et 4) est que la capacité de double couche se décharge, donc I_{dc} change de signe en passant par zéro. A ce moment, la tension de la cellule atteint son maximum puis décroît.

$$I_{PAC} = I_{H_2} + I_{O/Pt} + I_{cc}$$

Equation I. 24

I.4. Introduction d'une nouvelle méthode galvanométrique

Le courant dans le stack au moment où une cellule atteint son maximum est donné par l'Equation I. 24. Si nous arrivons à caractériser le courant d'oxydation du platine, nous aurons une bonne idée du courant de crossover (I_{cc} est négligeable encore une fois).

Dans les zones 4, 5, 6 et 7, le courant I_{dc} est négatif. Dans la zone 4, le potentiel élevé permet à l'oxydation du platine d'avoir lieu. Le courant est alors donné par l'Equation I. 25.

$$I_{PAC} = I_{H_2} + I_{O/Pt} + I_{cc} - |I_{dc}| \quad \text{Equation I. 25}$$

Lors du passage de la zone 4 à la zone 5, le courant imposé à la PAC devient nul. On a alors :

$$|I_{dc}| = I_{H_2} + I_{O/Pt} + I_{cc} \quad \text{Equation I. 26}$$

Raisonnons maintenant en termes d'évolution de la tension. Celle-ci dépend du courant I_{dc} . La pente plus faible dans la zone 5 que dans la zone 6 implique que $|I_{dc}|$ est plus important en 6 qu'en 5. Pour que cette condition soit satisfaite, il ne peut pas y avoir d'oxydation du platine en 5, puis une réduction en 6. La réduction du platine a lieu en 5, générant un courant $-|I_{R/Pt}|$, puis s'arrête en 6. Entre ces deux zones, le courant de double couche passe de :

$$|I_{dc}| = I_{H_2} - |I_{R/Pt}| + I_{cc} \rightarrow |I_{dc}| = I_{H_2} + I_{cc} \quad \text{Equation I. 27}$$

Cette évolution est cohérente avec la tension de cellule entre les zones 5 et 6.

Enfin, en zone 7, l'adsorption des protons génère un courant compté négativement.

$$|I_{dc}| = I_{H_2} + I_{cc} - |I_{SEA}| \quad \text{Equation I. 28}$$

Le courant de décharge de la double couche est inférieur à celui de la zone 6, la pente de la tension aussi.

Finalement, nous nous intéressons au courant donné par l'Equation I. 24. Pour cela, nous récupérons les courants pour la tension max, $I(V_{max})$, de chaque cellule, comme indiqué Figure I. 56.

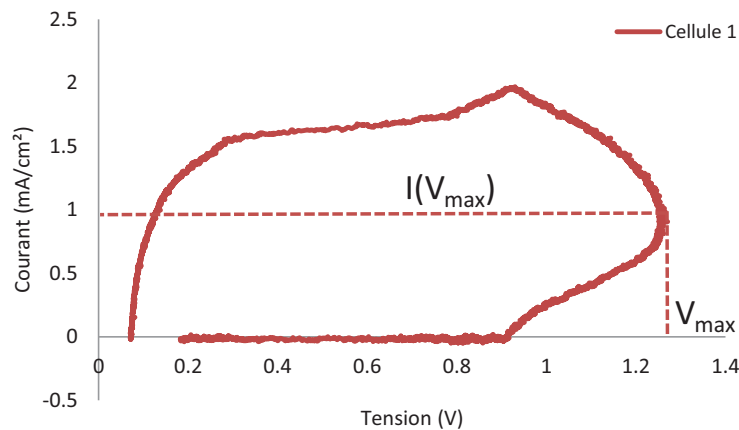


Figure I. 56 : Voltammogramme d'une GC à 0,5 mA/s (une cellule du stack S50_V2)

La forme du voltammogramme change avec la vitesse de balayage et en fonction de la fuite de la cellule comme illustré Figure I. 57. Pour certaines cellules très fuyardes, la tension n'augmente quasiment pas avec le courant, ce qui rend impossible l'extraction du courant $I(V_{max})$. Nous n'extrayons donc pas ces courants pour des cellules n'atteignant pas 0,4 V. Ce seuil peut être atteint ou non suivant la vitesse de balayage. Sur la Figure I. 57 b nous voyons que le courant $I(V_{max})$ ne peut être extrait pour une vitesse inférieure à 5 mA/s sur la cellule 13 qui est fortement fuyarde.

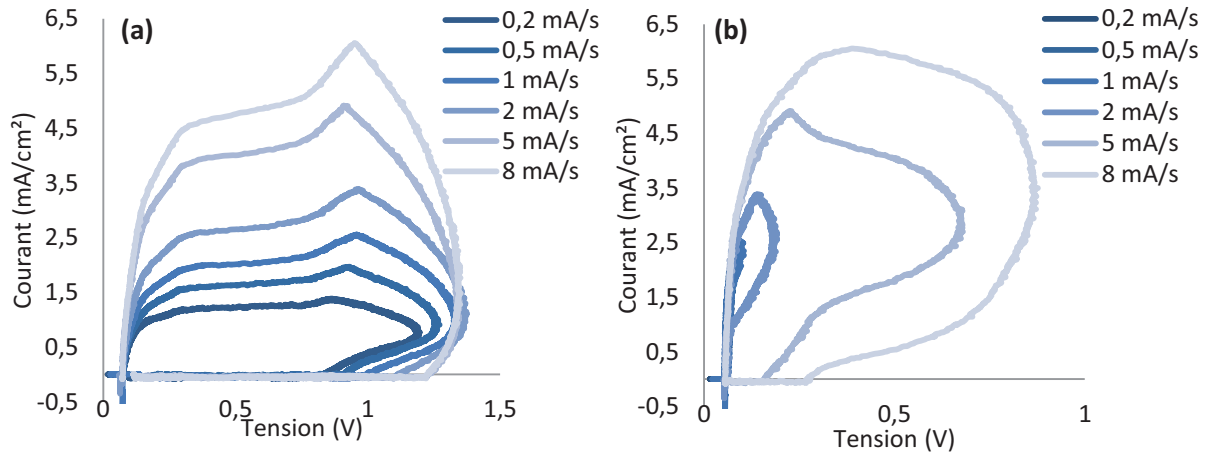


Figure I. 57 : Voltammogrammes obtenus pour deux cellules à différentes vitesses de balayage. a : cellule 1 (saine) ; b : cellule 13 (fuyarde) (stack S50_V2)

Les courants $I(V_{max})$ des 50 cellules sont évalués pour les 6 vitesses de balayage. Pour les comparer, nous les traçons en fonction du courant de crossover obtenu par VC. La droite $y=x$ sert de référence.

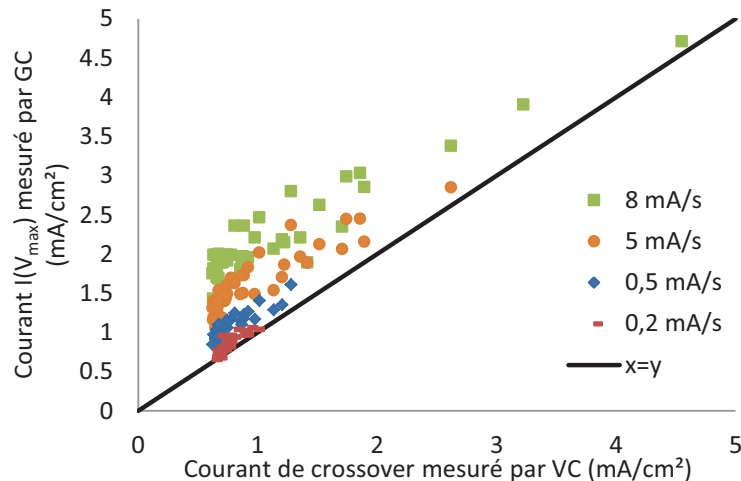


Figure I. 58 : Comparaisons des courants $I(V_{max})$ obtenus pour différentes vitesses de balayage (stack S50_V2)

Nous constatons à nouveau l'existence d'un offset croissant avec la vitesse de balayage. D'après l'Equation I. 24, cet offset vaut $I_{cc} + I_{O/Pt}$. La variation de cet offset aurait pu s'expliquer par la seule différence de courant I_{cc} entre les différentes mesures, mais nous mesurons les $I(V_{max})$ à un potentiel variant de moins de 20 mV : avec une résistance de court-circuit de 4000 ohm.cm² environ, la différence de courant I_{cc} n'est que de $5 \cdot 10^{-3}$ mA/cm², insuffisante pour expliquer l'offset. La seule explication est la dépendance du courant d'oxydation du platine à la vitesse de balayage.

Nous avons synthétisé les différentes erreurs ainsi que le nombre de cellules diagnostiquées dans le Tableau I. 6. Rappelons que l'erreur dépend de la vitesse de balayage mais le nombre de cellules diagnostiquées dépend lui du courant maximum imposé pendant l'essai.

Courant maximum imposé (mA)	190	260	340	450	650	800
Vitesse de balayage (mA/s)	0,2	0,5	1	2	5	8
Erreur quadratique moyenne	1,7	9,4	18	27	46	121
Nombre de cellules diagnostiquées	30	34	37	42	43	45

Tableau I. 6 : Erreur entre la mesure du courant de crossover par GC et par VC cellule par cellule pour différentes vitesses de balayage (stack S50_V2)

Le Tableau I. 6 nous montre qu'il est intéressant de garder un courant maximum élevé pour diagnostiquer un maximum de cellules, mais que cela se fait au détriment de la vitesse de balayage et donc de la précision du résultat. Pour essayer de faciliter ce compromis, nous voulons jouer sur le facteur de symétrie (FS) du signal imposé : à période et amplitude constantes, nous pouvons faire diminuer la vitesse de balayage du courant retour (décroissant) en utilisant un facteur de symétrie inférieur à 50% (Figure I. 59).

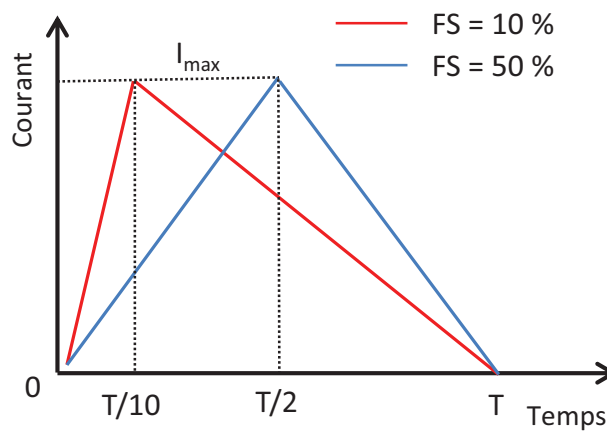


Figure I. 59 : Illustration du facteur de symétrie FS

Nous avons effectué une deuxième série d'essais avec les quatre dernières amplitudes et périodes du Tableau I. 5. Pour chacune de ces conditions, nous avons testé cinq facteurs de symétrie différents. Ces essais sont résumés dans le Tableau I. 7. Nous avons calculé les vitesses de balayage retour (sur le courant décroissant), l'erreur quadratique entre le courant $V(I_{\max})$ et le courant de crossover obtenu par VC ainsi que le nombre de cellules diagnostiquées (dont la tension a dépassé 0,4 V pendant l'essai).

Amplitude et période	Facteur de symétrie (%)	Vitesse de balayage cathodique (mA/s)	Erreur quadratique	Nombre de cellules diagnostiquées
$I_{\max} = 800 \text{ mA}$, Période = 200s	50	8,00	131,8	45
	40	6,67	81,1	45
	30	5,71	57,4	45
	20	5,00	54,8	45
	10	4,44	49,0	45
$I_{\max} = 650 \text{ mA}$, Période = 260s	50	5,00	85,5	43
	40	4,17	75,3	43
	30	3,57	63,5	43
	20	3,13	61,5	43
	10	2,78	52,9	43
$I_{\max} = 450 \text{ mA}$, Période = 450s	50	2,00	44,6	42
	40	1,67	36,6	42
	30	1,43	35,7	42
	20	1,25	34,1	42
	10	1,11	32,8	42
$I_{\max} = 340 \text{ mA}$, Période = 680s	50	1,00	19,2	38
	40	0,83	18,6	37
	30	0,71	14,6	37
	20	0,63	Non effectué	Non effectué
	10	0,56	4,9	37

Tableau I. 7 : Récapitulatif des essais avec variations du facteur de symétrie (stack S50_V2)

Nous constatons que la diminution du facteur de symétrie, qui impacte la vitesse de balayage retour, augmente la précision de la mesure. Par exemple, pour l'essai avec une amplitude de 340 mA et une période de 680 s, le facteur de symétrie de 10 % permet d'obtenir une erreur quadratique de 5% alors que le même essai avec un facteur de symétrie de 50 % cette erreur est de 19 %. De plus, nous conservons un nombre de cellules diagnostiquées de 37. Pour comparaison, l'essai avec une amplitude de 260 mA avec un facteur de symétrie de 50 % (balayage à 0,5 mA/s), la précision est de 9,4% et le nombre de cellules diagnostiquées de 34. La Figure I. 60 reprend ces données mais présentées différemment. Les erreurs quadratiques des différents essais sont tracées en fonction du facteur de symétrie. Cette courbe met en évidence une incidence plus forte du facteur de symétrie sur les essais avec une plus grande vitesse de balayage initiale (8 mA/s et 5 mA/s pour un facteur de symétrie de 50%).

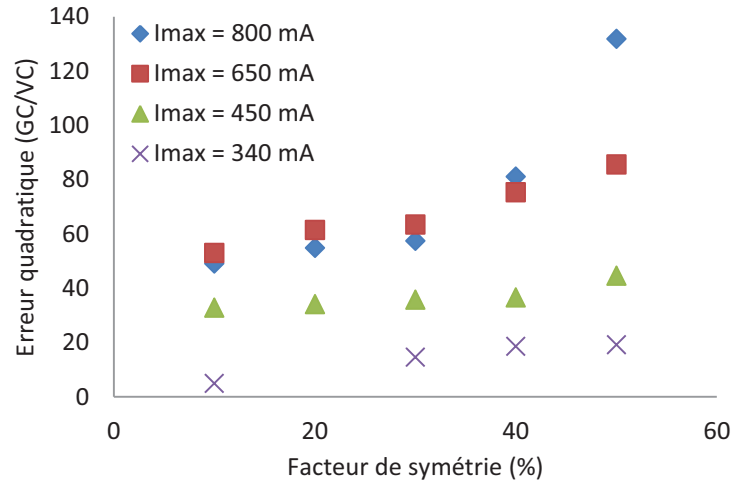


Figure 1. 60 : Erreur entre $I(V_{max})$ et $I_{crossover}$ pour les différents facteurs de symétrie (stack S50_V2)

Un facteur de symétrie semble bénéfique dans tous les cas. Il apporte un gain de précision sur la mesure sans pour autant diminuer le nombre de cellules diagnostiquée. Nous pourrions conserver un facteur de symétrie le plus faible possible pour des essais ultérieurs.

Finalement, cette méthode requiert de faire un compromis entre précision du résultat et plage de courant de crossover balayée. Comme nous l'avons remarqué, à faible vitesse de balayage nous ne pouvons pas avoir une grande amplitude en courant sous peine de voir certaines cellules dépasser les 1,5 V que nous avons fixés comme limite. Les cellules les plus fuyardes ne peuvent alors pas être diagnostiquées. Cependant, nous avons testé là un stack monté à la fois avec des AME saines et endommagées : cette grande hétérogénéité dans les valeurs de fuites internes ne se retrouve pas forcément dans un stack qui a vieilli « naturellement ». Dans ce cas, même si les cellules ont un niveau de fuite élevé, tant qu'elles ne sont pas trop disparates, la méthode de GC doit fonctionner à faible vitesse de balayage.

I.4.3.3. Résultats de la GC sur le stack 10 cellules (S10)

Nous avons appliqué la méthode de GC sur le stack 10 cellules (S10) précédemment testé en VC. Pour rappel, ce stack est particulièrement endommagé après 8000 h de vieillissement. Nous voulons donc vérifier que la GC permet d'identifier avec précision les hauts niveaux de fuites de ces cellules.

Nous avons effectué uniquement des essais pour deux facteurs de symétrie : 50% et 10%. Les paramètres du signal imposé sont donnés par le Tableau I. 8. Ce stack étant particulièrement endommagé, nous avons dû essayer plusieurs paramètres de signal pour obtenir les mesures de courant de crossover. Par ailleurs, les débits de gaz sont adaptés au nombre de cellules : $D_{H_2} = 2,5$ NI/min et $D_{N_2} = 1,5$ NI/min ; les autres conditions opératoires restant inchangées.

Courant maximum (mA)	Période (s)	Facteur de symétrie	Vitesse de balayage cathodique (mA/s)
1000	200	50	10
1000	200	10	5,55
1100	200	10	6,1
800	360	50	4,44

Tableau I. 8 : Paramètres du signal de GC imposé au stack S10

Nous représentons les résultats de la GC en traçant le courant $I(V_{max})$ en fonction du courant de crossover obtenu par la VC (Figure I. 61).

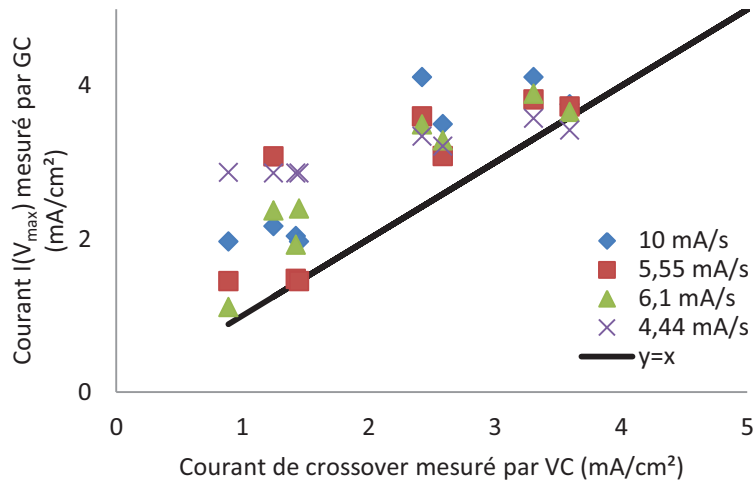


Figure I. 61 : Comparaisons des courants $I(V_{max})$ obtenus pour différentes vitesses de balayage pour le stack S10

Les courants mesurés par GC correspondent plutôt bien aux valeurs de références données par la VC, excepté pour quelques cellules aux plus faibles vitesses de balayages. Nous pouvons expliquer ce phénomène par le fait que la tension de ces cellules lors de la GC atteint un maximum (environ 1,53 V) : l'électrolyse de l'eau (présente grâce à l'humidification des gaz) débute alors, ce qui peut fausser la mesure. Ce pallier est atteint lorsque le courant maximum ou la période du signal sont trop importants.

Nous avons résumé ces résultats en termes d'erreurs et de nombre de cellules qui ont pu être diagnostiquées dans le Tableau I. 9.

Vitesse de balayage cathodique (mA/s)	Erreur quadratique moyenne (%)	Nombre de cellules diagnostiquées
10	88	8
5,55	70	8
6,1	56	8
4,44	149	8

Tableau I. 9 : Résultats de la GC sur le stack S10

Les erreurs quadratiques sont légèrement supérieures à celles obtenues pour le stack S50_V2, cette erreur étant « lissée » par le grand nombre de cellules du stack S50_V2. Nous arrivons tout de même à retrouver des valeurs de crossover de manière précise pour les cellules très fuyardes. Quel que soit l'essai, il subsiste deux cellules qui n'ont pas pu être diagnostiquées. Cela signifie que ces cellules ont des courants de fuite supérieurs au courant maximum imposé, soit 8,4 mA/cm², et donc que ces cellules sont très fuyardes. Cette limite ne pose pas de problème en termes de détection des fuites : nous ne passons pas à côté d'une fuite importante, mais le seul problème qui peut survenir est une fausse alerte si une fuite est surestimée. Cette méthode peut donc être utilisée pour la

surveillance des fuites internes d'un stack et permettre de déclencher une maintenance lorsque les fuites dépassent un certain seuil.

Nous avons vu que la GC est robuste pour un stack très endommagé, bien qu'elle perde en précision. Nous voulons maintenant la valider sur un stack sain.

I.4.3.4. Résultats de la GC sur le stack 25 cellules (S25)

Le troisième stack que nous testons est issu du démontage du stack S50_V1, et est constitué de 25 cellules saines. Nous appliquons quatre GC avec différentes vitesses de balayages (Tableau I. 10). Les conditions opératoires restent inchangées, hormis les débits de gaz ($D_{H_2} = 7,5$ NI/min et $D_{N_2} = 7,5$ NI/min identique au premier à cause d'une limitation de la régulation du banc).

Courant maximum (mA)	Période (s)	Facteur de symétrie	Vitesse de balayage cathodique (mA/s)
180	1800	50	0,2
180	1800	10	0,11
250	1000	50	0,5
250	1000	10	0,28

Tableau I. 10 : Paramètres du signal de GC imposé au stack S25

Les résultats sont toujours représentés de la même manière (Figure I. 62), à savoir $I(V_{max})$ en fonction du courant de crossover mesuré par VC.

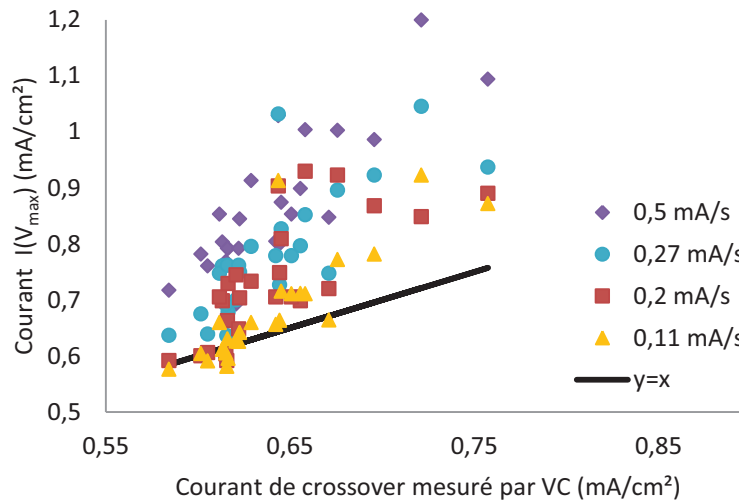


Figure I. 62 : Comparaisons des courants $I(V_{max})$ obtenus pour différentes vitesses de balayage pour le stack S25

Encore une fois, nous constatons une bonne correspondance entre les deux méthodes. L'erreur quadratique moyenne pour l'essai à plus faible vitesse de balayage (0,11 mA/s) est de 0,6 %, ce qui est bien meilleur que pour tous les autres essais sur les différents stacks. Nous avons reporté les résultats de mesures de courant de crossover par GC (à 0,11 mA/s) et VC en Figure I. 63.

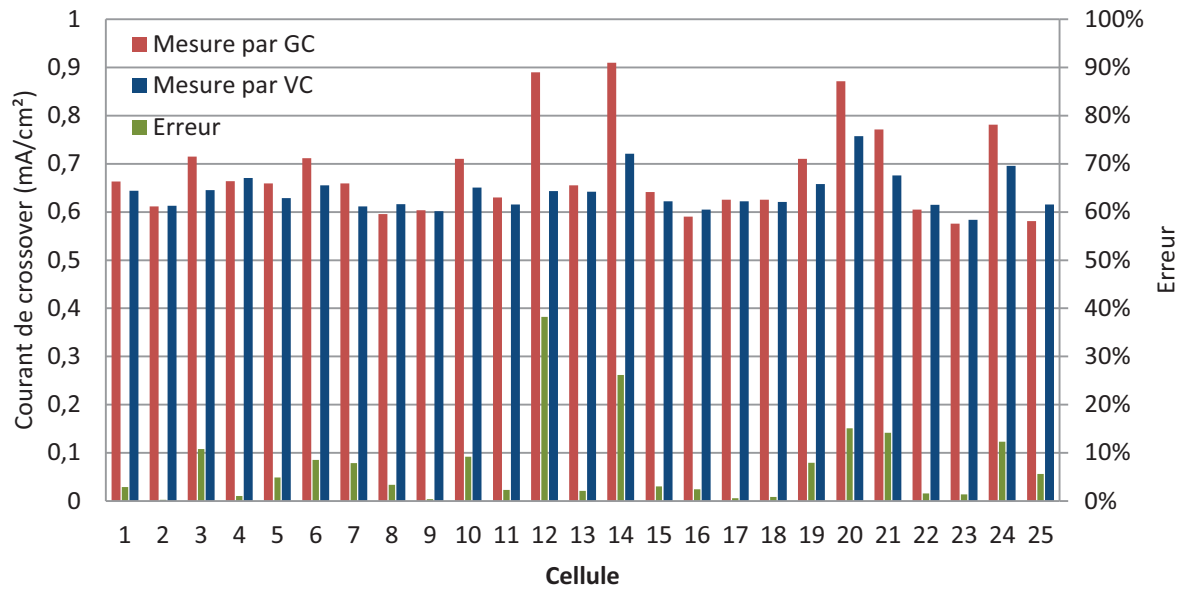


Figure I. 63 : Courants de crossover mesurés par GC (à 0,11 mA/s) et VC et erreurs associées, pour le stack S25

Nous constatons à nouveau une très bonne correspondance entre les deux méthodes avec des erreurs inférieures à 15% excepté pour deux cellules où la fuite est surestimée. Cette méthode de GC est donc fiable pour le diagnostic d'un stack sain comme pour un stack défaillant, et peut être envisagée comme outil de suivi des fuites internes d'un stack.

Nous obtenons des niveaux de précisions comparables à la méthode basée sur la VC sur stack en utilisant l'abaque, mais l'avantage majeur de la GC réside dans sa mise en œuvre : nous n'avons pas besoin de tracer l'abaque au préalable. **Cette méthode peut être utilisée directement sur n'importe quel stack.**

I.5. Conclusion de la partie I

Cette partie a abordé différentes méthodes de diagnostic des fuites internes. Le premier stack de 50 cellules endommagé lors d'essais réalisés en parallèle de cette thèse nous a mis devant le fait accompli : nous avons besoin d'une méthode de diagnostic des fuites internes fiable et rapide. Cette méthode doit permettre de détecter un niveau de fuite, sans lequel on ne peut pas avoir de critère d'arrêt, pour chacune des cellules du stack, ce qui permet de changer uniquement les AME défectueux.

Les premières méthodes testées, basées sur des différences de pression entre les compartiments, ne nous ont pas permis de diagnostiquer les cellules défectueuses, seulement d'avoir une vision globale de l'état du stack. Ensuite, les méthodes basées sur l'OCV nous ont permis de détecter ces cellules, bien que l'une d'entre elles ait été diagnostiquée fautive à tort. Le problème de ces méthodes vient de la difficulté à quantifier la fuite. Nous avons ensuite essayé les méthodes en H_2/N_2 , et notamment la voltammétrie cyclique. Appliquée cellule par cellule, la VC permet d'obtenir le courant de crossover ainsi que la surface active de chaque cellule. Cette mesure nous a servi de référence par la suite. Le seul problème vient du temps pour caractériser un stack complet. Ceci nous a donc conduits à effectuer une VC directement aux bornes du stack. Nous avons pu constater que cette méthode ne permet pas directement la mesure du courant de crossover, mais, par contre, la tension de chaque cellule pendant cette caractérisation est liée à son niveau de fuite. Nous avons construit un abaque donnant le courant de crossover en fonction de la tension de cellule. Ainsi, grâce à une seule VC sur stack, il est possible de diagnostiquer l'ensemble des cellules du stack. Cet abaque a dû être validé sur un deuxième stack comportant plus d'AME défectueux. Enfin, un troisième stack de 10 cellules a été testé : les résultats sont mitigés. Si les niveaux de fuite les plus importants sont bien évalués, nous obtenons une erreur significative pour des niveaux de fuites intermédiaires. Ce résultat décevant nous a conduits à chercher une nouvelle méthode, la galvanométrie. Cette fois, c'est le courant et non plus le potentiel qui est imposé à la pile. Lors d'une rampe de courant, nous ne pouvons pas accéder au courant de crossover. Nous avons donc essayé d'imposer un courant triangulaire, et cette fois nous obtenons une mesure précise du courant de crossover, sous réserve d'avoir une vitesse de balayage lente.

Toutes ces méthodes ont leurs avantages et inconvénients. Nos critères de choix principaux étaient la quantification de la fuite de chaque cellule et la rapidité de mise en œuvre. Mais nous pouvons aussi faire apparaître d'autres contraintes sur les méthodes de diagnostic des fuites. D'abord, l'équipement supplémentaire ne doit pas être excessif. Pour effectuer un diagnostic sur un système en activité, le mieux est de n'avoir besoin que des équipements déjà présents (mesures de tension, débits...). Ensuite, il faut que l'essai soit dans des conditions les plus proches possible du fonctionnement réel (type de gaz, température, pression...). Enfin, certaines méthodes présentent des limites, notamment si le stack est trop dégradé. Nous avons résumé tous ces avantages et inconvénients dans le Tableau I. 11. Ce tableau permet de comparer les différentes méthodes développées dans cette partie. Nous avons mis en exergue les points limitants de chacune d'elles pour différents critères.

Conclusion

Méthode		Détection des cellules fuyardes	Quantification des fuites	Temps	Equipement sup.	Différence avec le fonctionnement réel	Limites	Infos sup.
N ₂ /N ₂	Delta de pression	Non	Fuite globale	20 min		Delta de pression, gaz		Fuites externes
	Débit de fuite	Non	Fuite globale	Quelques min		Delta de pression, gaz		
H ₂ /N ₂	Potentiels au repos	Oui	Oui	Dès la fin d'inertage		Gaz : H ₂ /N ₂	Sous-estimation des fuites	
	VBL ou PSM / cellule	Oui	Oui	30 min / cellule	Autolab	Gaz : H ₂ /N ₂		R _{cc}
	VC / cellule	Oui	Oui	15 min / cellule	Autolab	Gaz : H ₂ /N ₂		SEA
	VC / stack + abaque	Oui	Oui	15 min	Abaque + Alim 50 V, 2A	Gaz : H ₂ /N ₂	Homogénéité des cellules	
	Chronopotentiométrie / stack	Oui	≈	Quelques minutes	Alim 50 V, 2A	Gaz : H ₂ /N ₂	Pas de valeur / cellules trop fuyardes	SEA
	GBL	Oui	Oui	30 min	Alim 50 V, 2A	Gaz : H ₂ /N ₂	Pas de valeur / cellules trop fuyardes	?
	GC	Oui	Oui	30 min	Alim 50 V, 2A	Gaz : H ₂ /N ₂	Pas de valeur / cellules trop fuyardes	?
H ₂ /O ₂	Vitesse d'inertage	Oui	Non	50 min		Phase d'inertage	Comparatif : nécessite un essai précédent	
	Signature SIE	Oui	Non	Quelques minutes	AFT	Aucune	A effectuer sur chaque cellule	

Tableau I. 11 : Récapitulatif des différentes méthodes de diagnostic des fuites internes

Tout d'abord, la quantification du niveau de fuite met de côté un certain nombre de méthodes que nous utilisons jusqu'à présent. Ces méthodes peuvent toutefois garder un intérêt lorsqu'elles sont faites « automatiquement » (inertage par exemple) pour avoir un premier niveau d'alerte. Ensuite, les méthodes en H₂/N₂ effectuées cellule par cellule (VC, VBL, PSM) sont les plus précises et apportent des informations complémentaires intéressantes (SEA, R_{cc}). Mais l'inconvénient majeur réside dans leur temps d'application dans le cas de stacks avec un grand nombre de cellules. Nous avons donc choisi de développer des méthodes pour diagnostiquer en une fois tout le stack (VC, GC). Celles-ci sont rapides à mettre en œuvre et permettent un diagnostic relativement précis du niveau de fuite de chaque cellule. Elles peuvent donc être implémentées sur un système industriel moyennant un minimum d'équipement supplémentaire (alimentation pilotable). Dans le cas de cellules fortement dégradées ou qui n'ont pas pu être diagnostiquées, un contrôle peut être effectué par une autre méthode (VC cellule par cellule par exemple). Enfin, un niveau de fuite maximum doit être défini, définissant ainsi un seuil au-dessus duquel la membrane doit être remplacée.

PARTIE II

*Méthodes de
diagnostic en gaz
actifs*

SOMMAIRE

INTRODUCTION DE LA PARTIE II.....	73
II.1. IDENTIFICATION PARAMETRIQUE D'UN MODELE A PARTIR DE SPECTROSCOPIES D'IMPEDANCE	74
II.1.1. De l'identification paramétrique d'un modèle.....	74
II.1.2. Modélisation de la PAC pour de l'identification à partir des SIE	80
II.1.3. De la difficulté d'obtenir un jeu unique de paramètres	90
II.1.4. Modèles sans a priori	99
II.1.5. Conclusion sur l'identification paramétrique à partir des SIE	133
II.2. EXTRACTION DU SPECTRE DE CONSTANTES DE TEMPS PAR DES ECHELONS DE COURANT	135
II.2.1. Etude théorique	135
II.2.2. Comparaison avec la spectroscopie.....	141
II.2.3. Mise en œuvre expérimentale.....	146
II.2.4. Application : exploitation des données de la campagne de vieillissement.....	151
II.2.5. Application à la détection de l'engorgement d'une pile	155
II.2.6. Conclusion sur la méthode de déconvolution des échelons.....	159

Introduction de la partie II.

Les méthodes de diagnostic en gaz actifs sont effectuées pendant le fonctionnement de la pile, c'est-à-dire lorsque celle-ci est alimentée en H_2/O_2 (ou H_2/air).

Dans cette partie, nous présenterons différents outils permettant de contribuer au suivi de l'état de santé des PAC en gaz actifs. Le principe de ces méthodes repose, comme pour la partie précédente, sur l'exploitation de mesures à partir desquelles, en utilisant les outils proposés, nous extrairons des indicateurs permettant de mettre en évidence des dérives dans l'intégrité des PAC.

Les méthodes que nous allons développer doivent permettre de séparer les différents phénomènes physico-chimiques intervenant dans le fonctionnement de la PAC. Pour cela, nous allons utiliser des signaux dynamiques pour exploiter le fait que ces phénomènes ont des constantes de temps différentes. Plusieurs types de signaux dynamiques existent, tel un échelon de courant, un balayage de forte amplitude ou de faible amplitude comme dans le cas de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Lors d'une caractérisation, nous devons prendre en compte le fait que les paramètres étudiés dépendent souvent du courant (ou point de fonctionnement de la PAC). Pour avoir une image la plus juste possible des différents phénomènes en jeu, il convient donc d'effectuer cette caractérisation autour d'un point de fonctionnement, en utilisant des signaux de petites amplitudes. Dans cette partie, nous exploiterons deux types de signaux de petites amplitudes :

- Des mesures issues de la SIE, mais associées à une méthode originale de recherche de modèle par identification
- Des mesures issues de l'application d'échelons de courant sur une PAC associées à une méthode d'extraction de spectres de constantes de temps.

De nombreuses autres techniques de diagnostic en gaz actifs existent, comme les techniques par imageries (par rayon X, neutroniques ou résonance magnétique), les techniques par cartographie de courant (cellules segmentées, carte S^{++}) ou encore des techniques nécessitant de nombreux capteur (pressions, débits...); ces méthodes sont répertoriées dans le livre de F. Barbir **[BAR-12]**. Nous invitons le lecteur à s'y référer pour plus de détails. Mais ces méthodes demandent souvent un appareillage spécifique assez lourd, ou alors elles sont invasives, comme l'utilisation d'une carte S^{++} .

Comme dans la première partie de ces travaux, nous nous intéresserons uniquement à des méthodes qu'il est envisageable d'implanter sur un système industriel, et nécessitant un minimum d'appareillage supplémentaire. Les échelons de courant et la SIE peuvent être effectués avec une alimentation pilotable, et seuls le courant et la tension doivent être enregistrés. Par contre, l'inconvénient de ces techniques est qu'elles ne permettent qu'une approche « vue des bornes » ; contrairement à des méthodes d'imagerie ou de cartographie de courant, elles ne permettent pas d'accéder directement à des informations locales sur l'état de la pile, comme par exemple les inhomogénéités de courant inhérentes aux PAC.

Enfin, nous verrons que les deux approches choisies, à savoir les échelons de courant et la SIE, se rejoignent au final à travers les informations que l'on peut en extraire.

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

Dans ce chapitre, nous aborderons une technique de diagnostic largement utilisée pour le diagnostic des composants électrochimiques : la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE). Si son utilisation est relativement bien maîtrisée, nous sommes toujours confrontés à des difficultés lors de l'exploitation et de l'interprétation de ces données. L'utilisation du Nyquist peut se faire très simplement par « lecture » graphique pour obtenir les résistances basse et haute fréquence ainsi que la fréquence au sommet (cf. Figure II.6). Plus généralement, l'exploitation d'une SIE fait appel à un modèle que l'on superpose aux mesures expérimentales et dont on détermine les paramètres.

La SIE est une caractérisation relativement longue (plusieurs minutes), ce qui nécessite de stabiliser la pile à un courant fixe. Si cette méthode est généralement utilisée pour effectuer des caractérisations périodiques en vue du suivi de vieillissement, elle peut aussi être utilisée pour un suivi « Online » (lorsque la pile est en fonctionnement et alimente une charge) de la PAC. Par exemple, Keller et al. [KEL-14] font une spectroscopie à deux fréquences uniquement. Cela leur permet d'effectuer leur SIE lors du fonctionnement puisque celle-ci est réduite à 12s. Ils peuvent ainsi diagnostiquer une sur-stœchiométrie grâce à l'évolution de la résistance haute fréquence, ou bien un défaut de pompe de recirculation grâce à la résistance basse fréquence qui traduit une mauvaise circulation des gaz et un appauvrissement en combustible.

Ce chapitre s'articulera comme suit. Tout d'abord, nous introduirons les principes de l'identification paramétrique d'un modèle, notamment pour des données provenant d'une SIE. Ensuite, nous aborderons la problématique du choix d'un modèle de la PAC dans le cadre de la formulation d'un problème d'identification. En nous basant sur des modèles type impédance, associés à une représentation de type circuits électriques équivalents, nous montrons les difficultés liées aux capacités des méthodes d'identification à générer des paramètres fiables et reproductibles. La complexité du modèle, ainsi que son adéquation avec la réalité des phénomènes physiques modélisée, conduit à des problèmes de dispersion liés à la non-unicité des solutions rendant difficile l'exploitation des valeurs des paramètres pour un suivi paramétrique sur le long terme. Pour résoudre ce problème, nous proposons une approche différente de la modélisation de la PAC : l'utilisation d'un modèle à géométrie variable issue d'un réseau de Foster, sans a priori donc sur la complexité du modèle.

II.1.1. De l'identification paramétrique d'un modèle

II.1.1.1. Principe des méthodes d'identification

Le principe d'une méthode d'identification est la recherche itérative d'un jeu de paramètres θ permettant de minimiser un critère d'écart entre un modèle et des observations expérimentales, comme illustré en Figure II. 1. Le principe est d'appliquer à un système et à un modèle un même ensemble d'excitations u_k . Les sorties \hat{y}_k du modèle et les sorties y_k du système sont alors comparées et le jeu de paramètres θ est ajusté pour réduire l'écart mesure-modèle sur l'ensemble de N observations résultant de l'excitation appliquée.

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

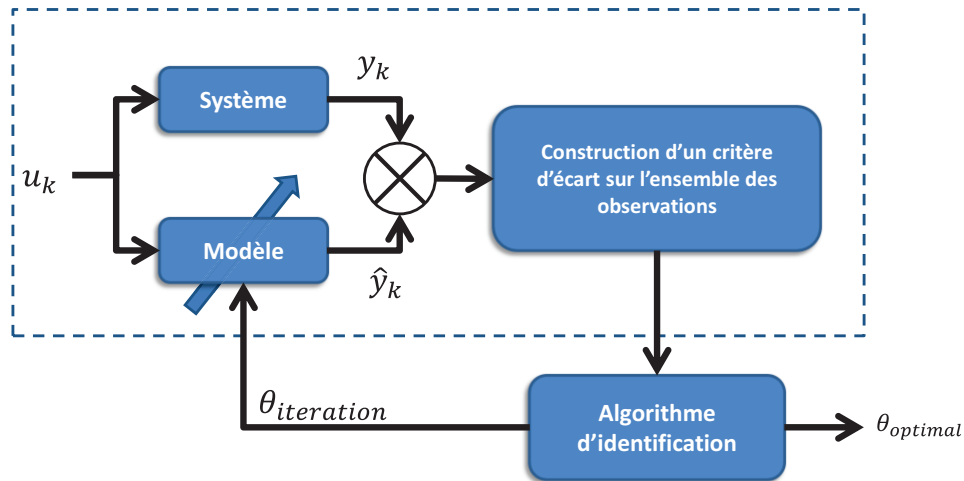


Figure II. 1 : Principe d'une méthode d'identification

La formulation d'un problème d'identification se ramène à la formulation d'un problème d'optimisation monocritère multidimensionnelle dont la fonction objectif est constituée par un critère d'erreur quadratique F_θ défini par la somme des erreurs modèle-mesure élevées au carré. Le jeu θ de M paramètres peut être soumis à des contraintes de domaines. Au final, le problème à résoudre s'exprime par l'Equation II. 1.

$$\min[F_\theta] = \min \left[\sum_{k=1}^N (\hat{y}_k(\theta) - y_k)^2 \right] \quad \text{Equation II. 1}$$

où $\theta = [\theta_1 \quad \dots \quad \theta_M]$ avec M le nombre de paramètres du modèle
 et $\theta_{i_min} \leq \theta_i \leq \theta_{i_max}$ avec $i \in [1..M]$

Les méthodes d'optimisations monocritères multidimensionnelles peuvent être classées en cinq catégories principales :

- les méthodes statistiques et les plans d'expérience sont habituellement employés quand le nombre d'évaluations de la fonction objectif est très restreint. Ces méthodes sont en effet capables de fournir une estimation de l'optimum à partir d'un nombre d'essais très réduit. Elles restent toutefois limitées et ne permettent pas de converger précisément vers l'optimum.
- les méthodes de subdivision d'intervalles consistent à se rapprocher de l'optimum par réductions successives de l'intervalle de recherche complet. Elles sont assez coûteuses lorsque le nombre de paramètres est important.
- Les heuristiques géométriques explorent l'espace par essais successifs en recherchant les directions les plus favorables. Toutes ces techniques sont locales, mais beaucoup plus robustes que les méthodes analytiques classiques, en particulier si la fonction objectif est discontinue ou bruitée. Elles deviennent par contre prohibitives lorsque le nombre de paramètres est élevé. Parmi les heuristiques les plus couramment employées, nous trouvons

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

les méthodes de Hooke and Jeeves, du simplexe de Nelder et Mead, de Rosenbrock et de Powell.

- les heuristiques stochastiques explorent des points de l'espace suivant des processus aléatoires qui permettent de progresser avec une probabilité suffisante vers l'optimum global. Citons par exemple les méthodes de Monte-Carlo, du recuit simulé, ou les algorithmes évolutionnaires.
- les méthodes analytiques se basent sur la connaissance d'une direction de recherche donnée par le gradient (voire le hessien) de la fonction objectif par rapport aux paramètres. Elles sont rapides mais applicables uniquement aux fonctions différentiables. Parmi ces méthodes, nous pouvons citer les méthodes du gradient, de Fletcher-Reeves et de type Newton (Gauss-Newton, Quasi-Newton).

C'est cette dernière catégorie de méthodes que nous utiliserons dans notre travail pour l'intéressant compromis rapidité-précision qu'elles offrent. Ces méthodes possèdent cependant l'inconvénient de n'être que des méthodes locales et ne garantissent de ce fait pas l'obtention du minimum global de la fonction objectif. Comme le montre la Figure II.2, le choix du point de départ (1 ou 2) de l'algorithme va conditionner le type (local ou global) du minimum obtenu.

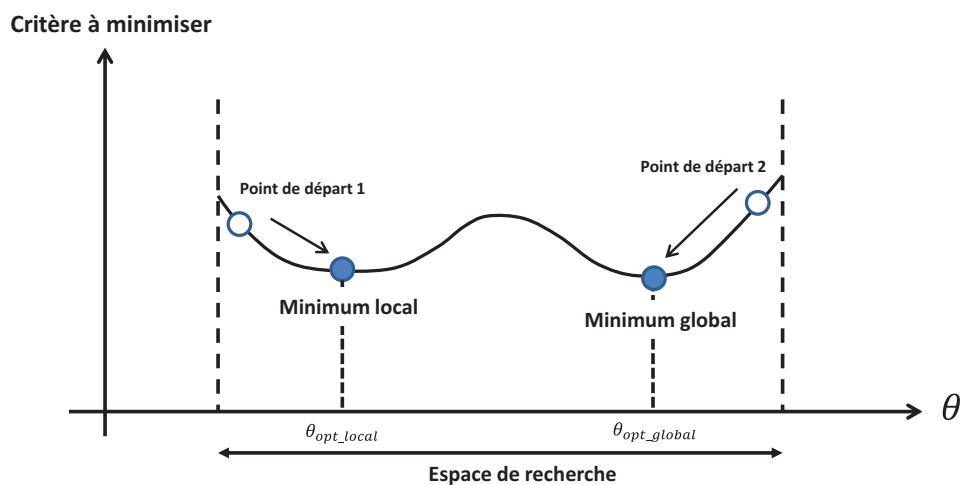


Figure II.2 : Schéma de principe d'optimisation d'un critère

La qualité du jeu de paramètres obtenu lors d'une démarche d'identification doit donc être évaluée selon différents critères. Le premier critère est bien évidemment lié à la capacité du modèle à reproduire le plus fidèlement possible les données expérimentales fournies (critère d'erreur faible). Le second critère réside dans la reproductibilité du jeu de paramètres obtenu. En effet, nous pouvons observer sur la Figure II.2 que selon le point de départ (1 ou 2), le jeu de paramètres θ obtenu peut être très différent alors que les valeurs des minima locaux et globaux sont très proches. On peut parler dans ce cas de problèmes non-bijectifs dans la mesure où différentes configurations paramétriques peuvent conduire à un même point d'arrivée dans l'espace des critères. La qualité de l'identification peut donc être similaire mais les jeux de paramètres obtenus très différents. Il y a donc nécessité soit de travailler avec une fonction objectif ayant peu de minima locaux, soit de s'assurer statistiquement de la reproductibilité des résultats pour différents points de départ. Cet

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

aspect revêt une importance particulière dans le contexte de notre travail où l'objectif est de réaliser un suivi des paramètres des modèles de la pile dans le temps.

Deux aspects sont donc primordiaux pour s'assurer de la qualité des résultats obtenus. Le premier aspect est lié au choix du modèle à identifier, qui va conditionner la forme de la fonction objectif, donc la présence de minima locaux. Le second aspect concerne le type d'excitation appliqué au système, donc à la nature des mesures expérimentales générées. De manière générale, l'excitation doit être suffisamment « riche » pour solliciter l'ensemble des phénomènes que l'on souhaite identifier. Nous reviendrons plus tard sur ce point (cf.II.1.3.1).

Nous utiliserons dans la suite de ce travail des fonctions d'optimisation déjà programmées offertes par le logiciel Matlab. La fonction « lsqnonlin » permet de résoudre des problèmes d'optimisation par l'algorithme itératif appelé « trust reflective region ». Cet algorithme utilise le calcul du gradient et du hessien de la fonction objectif pour faire évoluer le jeu de paramètres θ vers une valeur optimale tout en gérant les contraintes de domaines (bornes minimales et maximales du vecteur de paramètres θ).

II.1.1.2. Identification avec des données de spectroscopie d'impédance

II.1.1.2.1. Mesures par spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est une mesure classiquement utilisée en électrochimie. Elle vise à déterminer l'impédance d'un matériau ou d'un système en réponse à une excitation électrique. Cette excitation peut être réalisée sur le courant, nous parlerons alors de mode galvanostatique, ou sur la tension ce qui correspond au mode potentiostatique. Dans le cadre d'une caractérisation de pile à combustible, il est préférable et plus commun de piloter le courant. Le processus de la spectroscopie d'impédance peut être résumé par la Figure II.3.

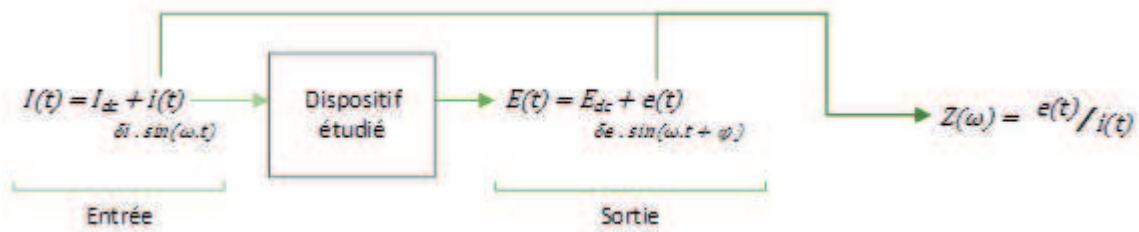


Figure II.3 : Processus de mise en œuvre de la spectroscopie d'impédance

La détermination de l'impédance électrique du système est réalisée en trois étapes:

- Superposition d'une composante sinusoïdale de faible amplitude (perturbation petit signal δI) au courant continu (respectivement à la tension) imposé à la pile pour toute une gamme de fréquences ($\omega_n = 2 \cdot \pi \cdot f_n$ la pulsation de l'excitation associée à la $n^{\text{ème}}$ fréquence). La composante continue du courant correspond à un point de fonctionnement sur la courbe de polarisation $V = f(I)$ de la pile.

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

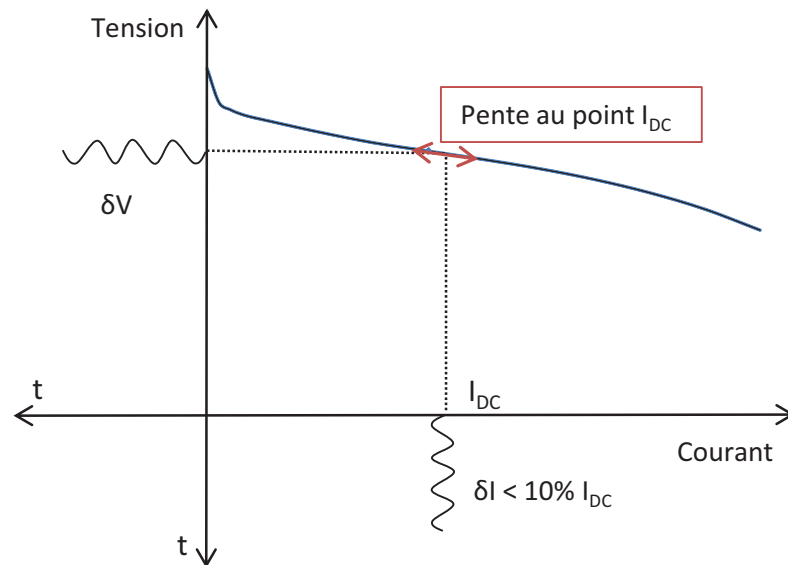


Figure II.4 : Illustration de la spectroscopie d'impédance autour d'un point de fonctionnement de la courbe de polarisation, ainsi que de la pente de la courbe de polarisation autour de ce même point

- Mesure de l'amplitude et du déphasage de la composante sinusoïdale de la réponse en tension (δV) de la pile.
- Calcul de l'impédance complexe $\bar{Z}(\omega)$ (respectivement l'admittance) de la pile à combustible sur la gamme de fréquences étudiée. Cette impédance est définie comme le rapport de la tension sur le courant dans le domaine fréquentiel, les termes continus V_{DC} et I_{DC} sont éliminés.

En pratique, le montage permettant les mesures de spectroscopie d'impédance se compose d'une charge active pilotable pour imposer le courant à la pile et d'un analyseur de fonctions de transfert. L'agencement du matériel de mesure est présenté en Figure II.5.

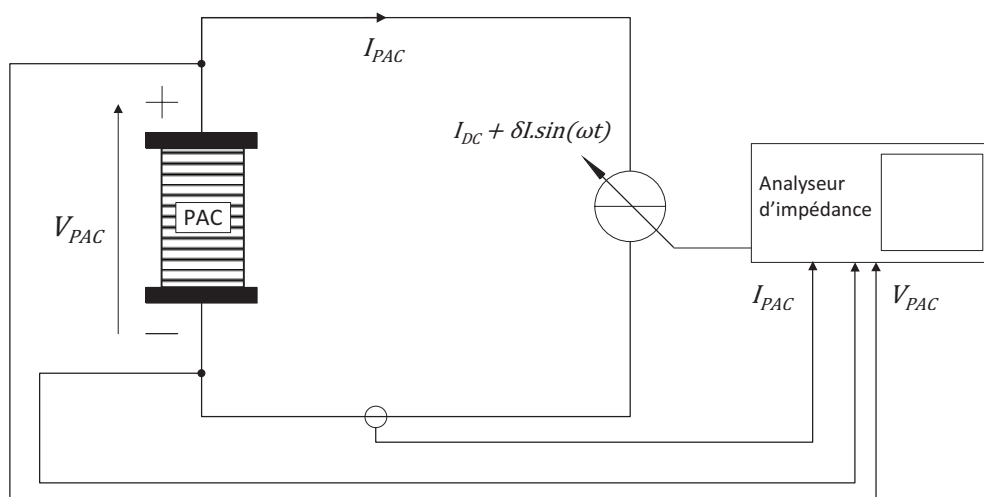


Figure II.5 : Schéma du montage pour mesure de spectroscopie d'impédance (mode galvanostatique)

II.1.1.2.2. Représentation des mesures par diagramme de Nyquist

À la suite des mesures, les informations peuvent être tracées dans le plan complexe, l'axe des abscisses donnant la partie réelle de l'impédance et l'axe des ordonnées la partie imaginaire. Ce mode de représentation est appelé diagramme de Nyquist. Chaque point du diagramme de Nyquist correspond à l'impédance totale mesurée pour une fréquence d'excitation donnée lors de la spectroscopie d'impédance. Le diagramme de Nyquist est plutôt utilisé par les électrochimistes car il facilite la lecture de phénomènes aux dynamiques différentes (arcs de cercles de diamètres différents).

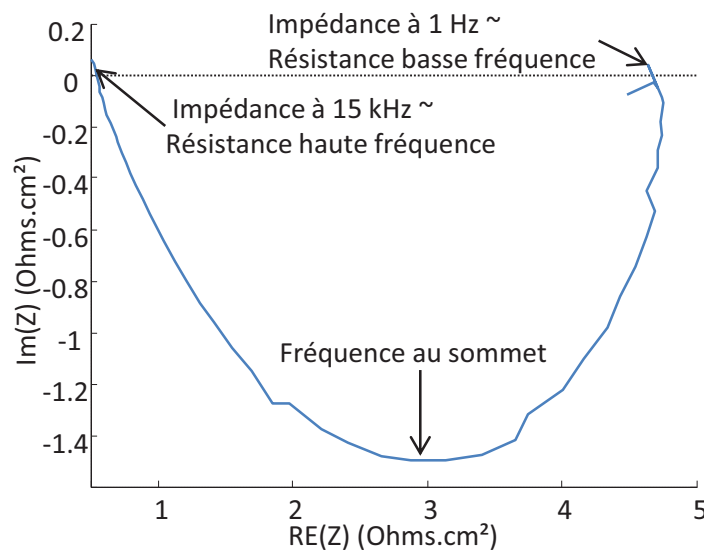


Figure II.6 : Exemple de représentation de Nyquist pour une spectroscopie d'impédance d'une PAC

Les diagrammes de Nyquist peuvent fournir directement des informations utiles pour l'analyse des piles à combustible. Ainsi, nous extrayons généralement la valeur de la partie réelle de l'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses aux basses fréquences (qui correspond à la résistance attribuée à la membrane des modèles présentés ultérieurement), la fréquence au sommet de l'arc (image de la fréquence de coupure) ainsi que la largeur du cercle entre les deux intersections de la courbe avec l'axe des abscisses (qui correspond à la somme des résistances électriques des modèles).

II.1.1.2.3. Présentation du critère d'optimisation

Comme nous venons de l'évoquer, les données que nous allons exploiter pour de l'identification paramétrique sont constituées de mesures de spectroscopie d'impédance. La fonction critère de l'optimisation, dont il faut minimiser la somme des carrés se définit en utilisant à la fois les valeurs des parties réelle et imaginaire de cette mesure. Ainsi, pour un point i de courant de polarisation donné, le critère à minimiser s'exprime par l'Equation II. 2.

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

$$\varepsilon_i(\mathbf{x}) = \begin{bmatrix} \left((Re(Z_{\text{modèle},1}(\mathbf{x})) - (Re(Z_{\text{mesure},1}))) / \max(Re(Z_{\text{mesure}})) \right) \\ \vdots \\ \left((Re(Z_{\text{modèle},p}(\mathbf{x})) - (Re(Z_{\text{mesure},p}))) / \max(Re(Z_{\text{mesure}})) \right) \\ \left((Im(Z_{\text{modèle},1}(\mathbf{x})) - (Im(Z_{\text{mesure},1}))) / \max(Im(Z_{\text{mesure}})) \right) \\ \vdots \\ \left((Im(Z_{\text{modèle},p}(\mathbf{x})) - (Im(Z_{\text{mesure},p}))) / \max(Im(Z_{\text{mesure}})) \right) \end{bmatrix} \quad \text{Equation II. 2}$$

Avec :

- $Re(Z_{\text{modèle},1}(\mathbf{x}))$, la partie réelle de l'impédance issue du modèle pour le premier point de mesure (p points de mesure, pour p fréquences d'excitation différentes).
- $Re(Z_{\text{mesure},1})$, la partie réelle de l'impédance mesurée sur la pile pour le premier point de mesure (p points de mesure).
- $\max(Re(Z_{\text{mesure}}))$, la valeur maximale de la partie réelle de l'impédance réelle mesurée parmi tous les points de mesure.
- La seconde moitié de la matrice d'erreur reprend un schéma opérationnel identique à la première, mais les calculs sont réalisés uniquement sur les parties imaginaires des impédances simulées ou réelles.
- $i = [1, 2, \dots, n]$, l'indice du courant auquel a été réalisée la mesure d'impédance réelle (pile en fonctionnement).

Le critère d'optimisation correspond à l'erreur relative dissociant les parties réelle et imaginaire des impédances (réelle ou simulée) pour différentes mesures (variation de la fréquence d'excitation entre les différentes mesures). Le but est donc de trouver les valeurs du vecteur $\mathbf{x} = [x_1, x_2, \dots, x_k]$ qui minimisent l'erreur, au sens des moindres carrés, entre l'impédance réelle mesurée et celle du modèle, pour chaque courant auquel a été réalisée une mesure d'impédance et pour toutes les fréquences d'excitation contenues dans cette mesure.

II.1.2. Modélisation de la PAC pour de l'identification à partir des SIE

Différents types de modélisation de la PAC existent. Ils peuvent être « vus des bornes » ou macroscopiques, multi-physiques ou de type boîte noire. Nous les classerons en trois grandes catégories.

Les modèles analytiques ou multi-physiques sont basés sur la connaissance du système étudié. Ils font appel aux équations des différents domaines que l'on souhaite modéliser : chimie, électricité, mécanique des fluides, thermique... Ils peuvent décrire plusieurs dimensions spatiales, la complexité des équations augmentant avec celles-ci. Ces modèles sont appropriés dès lors que l'on souhaite caractériser finement la PAC, notamment lors du dimensionnement, du choix des matériaux ou des solutions techniques. Par exemple, un modèle très complet de la PAC a été développé par Setzler et Fuller [SET-15] et permet de « coller » à des caractérisations aussi variées que la SIE, la courbe de polarisation ou encore à une partie d'une voltammétrie cyclique. Par contre ces types de modèles

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

sont plus difficilement utilisables pour du diagnostic « online » à cause de leur complexité et du temps de calcul nécessaire pour les manipuler.

A côté de cela, il existe des modèles de type boîte noire. Ils ne sont pas basés sur des lois physiques, mais visent à « coller » aux mesures expérimentales. L'avantage essentiel vient du moindre temps de calcul pour en obtenir les paramètres, ce qui les rend facilement utilisables pour du diagnostic « online ». Par contre, ils ne rendent pas compte d'une réalité physique et sont donc inadaptés pour effectuer du dimensionnement ou de la conception de PAC.

Enfin, il est possible de mélanger ces deux approches pour obtenir un modèle semi-analytique ou semi-empirique. Dans ces modèles, un minimum de réalité physique est conservé dans l'expression des paramètres. Il s'agit soit de partir d'un modèle analytique et d'en simplifier les équations et/ou la forme, soit de partir d'un modèle boîte noire et d'associer des phénomènes physiques à certains paramètres.

Nous nous intéresserons ici aux modèles d'impédance « vus des bornes », modélisant les phénomènes incontournables de la PAC (nous les classons dans la dernière des catégories précédentes). La représentation la plus utilisée de ces modèles est sous forme de circuits électriques équivalents. Cette modélisation se fait généralement en utilisant des couples de résistances et condensateurs en parallèle. De manière classique, trois phénomènes physiques sont modélisés : la résistance ohmique (électrique et ionique), le phénomène de transfert de charge lié à la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène et le phénomène de diffusion de l'oxygène (transport de matière).

II.1.2.1. Phénomènes physico-chimiques modélisés

Cette partie sur les phénomènes physico-chimiques majeurs de la PAC a déjà été largement étudiée et décrite dans la littérature, et fait l'objet de plusieurs thèses ([FON-05], [RAL-11]). Nous développerons donc ces différents phénomènes de manière succincte.

II.1.2.1.1. Potentiel théorique

Le potentiel théorique ou la force électromotrice de la pile, représente la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique à travers la réaction : $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$

Il s'obtient grâce à la loi de Nernst selon l'Equation II. 3.

$$E_{th} = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln(p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}) \quad \text{Equation II. 3}$$

Avec ΔG : enthalpie libre de réaction
 n : nombre d'électrons échangés (2)
 F : constante de Faraday (96485 C/mol)
 R : constante des gaz parfaits (8.314 J.K⁻¹.mol⁻¹)
 T : température en Kelvin
 p_{H_2} : pression d' H₂ en bar
 p_{O_2} : pression d'O₂ en bar.

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

II.1.2.1.2. Résistance électrique

La résistance de la membrane aux ions H^+ étant prédominante sur la résistance électrique des électrodes, nous négligerons cette dernière. La conductivité de la membrane est fortement dépendante de l'état d'hydratation, et donc du courant et des débits de gaz.

$$R_{mem} = \frac{\delta_{mem}}{S \cdot \sigma_{mem}} \quad \text{Equation II. 4}$$

Avec δ_{mem} : Epaisseur de la membrane (quelques dizaines de μm)
 σ_{mem} : Conductivité de la membrane (environ 0.1 S/m pour une membrane hydratée)
S : Surface active de la cellule (quelques dizaines de cm^2).

II.1.2.1.3. Transfert de charge

Les phénomènes d'activation électrochimique ou transfert de charge dus à la cinétique des réactions d'oxydoréduction engendrent des pertes, régies par les lois de Butler-Volmer. Ces lois existent à l'anode et à la cathode, mais pour simplification, nous les regrouperons sous la forme d'une seule équation, avec des coefficients globaux (Equation II. 5).

$$I = I_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha n F \eta_{act}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F \eta_{act}}{RT}\right) \right) \quad \text{Equation II. 5}$$

Avec : I_0 : Courant d'activation global
 η_{act} : Surtension d'activation totale
 α : Coefficient de transfert global.

Lorsque la pile débite un courant (I devient très grand devant I_0), nous pouvons simplifier cette équation. Dans l'expression de I , le terme en exponentielle négative peut être négligé. Nous pouvons donc réécrire cette équation sous la forme de Tafel (Equation II. 6).

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad \text{Equation II. 6}$$

Cette surtension d'activation peut être linéarisée autour d'un point de fonctionnement ; elle est dérivée par rapport au courant pour obtenir la résistance d'activation de l'Equation II. 7. Cette résistance sera utilisée dans le cas d'un modèle dit « petit signal ».

$$R_{act} = \frac{RT}{\alpha n F I} \quad \text{Equation II. 7}$$

Par ailleurs, ce processus de transfert de charges est couplé à un mécanisme interfacial : les électrons s'accumulent du côté de l'électrode et les protons du côté de la membrane. C'est le

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

phénomène de double couche électrochimique, ou couche de Helmholtz. Un effet capacitif apparaît donc à chaque interface électrode/membrane. Cet effet sera globalement modélisé par un condensateur en parallèle du phénomène d'activation.

Dans certains travaux, le condensateur est remplacé par un élément à phase constante (CPE, Constant Phase Element), dont l'impédance peut s'écrire $Z_{CPE}=1/(T_{CPE}(j\omega)^n)$. En effet, le condensateur ne permet pas de reproduire un comportement présent sur certains diagrammes de Nyquist, à savoir une pente à 45° lorsque l'on se dirige vers les hautes fréquences. Cette pente peut être obtenue en fixant $n = 0,5$ dans l'impédance Z_{CPE} , ou encore en utilisant une puissance non entière dans le calcul de l'impédance (cf. Equation II. 15).

II.1.2.1.4. Diffusion des gaz

Les gaz issus des canaux d'amenée de gaz doivent traverser les couches de diffusion des électrodes avant d'atteindre la zone d'activation. Celles-ci sont constituées d'un matériau poreux, facilitant l'homogénéité de la diffusion, mais contenant potentiellement de l'eau sous forme liquide. Le passage des gaz est alors entravé, ce qui génère des pertes par diffusion. Grâce à la loi de Fick, nous pouvons remonter à une surtension de diffusion (Equation II. 8). Le développement de ces équations est donné dans la thèse de Guillaume FONTES [FON-05].

$$\eta_{diff} = \frac{-RT}{\beta nF} \ln \left(1 - \frac{I}{I_{lim}} \right) \quad \text{Equation II. 8}$$

I_{lim} , le courant limite de diffusion, traduit la valeur maximale du flux d'électrons qui peuvent diffuser à travers l'électrode (Equation II. 9). β est un coefficient déterminé expérimentalement.

$$I_{lim} = \frac{nFS D_{eff} C_{eq}}{\delta_{gdI}} \quad \text{Equation II. 9}$$

Avec :

- D_{eff} : Coefficient de diffusion effectif dans la couche de diffusion, prenant en compte la porosité de celle-ci
- δ_{gdI} : Épaisseur de la couche de diffusion
- C_{eq} : Concentration en gaz au niveau des canaux (O_2 à la cathode, H_2 à l'anode)
- S : Surface de la cellule.

De même que précédemment, la surtension de diffusion peut être dérivée pour obtenir la résistance de diffusion (modèle « petit signal »).

$$R_{diff} = \frac{RT}{\beta nF} \left(\frac{1}{I_{lim} - I} \right) \quad \text{Equation II. 10}$$

Enfin, la constante de temps associée aux phénomènes de diffusion s'exprime par l'Equation II. 11.

$$\tau_{diff} = \frac{\delta^2}{D_{eff}} \quad \text{Equation II. 11}$$

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

Lorsque nous voulons modéliser ces pertes par diffusion de manière dynamique, il est nécessaire de faire apparaître une impédance complexe, l'impédance de Warburg, Z_w . Elle est donnée par l'Equation II. 12, dont les calculs sont développés dans [FON-05].

$$Z_w = \frac{R_{diff} \cdot \tanh((j\tau_{diff}\omega)^{0,5})}{(j\tau_{diff}\omega)^{0,5}} \quad \text{Equation II. 12}$$

Cette impédance est très souvent utilisée dans la littérature pour modéliser le comportement dynamique des phénomènes diffusifs d'une PAC. Mais sa complexité peut entraîner des instabilités numériques, comme mentionné dans [SAI-07]. Nous allons voir qu'il est possible de la simplifier.

II.1.2.1.5. Simplification de l'impédance de diffusion

La simplification de l'impédance de Warburg peut se faire de différentes manières.

Une première simplification vient des travaux de [IFT-06]. Deux approximations de la tangente hyperbolique sont faites, l'une au voisinage de zéro (donc pour les basses fréquences), l'autre pour les hautes fréquences. Ces deux approximations conduisent au même résultat, donné par l'Equation II. 13. Ce résultat n'est donc valable que pour les hautes ou basses fréquences, et non pour des fréquences intermédiaires.

$$\frac{\text{th}(\sqrt{x})}{\sqrt{x}} \sim \frac{1}{\sqrt{1+x}} \quad \text{Equation II. 13}$$

Par ailleurs, en utilisant l'approximation au voisinage de zéro (basses fréquences), Guillaume Fontes [FON-05] remonte à une impédance de diffusion d'ordre un (Equation II. 14). Nous pouvons identifier une capacité de diffusion en prenant : $C_{diff} = \tau_{diff} / 2 \cdot R_{diff}$, ce qui ramène cette équation à l'impédance d'un couple $R_{diff} C_{diff}$ en parallèle.

$$Z_{diff} = \frac{R_{diff}}{1 + j \frac{\tau_{diff}}{2} \omega} \quad \text{Equation II. 14}$$

Toujours à partir de l'approximation de l'Equation II. 13, nous retrouvons l'impédance de diffusion telle que nous l'utilisons dans notre laboratoire, étudiée notamment dans la thèse d'Olivier Rallières [RAL-11], et qui fait apparaître une puissance non entière pne égale à 0,5 (Equation II. 15). Le développement de cette forme d'impédance de diffusion est aussi expliqué dans [MIA-14]. Cette fois, la capacité de diffusion identifiée est : $C_{diff} = \tau_{diff} / R_{diff}$.

$$Z_{diff} = \frac{R_{diff}}{(1 + j\tau_{diff}\omega)^{pne}} \quad \text{Equation II. 15}$$

Cette puissance non entière (pne) se retrouve dans de nombreuses modélisations de composants électrochimiques (accumulateurs Li-Ion, super-condensateurs...) comme mentionné dans la thèse de Marwan ZEIDAN [ZEI-11]. Elle tire sa signification physique du caractère poreux des milieux de diffusion dans une PAC.

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

La comparaison de ces trois impédances est faite en traçant les Nyquist pour les paramètres $R_{diff} = 1 \Omega.cm^2$ et $\tau_{diff} = 1 s$.

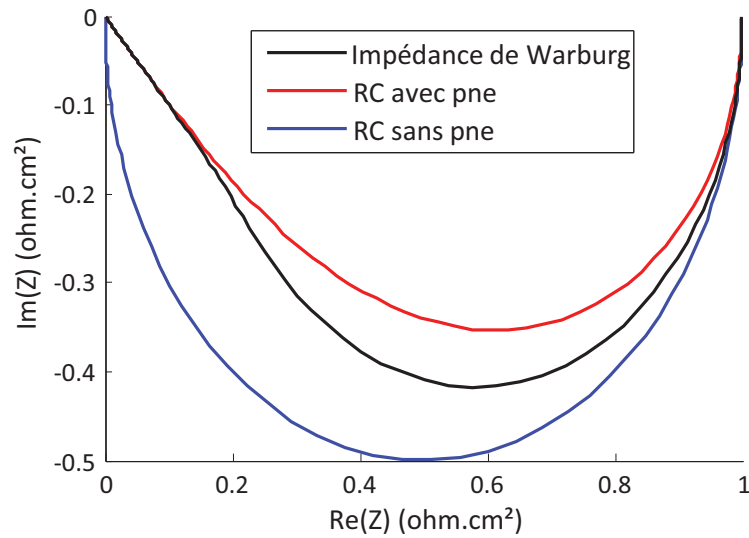


Figure II.7 : Comparaison des Nyquist pour trois impédances de diffusion : Z_w , dipôles RC avec et sans pne

Nous constatons sur la Figure II.7 que le dipôle RC avec pne (fixée à 0,5) et le Warburg présentent tous deux une pente à 45° pour les hautes fréquences, pente qu'il est impossible de reproduire avec un seul dipôle RC. Par contre, les trois modèles se rejoignent pour les basses fréquences.

Enfin, une autre simplification de l'impédance de Warburg consiste à effectuer une décomposition en une chaîne infinie de dipôle RC en série les uns avec les autres (réseau de Foster). IFTIKHAR et al. [IFT-06] ont montré par transformation en séries de Fourier qu'il existe une expression mathématique pour passer d'une impédance à l'autre. Selon [SAI-07], il faut un minimum de vingt couples RC pour aboutir à une approximation convenable de l'impédance de Warburg, ce qu'ils ont illustré à travers des simulations.

II.1.2.2. Circuits électriques équivalents pour la modélisation des PAC

La modélisation d'une PAC peut se faire soit en reprenant directement les équations précédentes de manière analytique, soit en s'appuyant sur une représentation de type circuits électriques équivalents. Nous allons voir différentes typologies que peuvent prendre ces circuits équivalents.

II.1.2.2.1. Review des différentes typologies de modèles RC

De nombreux circuits électriques équivalents ont été proposés pour modéliser le comportement d'une PAC. Ils intègrent les différents phénomènes « classiques » que nous avons vus dans le paragraphe précédent. Ces modèles sont bâtis en fonction de la précision que l'on souhaite avoir dans la description d'une SIE. Par exemple, certains prennent en compte uniquement les phénomènes de transfert de charge à la cathode tandis que d'autres vont aussi modéliser ceux de l'anode. Un étage supplémentaire peut aussi être rajouté pour de la diffusion. Ces différentes architectures apparaissent notamment dans [WAG-02], nous les avons représentées Figure II.8.

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

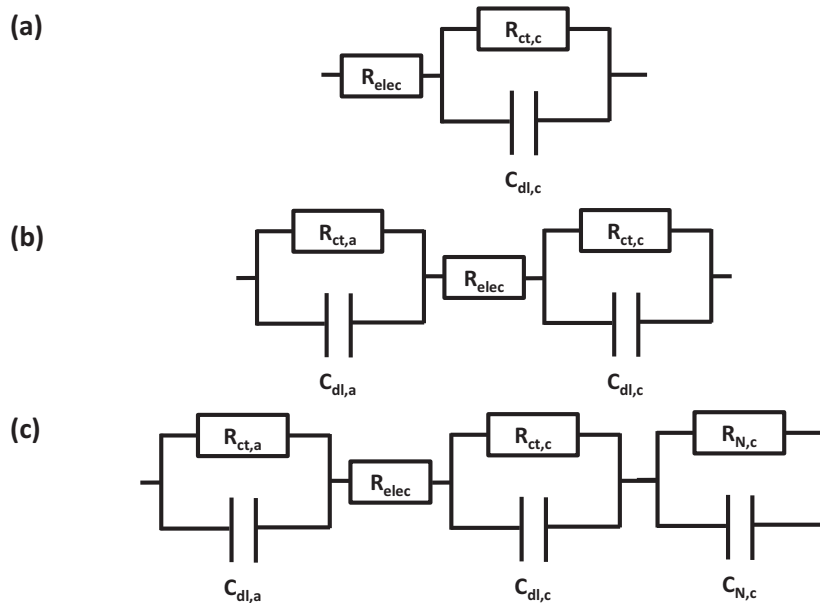


Figure II.8 : Différents circuits électriques équivalents modélisant la PAC

Le premier de ces modèles (a) ne contient que la résistance électrique haute fréquence R_{elec} et un dipôle RC modélisant le phénomène de transfert de charge à la cathode (le condensateur est en réalité un élément à phase constante CPE). Le deuxième (b) prend en compte ce phénomène à l'anode en plus de la cathode. Enfin, le troisième (c) modélise un phénomène de diffusion à la cathode, appelé diffusion de Nernst par les auteurs (R_N , C_N).

Le phénomène de diffusion de l'hydrogène peut être négligé pour une PAC fonctionnant en H_2 /Air [PAG-98], et il est courant de négliger les phénomènes de transfert de charge à l'anode devant ceux à la cathode. Le premier de ces trois modèles conserve donc tout son sens dans certains cas de figure.

Les phénomènes de diffusion peuvent aussi être modélisés par une impédance de Warburg.

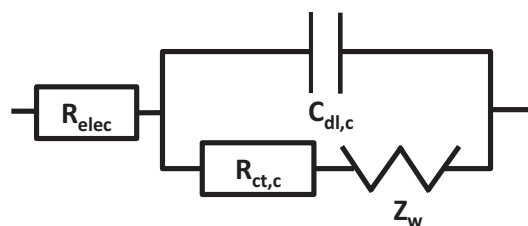


Figure II.9 : Circuit électrique équivalent avec impédance de Warburg (Z_w) : modèle de Randles

La Figure II.9 présente un circuit équivalent modélisant les phénomènes de transfert de charge à la cathode par un couple RC et la diffusion par une impédance de Warburg. Il est couramment appelé circuit ou modèle de Randles. Ce modèle est utilisé notamment dans [XIE-04] et [FOU-06] pour de l'optimisation sur des SIE, en prenant un CPE à la place de la capacité. L'impédance de l'anode, qui peut être modélisée en rajoutant un même circuit de Randles en série avec celui de la cathode, est souvent négligée [WOL-04].

Comme nous l'avons vu, une approximation de l'impédance de Warburg conduit à modéliser les phénomènes de diffusion par une chaîne infinie de dipôles RC. Nous pouvons donc ramener tout

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

modèle de type Randles à un réseau RC infini. De plus, nous allons voir que la typologie de cet assemblage n'a pas d'importance sur le comportement du modèle « vu des bornes ».

II.1.2.2. Représentation de Foster ou Cauer ?

Un modèle contenant des dipôles RC en parallèle peut être représenté de deux manières principales. Ce sont les réseaux de Foster et de Cauer. Le réseau de Foster est un circuit électrique composé de plusieurs dipôles RC en série les uns avec les autres, tandis que dans celui de Cauer les dipôles RC sont imbriqués en parallèle.

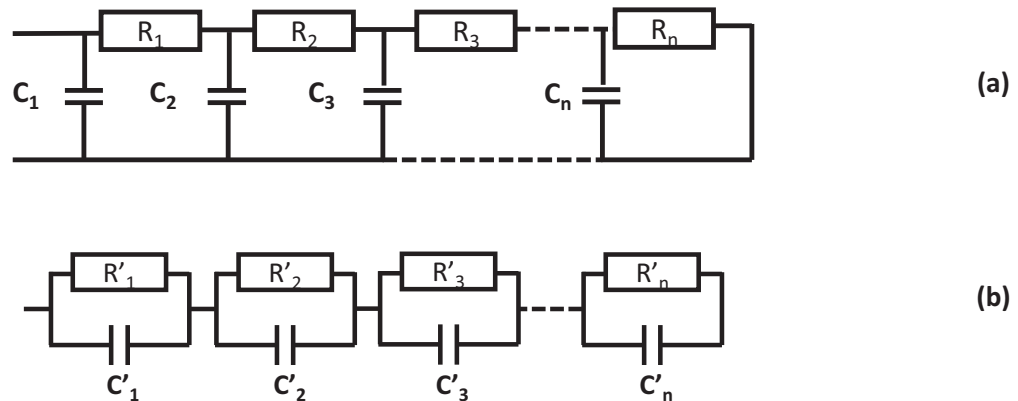


Figure II.10 : Réseau RC de Cauer (a) et de Foster (b) à n cellules RC

Ces deux circuits ont le même comportement : leur réponse à un signal électrique donné est la même, mais avec des jeux de paramètres R et C différents. Cependant, le réseau de Cauer a une réalité physique lorsqu'il s'agit de modéliser une PAC car il fait apparaître la succession des différentes couches de l'AME. Ce n'est pas le cas du réseau de Foster dans lequel chaque cellule RC est interchangeable en termes de position. Mais le réseau de Foster a quant à lui l'avantage de faire apparaître nativement des constantes de temps simples du type $\tau = R.C$.

Le passage entre les deux représentations est possible grâce à un algorithme qui permet de calculer les valeurs des paramètres de l'un à partir de celles de l'autre (cf. annexe). Cette transformation est bijective, elle aboutit à un jeu unique de paramètres pour chaque modèle (si ce n'est la position des couples RC dans le réseau de Foster) [GER-07]. Il est donc possible de ramener toute configuration de dipôles RC à l'un de ces deux modèles par transformations successives. Nous pouvons donc choisir l'un ou l'autre de ces réseaux. **Comme le modèle de Foster est plus facile à mettre en équation et permet de manipuler des constantes de temps, nous travaillerons de préférence avec celui-ci.**

II.1.2.3. Complexification du modèle

Récemment, de nombreux articles parus ont mis en évidence les limites des modèles d'impédance classiques. Deux points clés ont été soulevés : l'inadéquation entre la résistance en quasi-statique (pente de la courbe de polarisation, cf. Figure II.4) et la résistance basse fréquence mesurée sur la spectroscopie d'impédance d'une part, et l'existence d'une boucle inductive basse fréquence sur certaines courbes de Nyquist d'autre part. Ces deux aspects peuvent être liés mais nous les considérons séparément pour l'instant.

II.1.2.3.1. **R_{BF} et pente de la V(I)**

Nous illustrons cette problématique par une mesure effectuée par nos soins (Figure II.11) sur un stack de la société ASE de 130 cm² et 50 cellules, identique à celui mentionné dans la première partie (S50_V1). Nous constatons que les valeurs de résistances mesurées en quasi-statique (pente de la courbe de polarisation au courant où est effectuée la SIE), symbolisées par les carrés, ne correspondent pas aux résistances basse fréquences des SIE associées (flèches).

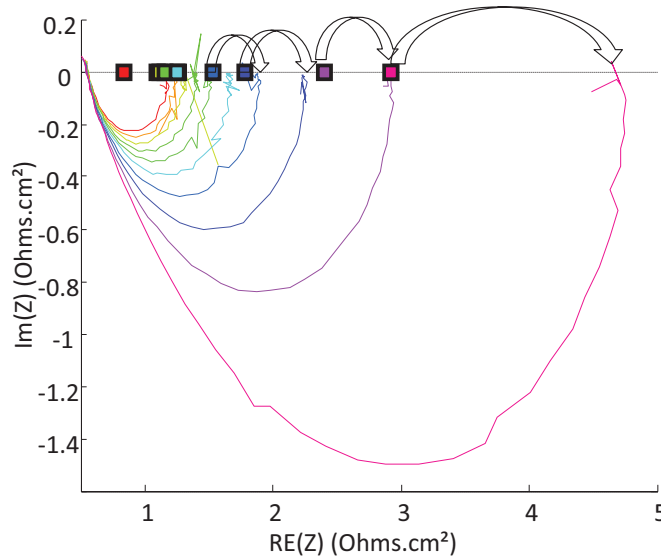


Figure II.11 : Biais entre la résistance basse fréquence de la spectroscopie et pente de la courbe de polarisation (carré de même couleur) pour différents courants (stack 130 cm², 50 cellules)

La première piste d'explication pour le biais entre pente de la courbe de polarisation et résistance basse fréquence a été mise en évidence par Schneider et al. [SCH-07a], [SCH-07b]. Lors d'une SIE, l'imposition d'un courant sinusoïdal à la PAC engendrerait une oscillation de la concentration en gaz actifs, notamment en oxygène, dans les canaux. Cette oscillation est à l'origine d'une boucle capacitive basse fréquence (en dessous de 10 Hz) dans le Nyquist ; la résistance associée ne se retrouve pas lors d'une caractérisation quasi-statique, d'où le biais entre les deux méthodes. Ce phénomène d'oscillation dans les canaux a été modélisé dans [CHE-14], [MAR-12] et plus récemment dans [CHA-15]. Dans cette dernière référence, les auteurs ont développé un modèle d'impédance où l'ajout d'un dipôle RC permet de prendre en compte le phénomène d'oscillation de la concentration en oxygène. Cette impédance des canaux est inversement proportionnelle à la stœchiométrie en oxygène à la cathode ; les valeurs de la résistance et de la capacité sont données par l'Equation II. 16.

$$R_{canaux} = \frac{\gamma R_{ct}}{2St_{O_2} - 1}$$

$$C_{canaux} = \frac{2St_{O_2} - 1}{\gamma R_{ct}} \cdot \frac{V}{2Q}$$

Equation II. 16

Avec : R_{ct} : Résistance de transfert de charge (activation électrochimique) ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
 γ : Deuxième paramètre de Tafel
 St_{O_2} : Stœchiométrie de l'oxygène

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

V : Volume des canaux de la cathode (m^3)

Q : Débit d'air (m^3/s).

II.1.2.3.2. Boucle inductive BF

Les précédentes études ont été faites sur des piles fonctionnant en H_2 /Air. Selon Schneider et al. [SCH-08], lorsque de l'oxygène pur est utilisé, il apparaît que l'oscillation dans les canaux est de moindre importance, mais qu'un autre phénomène s'y substitue : l'oscillation de la résistance de membrane, conduisant à un décalage qui reste important entre la R_{BF} et la pente de la $V(I)$. La quantité d'eau produite par la réaction de réduction de l'oxygène influe directement sur l'hydratation de la membrane, et donc sur sa résistivité. Un courant sinusoïdal peut donc générer une oscillation de la résistance de membrane, ce qui se traduit par une boucle inductive à basse fréquence sur le Nyquist. Cette boucle inductive n'est pas toujours visible, car les mesures de SIE à très basse fréquence sont souvent très bruitées. Mais ce phénomène pourrait aussi expliquer le biais entre résistance basse fréquence et pente de la courbe de polarisation, comme schématisé sur la Figure II.12.

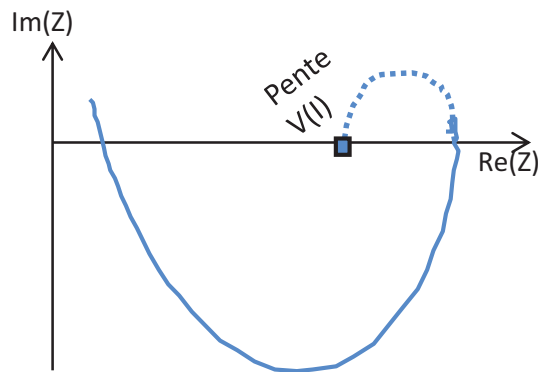


Figure II.12 : Schéma représentant un Nyquist avec une boucle inductive BF (en pointillés) et pente de la courbe de polarisation

D'autres travaux se sont attachés à la compréhension de cette boucle inductive basse fréquence qui apparaît sur certains Nyquist. Par exemple, O. Antoine et al. [ANT-01] ainsi que Y. Bultel et al. [BUL-02] proposent un mécanisme réactionnel de réduction de l'oxygène en plusieurs étapes, qui serait à l'origine de cette boucle inductive. Ce mécanisme met en jeu les espèces O_2H_{ads} et OH_{ads} comme intermédiaires réactionnels. Roy et al. [ROY-07] ont aussi étudié cette hypothèse ainsi qu'une seconde basée sur un mécanisme d'oxydation du platine (formation de PtO). Les deux modèles obtenus sont capables de reproduire la boucle inductive basse fréquence. Selon les auteurs, les deux phénomènes pourraient coexister, ce qui expliquerait l'apparition de deux constantes de temps dans la boucle inductive.

II.1.2.3.3. Phénomènes parasites

Un autre problème qui se dégage lors de la construction d'un modèle est la présence de phénomènes parasites. En effet, il n'est pas toujours possible de faire une liste exhaustive de tous les phénomènes qui peuvent avoir lieu lors d'une caractérisation en vue de les modéliser. Nous pouvons par exemple prendre le cas d'une contamination par CO, étudiée dans [NAK-08]. Pour étudier la possibilité d'un empoisonnement de l'anode par du CO provenant d'hydrogène reformé, ils injectent

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

un mélange $H_2 + CO$ à l'anode et caractérisent la PAC par SIE et courbes de polarisation. L'exploitation de ces données est faite par l'intermédiaire d'un modèle, donné en Figure II.13.

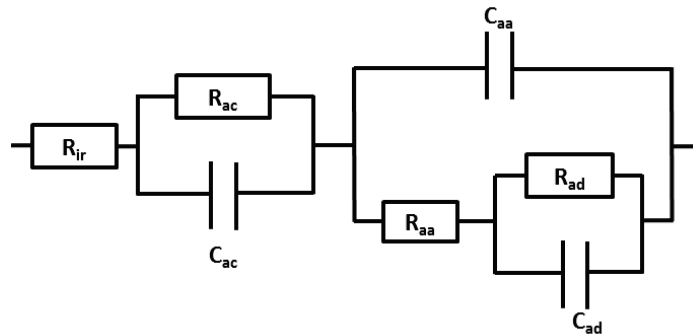


Figure II.13: Circuit électrique modélisant la PAC dans [NAK-08]

Les indices veulent dire : Internal Resistance pour ir, Anode Activation pour aa, Anode Concentration pour ac et Adsorption pour ad. La contamination par le CO se traduit par une adsorption de celui-ci sur les sites actifs, modélisée par les paramètres R_{ad} et C_{ad} .

Cet exemple montre à quel point il est intéressant d'avoir un modèle qui puisse s'adapter facilement à différentes conditions opératoires en intégrant des phénomènes nouveaux. L'approche « circuit équivalent » peut s'y prêter mais nécessite une expertise humaine dans ce cas-là. Nous allons voir qu'elle présente aussi un autre inconvénient.

II.1.3. De la difficulté d'obtenir un jeu unique de paramètres

Nous avons vu qu'un modèle d'impédance classique ne permet pas la caractérisation de tous les phénomènes. Ceci nous a conduits à complexifier davantage nos modèles de PAC, pour y intégrer toujours plus de paramètres. Le problème qui se pose alors est l'obtention d'un jeu unique de paramètres par l'intermédiaire d'un algorithme d'identification.

II.1.3.1. Optimisation multi-Start de modèles simples

II.1.3.1.1. Choix des bornes pour l'initialisation de l'algorithme

L'une des principales difficultés associées à l'utilisation d'une méthode d'identification réside dans le choix du point de départ de l'algorithme, c'est-à-dire le choix de la configuration paramétrique initiale. Il est important, lorsque c'est possible, d'initialiser les paramètres à optimiser à partir d'une exploitation partielle des données expérimentales. De plus, les algorithmes proposent souvent un système de bornes sur les paramètres à identifier pour limiter la taille de l'espace de recherche. Dans notre démarche, nous utiliserons les données de la spectroscopie pour déterminer des bornes physiques cohérentes sur certains paramètres. Pour les autres, nous choisirons des bornes plus larges. Une fois les bornes des paramètres déterminées, le point de départ est choisi par un tirage aléatoire dans l'espace paramétrique ainsi contraint.

À titre d'exemple, étudions le modèle RC constitué d'une résistance R_1 en série avec un dipôle R_2C (Figure II.14).

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

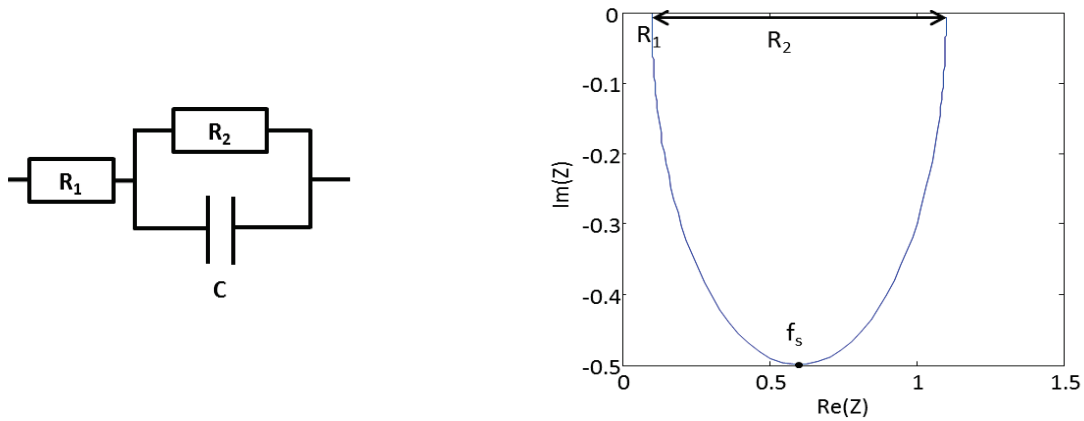


Figure II.14 : Modèle RC et Nyquist associé avec les points caractéristiques

Cet exemple est simpliste dans la mesure où une simple exploitation graphique permet de déterminer les trois paramètres du modèle. Il permet cependant d'illustrer le principe de récupération direct d'information depuis un essai. Ainsi, à partir de la mesure d'impédance, nous pouvons récupérer les valeurs des trois paramètres. R_1 est la résistance haute fréquence R_{HF} du Nyquist, R_2 le diamètre du cercle et C se déduit de la fréquence au sommet f_s : $C = 1/2\pi \cdot R_2 \cdot f_s$. Nous pouvons d'ores et déjà limiter la recherche de R_1 autour de la valeur de la résistance haute fréquence du Nyquist : en pratique, nous choisirons arbitrairement un intervalle de +/- 10% autour de cette valeur.

Etudions le cas d'un modèle RC plus complexe qui présente toujours l'allure d'un demi-cercle.

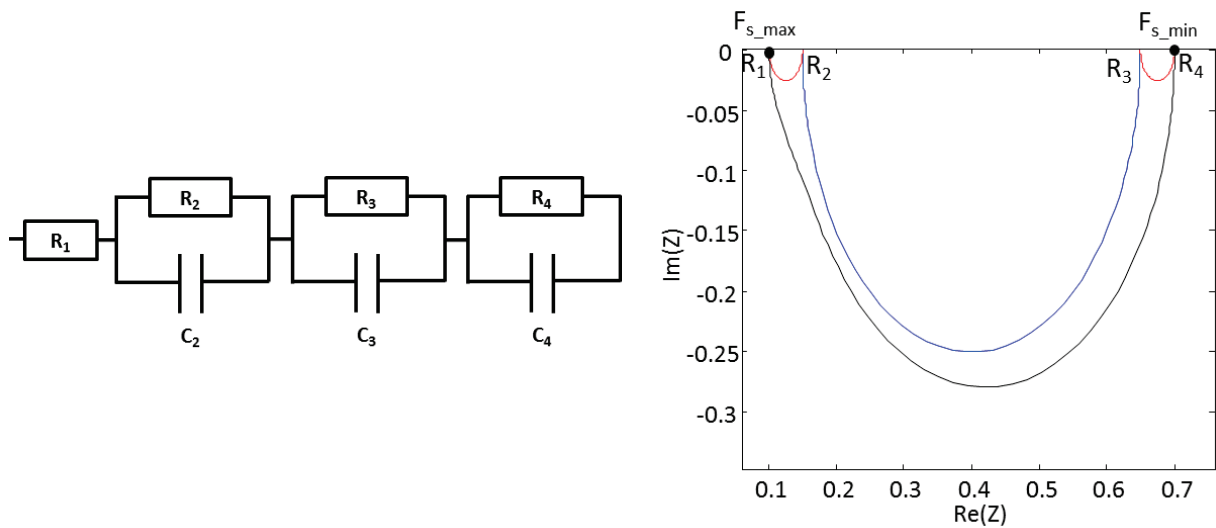


Figure II.15 : Modèle à 3 RC et Nyquist associé avec les points caractéristiques

Dans l'exemple de la Figure II.15, nous avons fait apparaître deux nouveaux dipôles RC avec de faibles amplitudes par rapport au premier (R_3C_3). Nous nous plaçons dans le cas représenté ici où l'un de ces dipôles a une constante de temps rapide et l'autre faible. Dans ce cas, nous pouvons dire que les fréquences au sommet de ces deux dipôles sont respectivement limitées par les fréquences maximale (f_{max}) et minimale (f_{min}) de la spectroscopie. Sachant que la somme $R_2 + R_3 + R_4$ vaut le diamètre du cercle D , un seul R ne peut excéder cette limite, d'où la borne : $R_i < D$, $i \in \{2 ; 3 ; 4\}$. Nous pouvons aussi donner une borne inférieure pour C : $C_i > 1/2\pi \cdot D \cdot f_{max}$, $i \in \{2 ; 3 ; 4\}$. La borne haute de C

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

dépend de la valeur minimale des R_i que nous ne connaissons pas. Nous choisissons arbitrairement comme valeur maximale des C_i : 10 F/cm^2 .

En résumé, dans le cas plus général d'un modèle de Foster à n cellules $R_i C_i$ plus une résistance R_{elec} en série, nous utilisons le bornage suivant :

- $0,9 \cdot R_{HF} < R_{elec} < 1,1 \cdot R_{HF}$
- $0 < R_i < D$
- $1/(2\pi \cdot D \cdot f_{max}) < C_i < 10 \text{ F/cm}^2$.
-

II.1.3.1.2. Choix des modèles étudiés

Nous nous proposons d'étudier la variabilité des paramètres d'un modèle lors d'une identification paramétrique avec des conditions initiales variant aléatoirement. Nous voulons tester les différentes approches de modélisation de la diffusion que nous avons vue précédemment : impédance de Warburg, dipôle RC avec une puissance non entière fixée à 0,5 et dipôle RC sans puissance non entière.

Nous choisissons de travailler avec un réseau de type Foster car plus facile à mettre en équation, mais nous savons que celui de Cauey a le même comportement donc conduit à des résultats identiques en termes de reproductibilité.

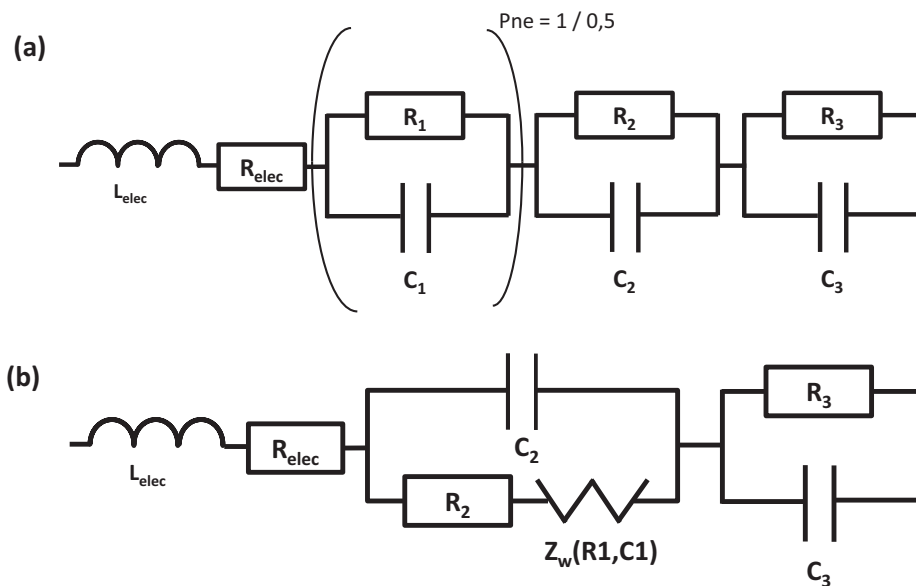


Figure II.16 : Modèles testés : trois RC avec ou sans pne sur $R_1 C_1$ (a), et deux RC plus une impédance de Warburg (b)

En plus des dipôles RC, nous ajoutons en série une résistance R_{elec} et une inductance L_{elec} traduisant l'impédance à haute fréquence de la PAC. Le couple RC sur lequel porte la puissance non entière n'a pas d'importance puisque dans une représentation de Foster l'impédance totale est la somme des impédances de chaque élément.

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

II.1.3.1.3. Modèle/modèle

Lors d'un essai modèle/modèle, nous voulons identifier les paramètres d'un modèle non pas à partir de mesures expérimentales, mais de données simulées. Elles seront simulées à partir des trois modèles décrits précédemment (données que nous appellerons « mesure »). Ensuite, nous passerons à l'étape d'identification en utilisant à chaque fois le même modèle qui aura servi à simuler les « mesures ».

Pour vérifier la reproductibilité des résultats, le vecteur initial de paramètres est tiré aléatoirement entre les bornes que nous avons définies en II.1.3.1.1 à l'aide de la fonction « rand » de Matlab, qui donne une probabilité uniforme. En notant X_0 le vecteur initial, bB le vecteur contenant les bornes basses et bH celui contenant les bornes hautes, nous avons :

$$X_0 = (bH - bB) * rand(1, length(bB)) + bB; \quad \text{Equation II. 17}$$

Ainsi, pour chaque modèle étudié, nous effectuons 100 lancers aléatoires, conduisant à 100 optimisations du modèle testé. Nous étudions alors les paramètres obtenus et leur dispersion.

Les résultats des différentes optimisations des modèles sont présentés sous formes d'histogramme, ce qui permet de voir facilement la dispersion des paramètres. Pour cela, la fonction « hist » de Matlab est utilisée. C'est un histogramme qui trace les différentes valeurs d'une grandeur et leur fréquence d'occurrence. Les couples RC sont particulièrement sensibles aux initialisations aléatoires, tandis que R_{elec} et L_{elec} ne le sont pas. Nous nous focaliserons donc sur ces premiers.

- **Modèle avec impédance de Warburg (Figure II.16 (b))**

Pour analyser les résultats de ces essais de reproductibilité, nous procédons en deux temps : d'abord nous nous assurons de la bonne convergence de l'optimisation, puis nous regardons la dispersion des paramètres pour les 100 lancers.

Premièrement, nous superposons les Nyquist issus d'une part de la simulation (qui a joué le rôle de données expérimentales, nous le nommons « mesure ») et d'autre part obtenus à la suite de l'optimisation (« modèle »). De plus, nous avons représenté les erreurs relatives pour la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance, et ce pour chaque point de fréquence.

La Figure II.17 montre deux Nyquist, obtenus pour deux résultats d'optimisation. Le premier à gauche pour une erreur globale de 1.10^{-6} et le deuxième, à droite, pour une erreur globale de 1,2. Nous constatons que ce dernier « colle » beaucoup moins bien : les erreurs relatives sont de l'ordre de 1 % contre 10^{-6} % pour le premier. Nous allons donc éliminer tous les résultats convergeant avec une erreur supérieure à 1% pour en garder 100 parmi ceux que nous considérons comme corrects. Nous avons pu obtenir une « bonne » convergence pour 90 % des lancers.

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

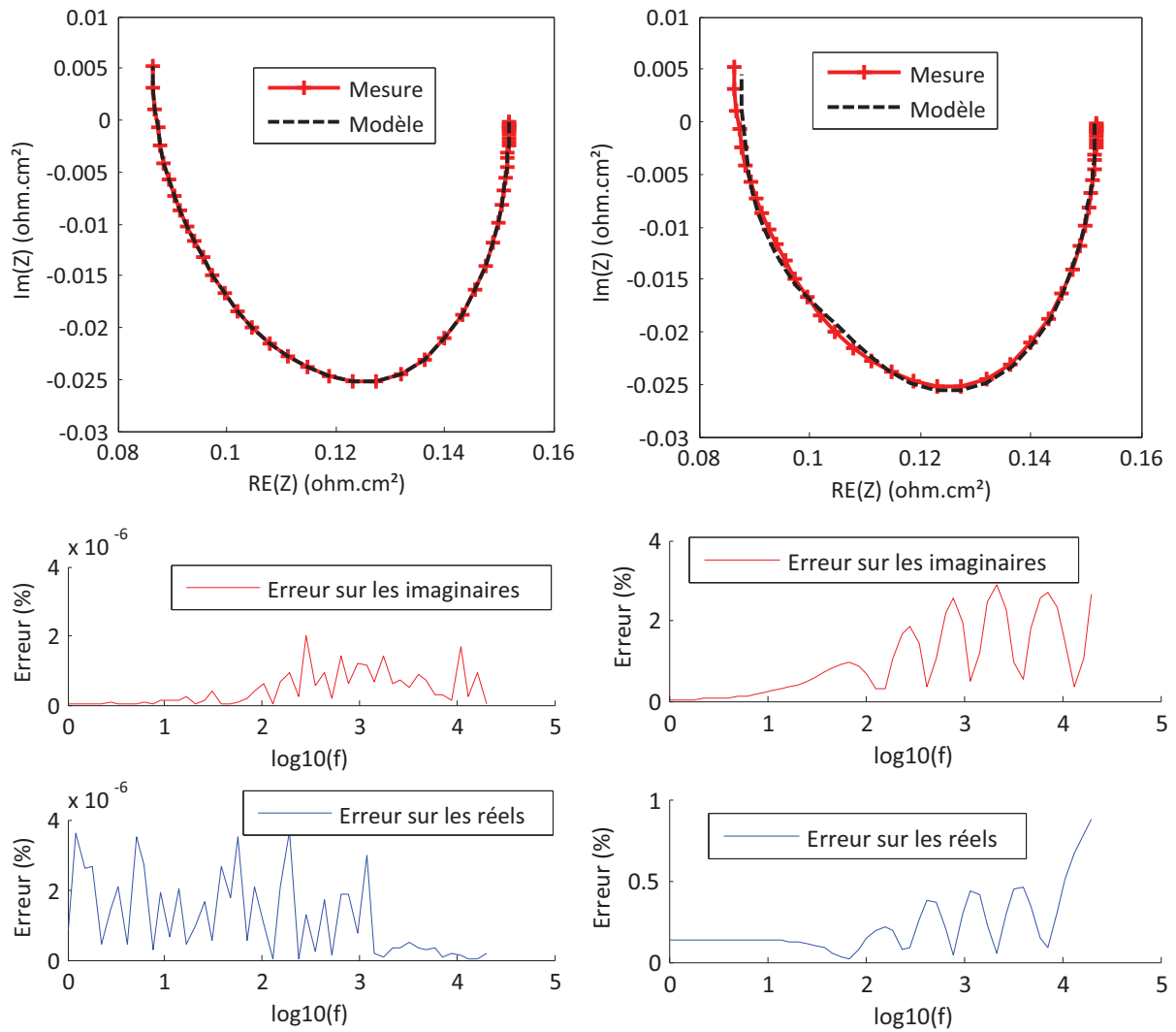


Figure II.17 : Nyquist obtenus pour le modèle à 2RC et impédance de Warburg (mesure correspond aux données simulées, le modèle est le fitting obtenu après optimisation) ainsi que les erreurs point par point. A droite pour une « bonne » convergence, à gauche pour une « mauvaise »

Maintenant que nous nous sommes assurés d'une bonne convergence du modèle, nous récupérons les paramètres « R » et « C » obtenus pour les 100 lancers qui ont convergé de manière correcte. Nous traçons les histogrammes pour avoir un aperçu de leur dispersion en Figure II.18, ainsi que les paramètres de la « mesure », symbolisés par des croix rouges.

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

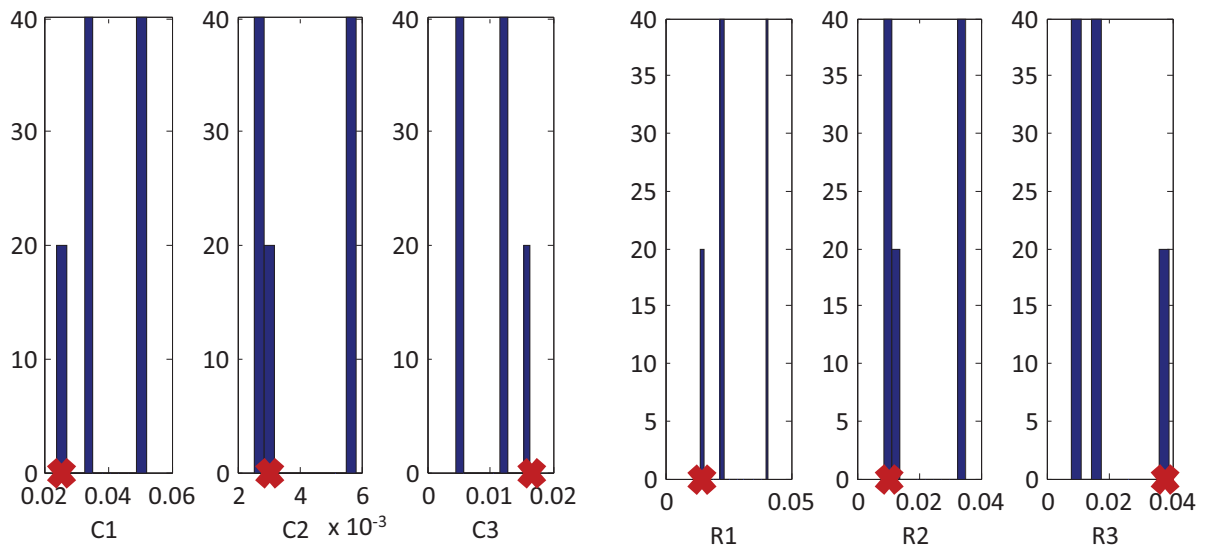


Figure II.18 : Dispersion des paramètres « R » et « C » pour 100 lancers aléatoires

Pour une meilleure description de cette dispersion, intéressons-nous aux plages de variation de chaque paramètre. Pour cela, nous avons calculé le rapport entre le minimum et le maximum que peuvent prendre les différents paramètres (Tableau II. 1).

Paramètres	C_1 (F/cm ²)	C_2 (F/cm ²)	C_3 (F/cm ²)	R_1 (Ohm.cm ²)	R_2 (Ohm.cm ²)	R_3 (Ohm.cm ²)
Valeur utilisée pour simuler la « mesure »	$2,36 \cdot 10^{-2}$	$2,91 \cdot 10^{-3}$	$1,65 \cdot 10^{-2}$	$1,38 \cdot 10^{-2}$	$1,30 \cdot 10^{-2}$	$3,92 \cdot 10^{-2}$
Rapport max/min	2,20	2,26	3,62	2,98	4,11	5,09

Tableau II. 1 : Valeurs et variations des paramètres du modèle à deux RC et impédance de Warburg

Nous pouvons constater que les paramètres varient de façon très importante, avec un facteur 5 pour R_3 notamment. Cette variation rend impossible l'utilisation d'un tel modèle pour du suivi de paramètres.

- **Modèle à 3 RC et pne = 0,5**

De la même manière que précédemment, nous vérifions dans un premier temps la « bonne » convergence du modèle. Les 100 lancers convergent avec une très faible erreur globale, allant de $1 \cdot 10^{-6}$ à 0,8%. De la même manière que précédemment, nous supprimons les essais qui n'ont pas mené à une bonne convergence (91 % ont convergé, ce qui est comparable au modèle avec impédance de Warburg). Parmi les essais restant, nous avons tracé le Nyquist obtenu pour l'erreur la plus élevée en Figure II.19, ainsi que les erreurs relatives.

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

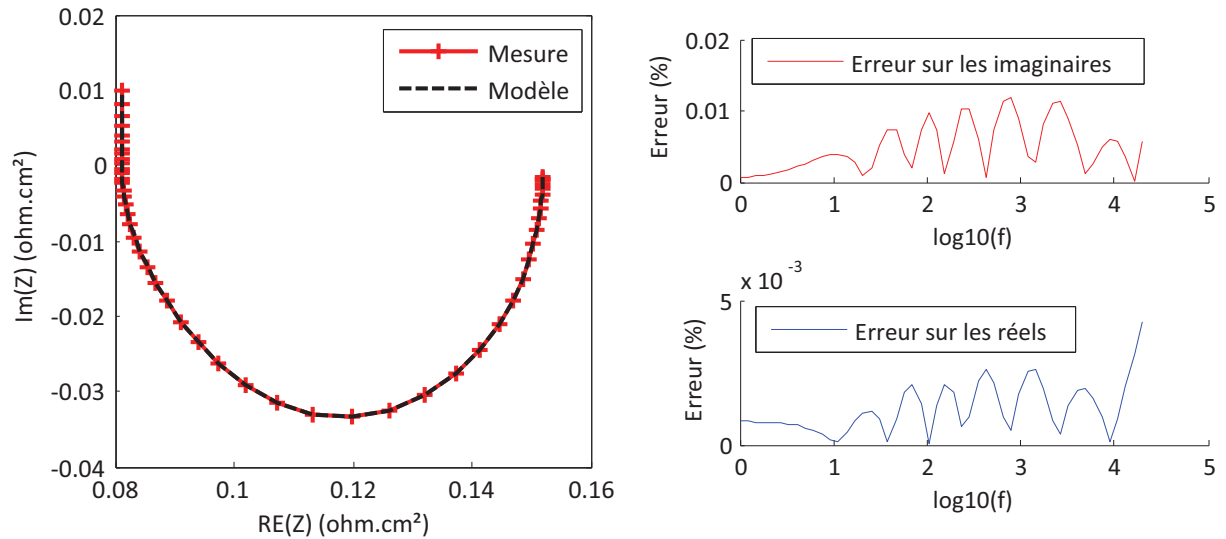


Figure II.19 : Nyquist obtenu pour le modèle à 3RC avec $pne = 0,5$ ainsi que les erreurs point par point

Voyons maintenant la dispersion des paramètres « R » et « C » pour les 100 lancers, représentés sur la Figure II.20, ainsi que les paramètres de la « mesure », symbolisés par des croix rouges.

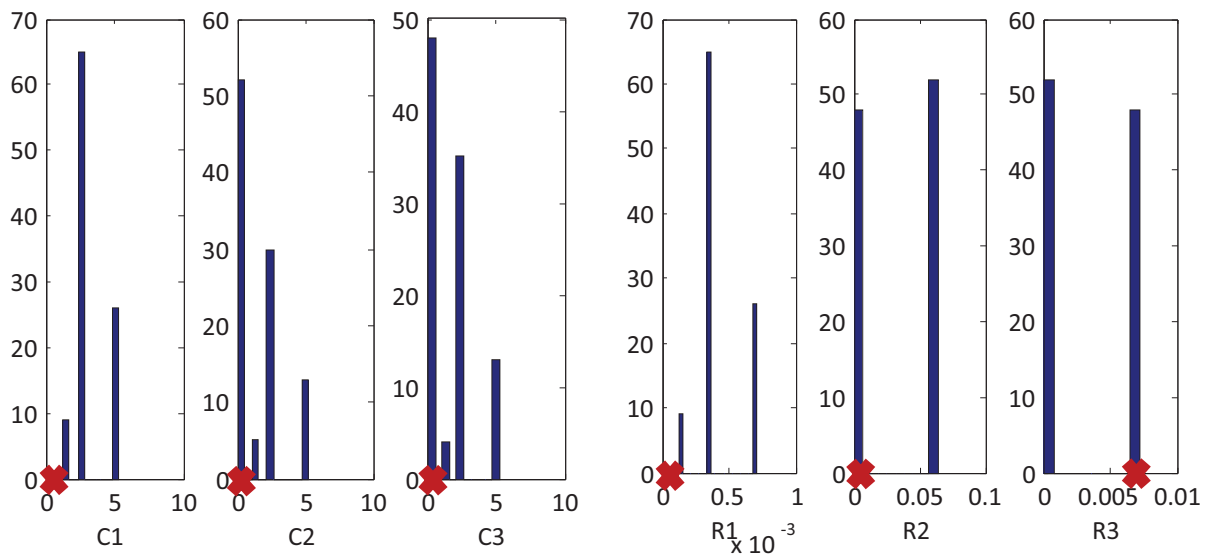


Figure II.20 : Dispersion des paramètres « R » et « C » pour 100 lancers aléatoires

Tout d'abord, nous constatons qu'aucun des lancers ne permet de converger vers le bon jeu de paramètres pour le couple R_1C_1 (celui où est placée la puissance non entière). Ensuite, pour vérifier la dispersion des résultats, nous comparons ces 100 lancers en calculant, comme précédemment, les rapports entre minimum et maximum pour chaque paramètre (Tableau II. 2).

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

Paramètres	C_1 (F/cm ²)	C_2 (F/cm ²)	C_3 (F/cm ²)	R_1 (Ohm.cm ²)	R_2 (Ohm.cm ²)	R_3 (Ohm.cm ²)
Valeur utilisée pour simuler la « mesure »	$1,26 \cdot 10^{-2}$	$4,97 \cdot 10^{-2}$	$1,01 \cdot 10^{-1}$	$6,14 \cdot 10^{-2}$	$2,46 \cdot 10^{-3}$	$7,19 \cdot 10^{-3}$
Rapport max/min	4	98	52	6	530	60

Tableau II. 2 : Variations des paramètres du modèle à trois RC et $pne = 0,5$

Nous constatons une dispersion encore plus importante que pour le modèle avec impédance Warburg : les « R » et « C » peuvent prendre des valeurs variant d'un facteur 530. Ainsi, même s'il présente de très bonnes propriétés pour la convergence, nous ne pouvons toujours pas nous fier à ce modèle pour du suivi paramétrique.

- **Modèle à trois RC sans puissance non entière (Figure II.16 (a) ; $pne=1$)**

Dans ce cas de figure simplifié, nous atteignons enfin une convergence des paramètres vers un résultat unique, donné dans le Tableau II. 3. Ce résultat correspond exactement aux paramètres utilisés pour simuler les données qui jouent le rôle de « mesure ».

R_{elec} (Ohm.cm ²)	L_{elec} (H)	R_1 (Ohm.cm ²)	R_2 (Ohm.cm ²)	R_3 (Ohm.cm ²)	C_1 (F/cm ²)	C_2 (F/cm ²)	C_3 (F/cm ²)
$8,3 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-8}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$9,4 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$

Tableau II. 3 : Paramètres après optimisation du modèle à trois RC

Le Nyquist reconstitué correspond très bien aux données initiales (Figure II.21), avec une erreur totale de $2 \cdot 10^{-6}$ %. La simplification du modèle en enlevant la pne permet donc de gagner en reproductibilité.

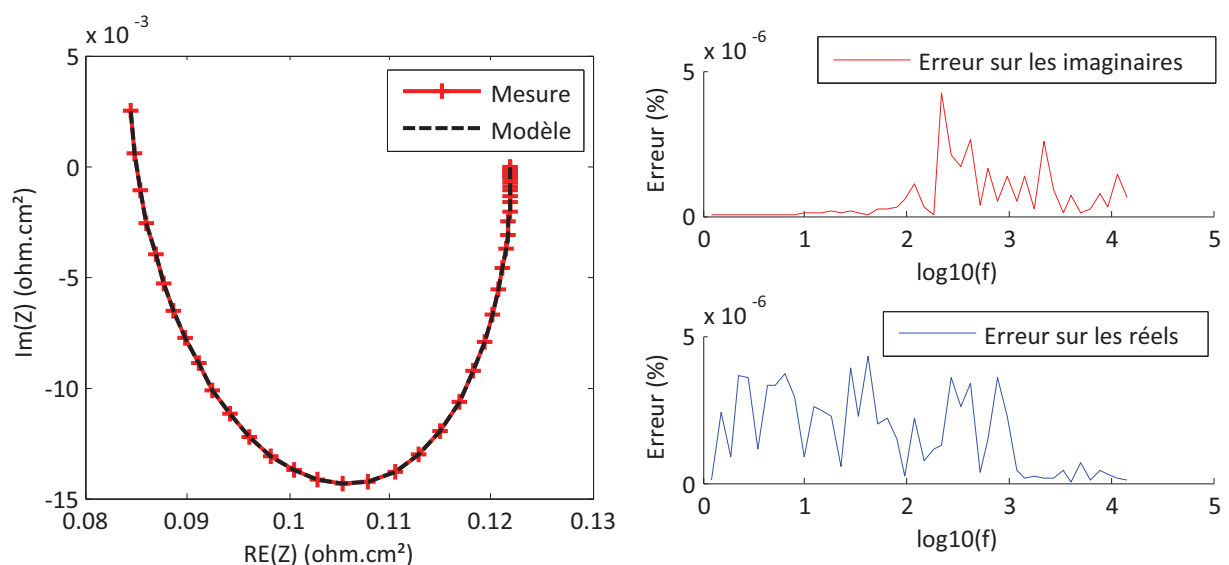


Figure II.21 : Nyquist obtenu pour un modèle à trois RC sans pne et erreurs relatives associées

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

Les cas précédemment étudiés permettent de mettre en évidence que chaque modèle se comporte différemment en termes de reproductibilité, même dans une démarche d'identification modèle/modèle. Ainsi, même en connaissant avec exactitude la forme du modèle qui génère les « fausses données expérimentales », garantir une convergence à coup sûr n'est pas toujours possible compte tenu de la complexité du problème d'identification généré.

- **Modèle à 3RC identifié à partir de données issues d'un modèle à 2RC**

La difficulté de reproductibilité précédemment évoquée s'accroît lorsque le modèle à identifier est confronté à des données générées par un autre modèle ou par un objet expérimental dont la représentation par modèle est forcément approchée. Ce point rejoint les problèmes posés par l'exploitation des véritables données expérimentales où le modèle sera forcément simplifié par rapport à la complexité de la PAC. Cette inadéquation modèle-objet réel est elle aussi source de variabilité des résultats d'identification. Pour cela, nous avons simulé un Nyquist à partir d'un modèle à 2 RC, auquel nous voulons faire coller un modèle à 3 RC.

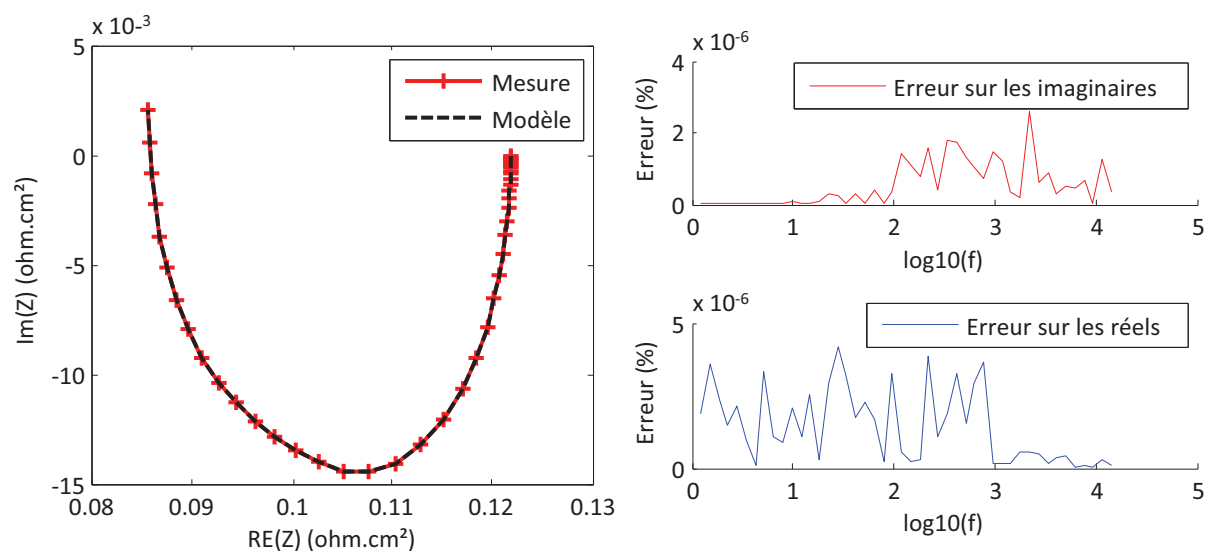


Figure II.22 : Nyquist et erreurs relatives pour un modèle à trois RC identifié à partir de données issues d'un modèle à 2RC

Le modèle à identifier comportant plus de paramètres que le modèle ayant généré les données « expérimentales », aucun problème de convergence n'est à signaler et un très bon fitting est obtenu, comme l'attestent les erreurs relatives de la Figure II.22. Cependant, lorsque nous regardons la dispersion des paramètres, nous nous apercevons que nous ne sommes plus capables d'obtenir un jeu unique de paramètres.

Paramètres	C_1 (F/cm ²)	C_2 (F/cm ²)	C_3 (F/cm ²)	R_1 (Ohm.cm ²)	R_2 (Ohm.cm ²)	R_3 (Ohm.cm ²)
Rapport max/min	1	2	33	1	2	33

Tableau II. 4 : Variations des paramètres du modèle à trois RC identifié à partir de données issues d'un modèle à 2RC

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

Le Tableau II. 4 montre que certains paramètres ont une plage de variation pouvant aller jusqu'à un facteur 33. Le modèle possède un trop grand nombre de degrés de liberté, certains paramètres ne sont donc plus significatifs. Dans le cas d'une étude modèle/modèle, nous connaissons par avance la topologie du modèle à identifier, mais lorsque nous traitons des données expérimentales, ce n'est plus le cas. Un mauvais choix de modèle est donc pénalisant pour la reproductibilité et il devient impossible de converger systématiquement vers un jeu unique de paramètres.

II.1.3.2. Conclusion intermédiaire sur les modèles

Nous avons vu, à travers les exemples précédents, la difficulté de choisir un modèle qui converge vers un jeu unique de paramètres. Cet aspect est, nous l'avons vu, d'une part lié à la structure intrinsèque du modèle. Selon sa complexité et les degrés de liberté qu'il possède, obtenir des solutions paramétriques identiques à partir de différents points de départ n'est pas aisé. D'autre part, l'inadéquation entre le choix du modèle et l'objet générateur de données favorise également la dispersion des configurations paramétriques obtenues. D'un point de vue pratique, selon le comportement d'une PAC donnée, comment savoir si un modèle dédié à l'identification doit posséder 2, 3 ou plus d'étages de RC ? De plus, le comportement d'une PAC observé à travers une spectroscopie est, nous le savons, lié au point de polarisation considéré. Le modèle peut ainsi devoir être adapté en fonction du courant parcourant la pile.

Toutes ces difficultés nous ont conduits à aborder la démarche d'identification de manière différente. Plutôt que de choisir a priori la structure d'un modèle, nous avons choisi de mettre au point une méthode d'identification ne faisant aucun a priori sur cette structure. C'est au cours du processus d'identification lui-même que sera automatiquement choisi le nombre d'étages RC nécessaires au meilleur fitting possible des données expérimentales. La procédure mise au point utilise donc la notion de modèle « auto-adaptatif ».

II.1.4. Modèles sans a priori

D'après le paragraphe précédent, nous avons vu que l'exploitation d'une SIE par identification optimisation d'un modèle à structure figée n'apporte pas entière satisfaction. Pour être robuste, précise et reproductible, cette approche par identification nécessite, d'une part de connaître par avance le modèle le plus approprié à une expérimentation donnée, et, d'autre part, que le modèle manipulé ne conduise pas à des variances importantes des paramètres identifiés. Une approche possible consiste à fixer certains paramètres par avance pour limiter le nombre de degrés de liberté [TAN-14]. Il est aussi possible de se placer dans des conditions opératoires les plus favorables possibles pour décrire au mieux certains phénomènes comme la diffusion ([BUL-05]).

Nous nous sommes orientés vers une autre stratégie de modélisation qui consiste à manipuler un modèle dont la structure est évolutive au cours du processus d'identification et dont la formulation réduit le nombre de degrés de liberté, favorisant ainsi la reproductibilité des résultats.

II.1.4.1. Identification sans a priori d'un spectre de constantes de temps

II.1.4.1.1. Procédure de construction du modèle

Le principe proposé pour la construction automatique du modèle consiste à réaliser des identifications successives avec, pour chacune d'elles, un modèle construit à partir d'une identification précédente.

Pour mieux comprendre le principe de l'algorithme proposé, nous introduisons la notion de spectre de constantes de temps et son lien avec les modèles RC. La Figure II.23 montre un réseau de Foster et sa représentation sous forme de spectre de constantes de temps. Dans cette représentation, chaque dipôle RC est placé dans un plan $R(\tau)$. L'axe des abscisses permet de faire apparaître les constantes de temps $\tau_i = R_i C_i$ et l'axe des ordonnées traduit la valeur de la résistance R_i associée à la constante de temps τ_i . Nous utiliserons cette représentation dans la suite pour plus de clarté.

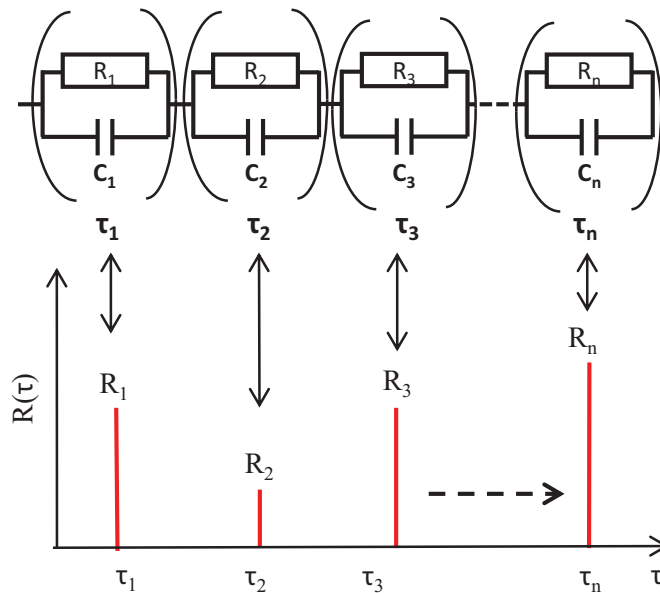


Figure II.23 : Réseau de Foster et représentation sous forme de spectre de constantes de temps. Chaque couple RC est représenté par son amplitude « R » et sa constante de temps « τ »

L'idée générale de la méthode proposée est donc de faire apparaître, par identifications successives, les constantes de temps les plus contributives à la description d'une spectroscopie donnée. Le nombre de constantes de temps du modèle recherché n'est, dans ce cas, pas connu au départ de la procédure et sera déterminé au fur et à mesure en éliminant certaines constantes de temps et en en conservant d'autres. Pour réduire les degrés de liberté du modèle, les différentes constantes de temps τ_i ne font pas partie des paramètres à identifier. Seuls les paramètres R_i seront déterminés par l'algorithme et les constantes de temps τ_i seront placées automatiquement en fonction des R_i identifiées comme les plus significatives.

- **Etape 1 : premier passage**

Lors de ce premier passage, un premier modèle pour l'identification doit être construit. L'approche proposée se base sur la représentation sous forme de spectre de constantes de temps. Une répartition logarithmique de N_τ constantes de temps est réalisée sur l'axe des τ du spectre entre 2

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

constantes de temps τ_{min} et τ_{max} . Le choix des valeurs τ_{min} et τ_{max} est lié aux fréquences f_{min} et f_{max} du domaine fréquentiel balayé par la SIE. Le modèle équivalent circuit construit lors de cette première étape est donc une impédance constituée de N_τ cellules RC de Foster dont les τ_i sont connues et liées au placement logarithmique réalisé, mais dont les R_i restent à identifier. Notre modèle contient aussi une résistance R_{elec} et une inductance L_{elec} en série, modélisant la résistance et l'inductance électrique haute fréquence de la PAC.

Ensuite, un vecteur initial contenant les paramètres R_i est tiré aléatoirement entre des bornes. Ces bornes ont pour minimum 0 et pour maximum le diamètre du cercle d'impédance mesuré sur le Nyquist. Le spectre initial ainsi formé est représenté Figure II.24a. L'influence du tirage aléatoire des paramètres initiaux sera étudiée au prochain paragraphe.

Dans une première phase, l'algorithme d'optimisation va alors trouver les R_i correspondant à chacune des τ_i . Certaines de ces valeurs seront nulles ; c'est donc que la constante de temps τ_i associée n'est pas significative par rapport au comportement impédant de la pile. Il est ainsi possible d'éliminer les couples $R_i C_i$ associés et donc de simplifier le modèle. Le spectre obtenu après cette première étape d'optimisation est présenté sur la Figure II.24 (b). Il fait apparaître toutes les constantes de temps initiales, même celles dont l'amplitude R_i est nulle.

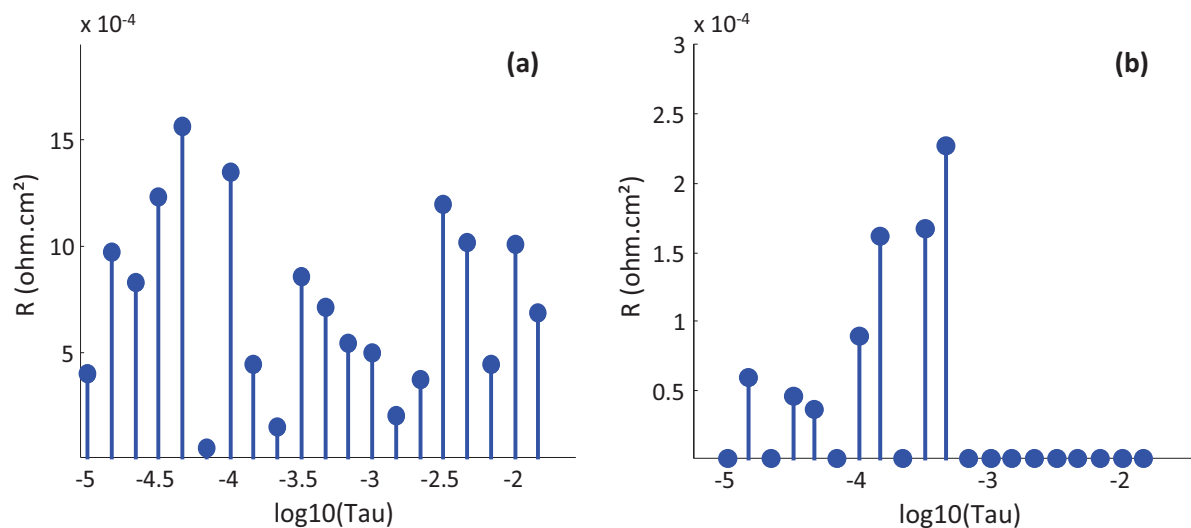


Figure II.24 : Spectre de constantes de temps initial (pour cette première étape) avec des « R » aléatoires (a) et spectre optimisé (b)

Nous voyons clairement que certaines zones contiennent les couples RC significatifs, tandis que d'autres n'en contiennent aucun. Le découpage initial obtenu par répartition logarithmique des τ_i n'est cependant pas optimal en terme de précision. Il est alors intéressant d'affiner la localisation des constantes de temps dans ces zones « significatives ». C'est l'objectif de l'étape 2.

• Etape 2 : Affinement du résultat

L'étape suivante consiste à affiner la localisation des constantes de temps par itérations successives. Comme les constantes de temps τ_i ont été fixées arbitrairement par répartition logarithmique, il y a peu de chances pour qu'elles soient localisées avec précision. Nous allons donc rajouter des couples RC à notre modèle dans les zones de constantes de temps « significatives ». Dans les zones « non significatives », nous supprimons les couples RC : pour cela, un seuil est défini pour les R_i en dessous duquel nous supprimons le couple RC associé, comme illustré en Figure II.25.

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

Ce seuil est choisi en ne conservant que les R_i dont la valeur est supérieure au dixième de la plus grande des valeurs de résistances identifiées lors du premier passage. Ce seuil peut bien évidemment facilement être modifié selon les besoins.

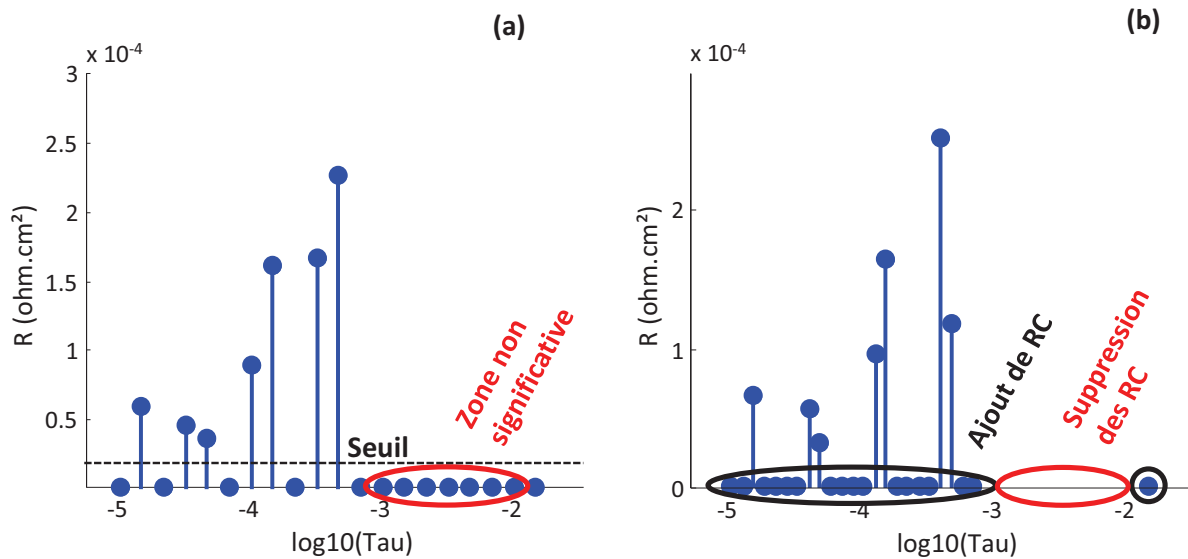


Figure II.25 : Spectre de constantes de temps avant (a) et après un premier redécoupage (b)

L'ajout de couples RC se fait comme suit. Chaque intervalle $\Delta\tau$ est étudié : si l'une des amplitudes « R » de part et d'autre dépasse le seuil, l'intervalle est coupé en deux, créant ainsi une constante de temps supplémentaire (Figure II.26). Si les deux couples RC définissant cet intervalle sont inférieurs au seuil, ils sont supprimés.

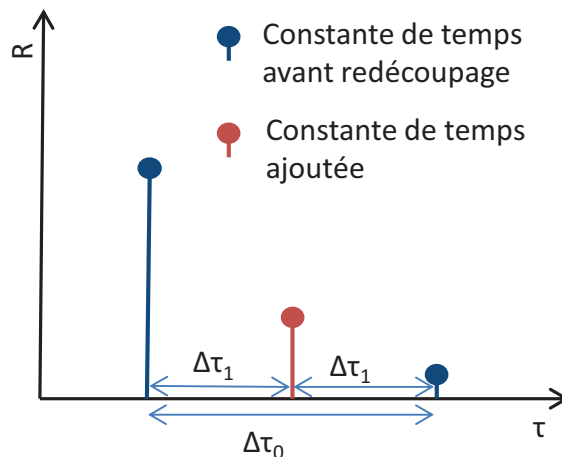


Figure II.26 : Etape de découpage du spectre : intervalle avant ($\Delta\tau_0$) et après ($\Delta\tau_1$). Nouveau couple RC en rouge

Une amplitude R_i est tirée de manière aléatoire entre les bornes précédemment citées, et est attribuée aux nouvelles constantes de temps. A la fin de cette étape, on dispose d'un nouvel ensemble de N'_τ constantes de temps τ'_i déterminé automatiquement et un nouveau modèle à identifier est construit. Il comporte N'_τ cellules RC dont il faut identifier les N'_τ résistances. Une nouvelle étape d'optimisation est alors lancée avec cette nouvelle formulation.

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

Ce processus est réitéré avec pour conséquence, à chaque étape, une diminution de l'intervalle $\Delta\tau$ entre deux constantes de temps. Cela nous oblige à fixer un critère d'arrêt à l'algorithme : dès qu'une précision suffisante sur $\Delta\tau$ est atteinte, nous conservons le dernier spectre obtenu. Cette précision peut être aussi grande que l'on souhaite, mais nous nous bornons à une limite physique qu'est la fréquence maximale de l'appareil d'acquisition de la SIE (200 kHz, soit $\Delta\tau_{\min} = 5\mu\text{s}$ dans notre cas). La procédure de ces deux premières étapes est représentée en Figure II.27.

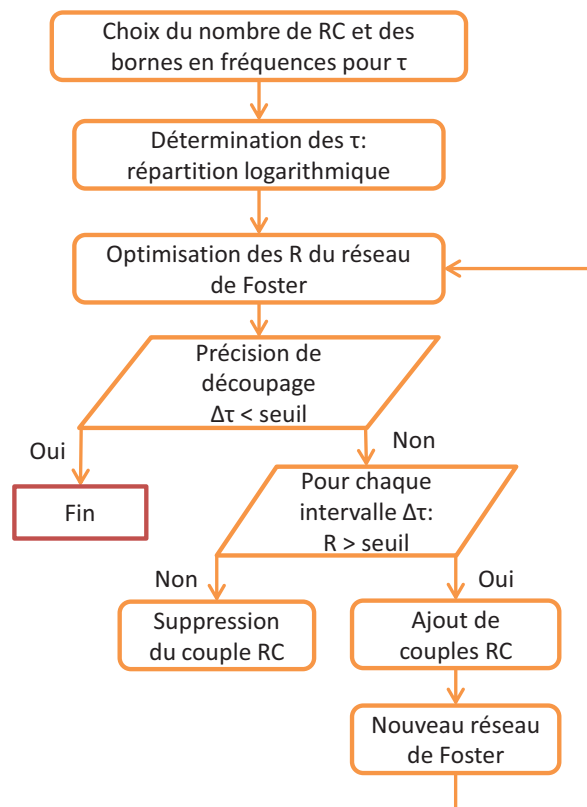


Figure II.27 : Procédure d'optimisation du réseau de Foster

- **Dernière étape : concaténation pour obtention du modèle final**

Cette étape consiste à concaténer les couples RC adjacents lorsque le critère de précision $\Delta\tau$ est atteint. En effet, même lorsque le $\Delta\tau$ devient très petit, il peut persister plusieurs valeurs de résistance significatives (au-dessus du seuil fixé) pour des constantes de temps adjacentes. Cependant, en dessous du seuil de précision $\Delta\tau_{\min}$ que nous nous sommes fixé, nous considérons que deux constantes de temps non nulles consécutives n'en forment qu'une seule en réalité. Nous allons donc les concaténer en sommant leurs amplitudes et en leur attribuant une nouvelle abscisse, moyenne des deux précédentes.

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

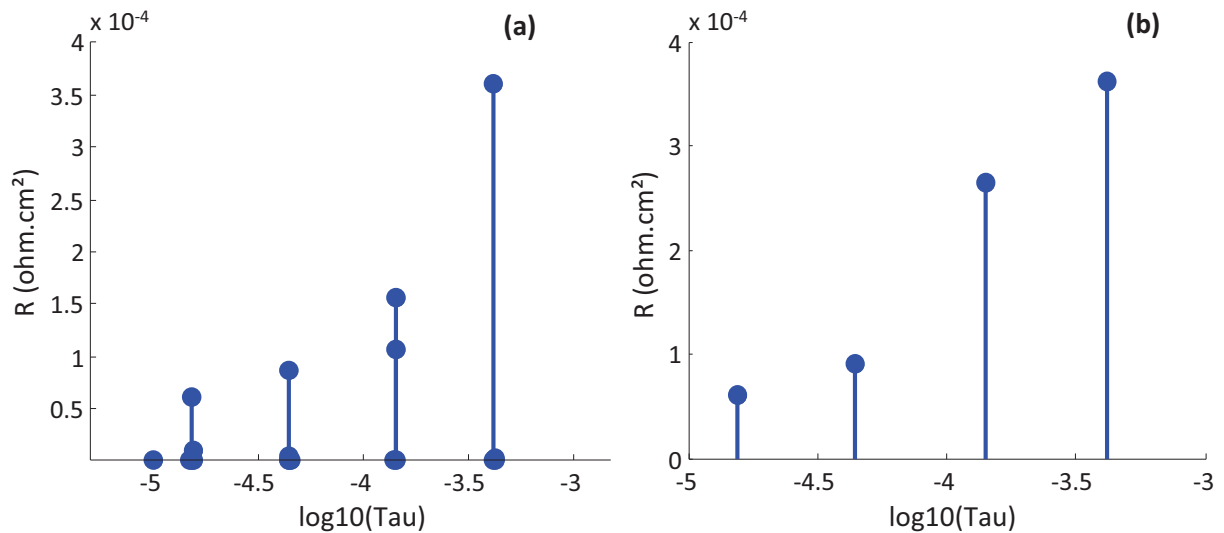


Figure II.28 : Dernière étape d'optimisation du spectre (a) et concaténation des couples RC adjacents (b)

Finalement, l'algorithme permet d'aboutir à un nombre restreint de couples RC sans jamais avoir présumé de leur nombre. Nous allons illustrer cette capacité de convergence dans une étude modèle/modèle.

II.1.4.1.2. Vérification des performances de l'algorithme en approche modèle-modèle

Dans cette étude, nous voulons montrer les performances de l'algorithme en termes de robustesse, de précision et de reproductibilité. Nous voulons notamment nous assurer que l'algorithme :

- est capable de déterminer automatiquement la géométrie appropriée d'un modèle (nombre de cellules RC)
- retrouve les bonnes valeurs des paramètres R_i
- génère des données reproductibles grâce à la réduction du nombre de degrés de liberté du modèle.

Nous procédons comme suit. A partir d'un modèle dont les paramètres sont connus, nous simulons des données d'impédance complexe entre 1Hz et 50kHz. Ce diagramme de Nyquist est fourni à l'algorithme et nous en récupérons les paramètres identifiés pour les comparer à ceux utilisés pour la simulation. Nous voulons aussi vérifier la reproductibilité des résultats, donc nous faisons 100 lancers aléatoires donnant lieu à 100 optimisations.

• Modèle à quatre RC en série (type Foster)

Un premier essai a été effectué avec un modèle comportant quatre cellules RC. Nous présentons le Nyquist obtenu avec les données simulées (« mesure ») et identifiées (« modèle ») pour l'un des lancers en Figure II.29, ainsi que les erreurs relatives point par point pour les parties réelles et imaginaires de l'impédance.

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

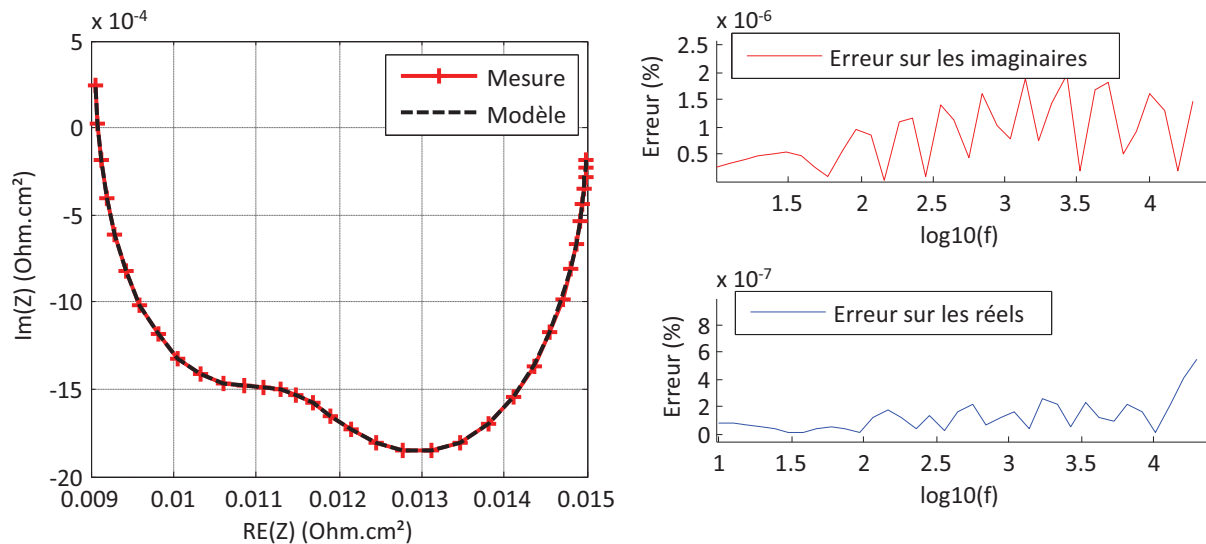


Figure II.29 : Nyquist et erreur relatives pour l'identification d'un modèle à quatre couples RC

Nous obtenons un fitting excellent pour l'identification de ce modèle. Voyons maintenant les paramètres identifiés. Nous avons synthétisé dans le Tableau II. 5 plusieurs résultats issus de 100 lancers aléatoires. Nous donnons d'une part les paramètres utilisés pour la simulation du Nyquist, ceux obtenus après identification pour l'un des lancers et l'erreur entre les deux, et d'autre part le rapport entre la valeur maximum et minimum de chaque paramètre (pour vérifier leurs plages de variation).

Paramètres	Valeurs simulées	Valeurs identifiées	Erreur (%)	Rapport max/min
τ_1 (s)	1,00E-03	1,00E-03	1,28E-04	1,0000
τ_2 (s)	5,00E-04	5,00E-04	2,08E-04	1,0003
τ_3 (s)	1,00E-04	1,00E-04	8,50E-11	1,0009
τ_4 (s)	5,00E-05	5,00E-05	6,37E-04	1,0004
R_1 (Ohm.cm ²)	2,00E-03	2,00E-03	4,29E-02	1,0012
R_2 (Ohm.cm ²)	1,50E-03	1,50E-03	2,84E-02	1,0056
R_3 (Ohm.cm ²)	5,00E-04	5,00E-04	2,01E-02	1,0035
R_4 (Ohm.cm ²)	2,00E-03	2,00E-03	1,21E-03	1,0024

Tableau II. 5 : Paramètres simulés (modèle à quatre cellules RC) et identifiés par l'algorithme

Nous constatons tout d'abord que l'algorithme arrive à identifier le bon nombre de constantes de temps, sans présupposer d'un modèle. Ensuite, les paramètres identifiés correspondent aux paramètres simulés, avec des erreurs très faibles. Enfin, le rapport max/min de chaque paramètre est très proche de 1, ce qui signifie que la dispersion des résultats est très faible.

- **Modèle à trois RC en série (type Foster)**

Nous voulons vérifier que l'algorithme fonctionne bien pour différentes topologies de modèle, et notamment pour un Nyquist où l'on ne distingue qu'un seul cercle d'impédance. Nous allons donc simuler un modèle à trois RC, avec des constantes de temps suffisamment proches pour ne pas être clairement apparentes sur le Nyquist. Ce Nyquist est présenté à la Figure II.30.

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

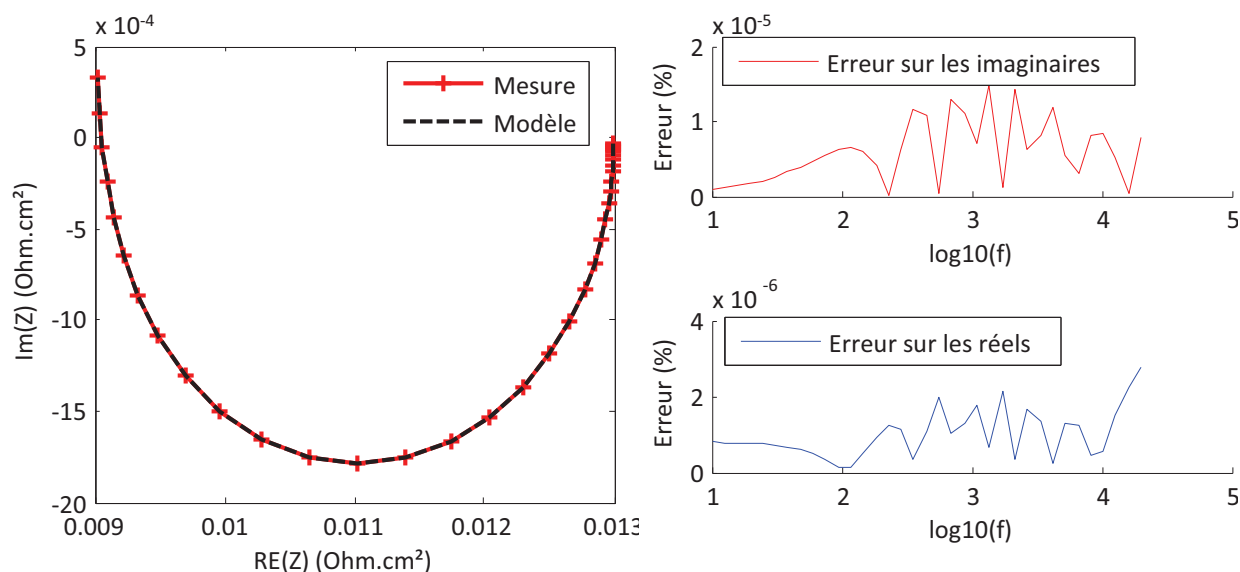


Figure II.30 : Nyquist et erreur relatives pour l'identification d'un modèle à trois couples RC

Cette fois encore, l'algorithme converge avec une très bonne précision. Nous présentons les résultats des optimisations de la même manière que pour le cas précédent dans le Tableau II. 6.

Paramètres	Valeurs simulées	Valeurs identifiées	Erreur (%)	Rapport max/min
τ_1 (s)	2,00E-04	2,00E-04	4,59E-03	1,0005
τ_2 (s)	1,00E-04	1,00E-04	5,42E-02	1,0104
τ_3 (s)	8,00E-05	8,00E-05	5,84E-02	1,0039
R_1 (Ohm.cm ²)	1,50E-03	1,50E-03	2,48E-02	1,0021
R_2 (Ohm.cm ²)	5,00E-04	4,94E-04	1,28E+00	1,1195
R_3 (Ohm.cm ²)	2,00E-03	2,01E-03	3,12E-01	1,0261

Tableau II. 6 : Paramètres simulés (modèle à trois cellules RC) et identifiés par l'algorithme

Les conclusions pour cette identification restent identiques aux précédentes : l'algorithme retrouve la bonne topologie du modèle (trois constantes de temps), les valeurs des paramètres sont identifiées avec une très faible erreur et la reproductibilité est très bonne, exceptée pour R_2 . La variabilité de ce paramètre peut s'expliquer par sa plus faible amplitude comparée aux deux autres R_i . Sa contribution à l'impédance totale est moindre, ce qui rend plus difficile son identification.

Pour illustrer ce point, nous avons mis en place une méthode de tracé du Nyquist originale. Nous représentons la contribution de chaque couple RC en traçant la partie imaginaire de l'impédance calculées pour un couple RC en fonction de l'impédance totale du modèle, soit $\text{Im}(Z_i) = f(\text{Re}(Z_{\text{total}}))$. Nous présentons en Figure II.31 les Nyquist ainsi tracés pour les deux modèles étudiés dans cette partie.

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

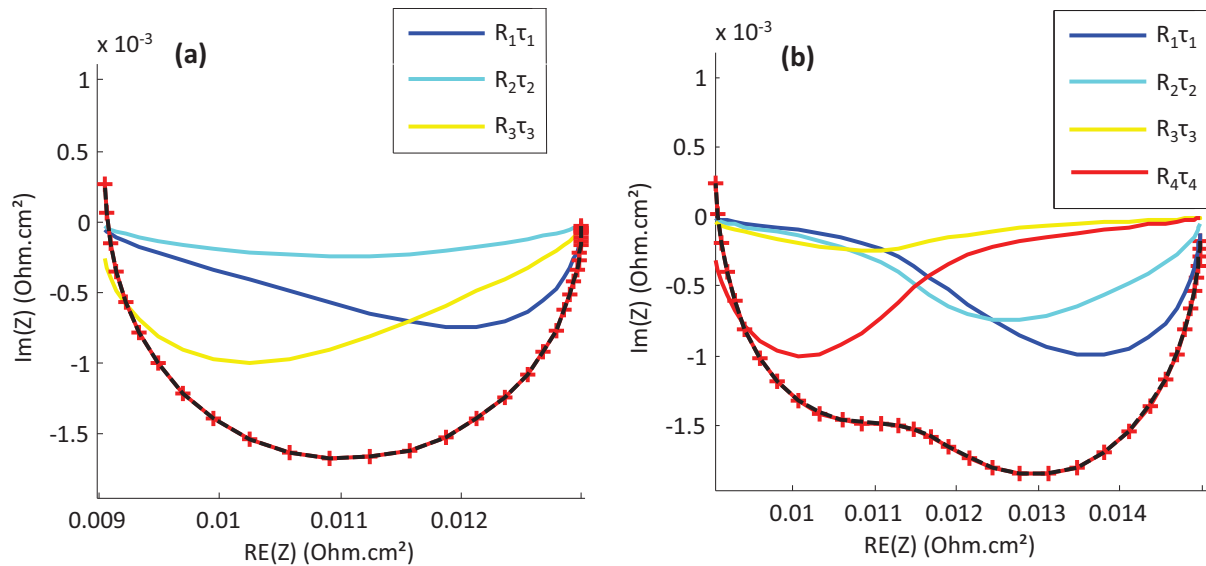


Figure II.31 : Nyquist des deux modèles à trois (a) et quatre (b) couples RC et contributions respectives de chacun

Cette représentation permet de distinguer facilement la contribution de chaque couple RC à l'impédance totale, ainsi que la zone fréquentielle ou celle-ci est prépondérante (à gauche du demi-cercle les hautes fréquences, à droite les basses fréquences). Nous pouvons ainsi constater que le couple $R_2\tau_2$ du modèle à 3 RC n'a qu'une faible contribution à la valeur de l'impédance totale, ce qui confirme la conclusion précédente quant à la difficulté qu'a l'optimiseur à identifier ces deux paramètres.

- **Modèle à trois RC et une puissance non entière (Figure II.16 (a))**

Nous reprenons ici l'exemple du paragraphe II.1.3.1.3 pour comparer l'algorithme d'extraction du spectre de constantes de temps à une identification paramétrique « classique ». Bien évidemment, nous ne pouvons pas ajouter de puissance non entière dans le modèle extrait automatiquement ; nous allons simplement constater comment se comporte l'algorithme dans un cas complexe où nous n'identifions pas un modèle composé uniquement de dipôles RC. Nous voulons aussi nous assurer que l'algorithme est toujours capable de converger vers un jeu unique de paramètres. Pour cela, nous effectuons toujours 100 lancers aléatoires et comparons les résultats.

Le Nyquist obtenu pour l'un de ces résultats est présenté en Figure II.32 ainsi que les erreurs relatives.

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

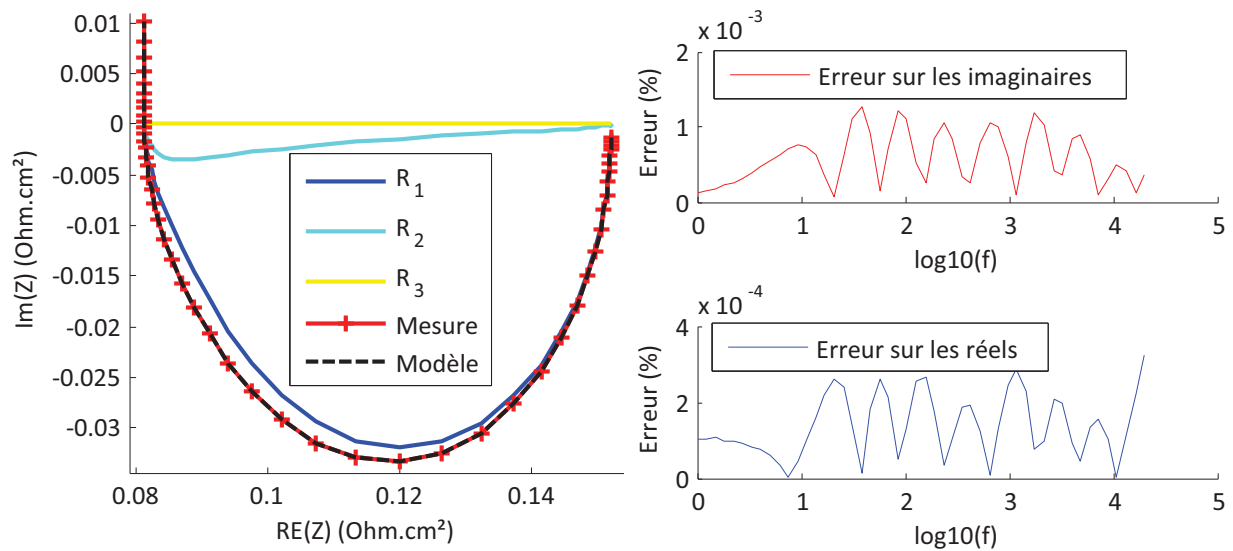


Figure II.32 : Nyquist et erreur relatives pour l'identification d'un modèle à trois couples RC et une puissance non entière

La convergence obtenue pour les 100 lancers est très bonne (erreur globale autour de $7 \cdot 10^{-4} \%$), bien que supérieure à celle de l'identification classique (de l'ordre de $10^{-6} \%$, cf. paragraphe II.1.3.1.3).

Nous avons tracé le résultat d'une identification sous forme de spectre de constantes de temps (Figure II.33).

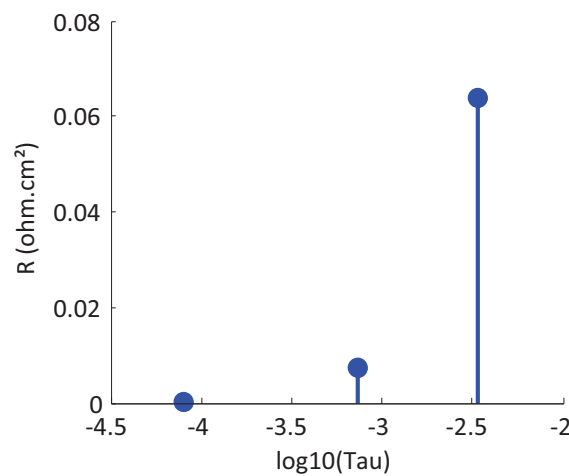


Figure II.33 : Spectre de constantes de temps pour l'identification d'un modèle à trois RC avec une puissance non entière

L'algorithme permet de retrouver trois constantes de temps. Cependant, l'absence de puissance non entière dans le modèle optimisé ne permet pas d'aboutir à une convergence vers les valeurs qui ont servi à simuler la « mesure » (Nous donnons les résultats identifiés à titre indicatif dans le Tableau II. 7).

Paramètres	Valeurs identifiées	Rapport max/min
C_1 (F/cm ²)	5,37E-02	1,0000
C_2 (F/cm ²)	1,01E-01	1,0003
C_3 (F/cm ²)	9,65E-01	1,0206
R_1 (Ohm.cm ²)	6,38E-02	1,0001
R_2 (Ohm.cm ²)	7,19E-03	1,0005
R_3 (Ohm.cm ²)	8,26E-05	1,0311

Tableau II. 7 : Paramètres simulés (modèle à trois cellules RC et puissance non entière) et identifiés par l'algorithme ainsi que plage de variation des résultats

Nous faisons aussi apparaître dans ce tableau la plage de variation des paramètres identifiés, toujours sous la forme d'un rapport maximum/minimum. C'est ici que la méthode d'extraction du spectre de constantes de temps prouve tout son intérêt : elle permet de converger vers un jeu unique de paramètres (avec un rapport maximum de 1,03 contre 530 avec une identification classique).

Cet algorithme permet donc d'approcher un modèle à une puissance non entière avec seulement trois couples RC, et, qui plus est, en obtenant un jeu de paramètres unique (à quelques pourcents près), ce dont nous étions incapables avec une optimisation « classique ».

- **Modèle à deux RC et impédance de Warburg (Figure II.16 (b))**

Toujours avec un exemple du paragraphe II.1.3.1.3, nous étudions cette fois la capacité de l'algorithme à extraire les paramètres d'un modèle avec impédance de Warburg. Encore une fois, nous allons utiliser un modèle composé uniquement de dipôles RC pour identifier les paramètres d'un modèle contenant une impédance plus complexe. De plus, nous voulons toujours nous assurer que l'algorithme est capable de converger vers un jeu unique de paramètres pour 100 lancers aléatoires.

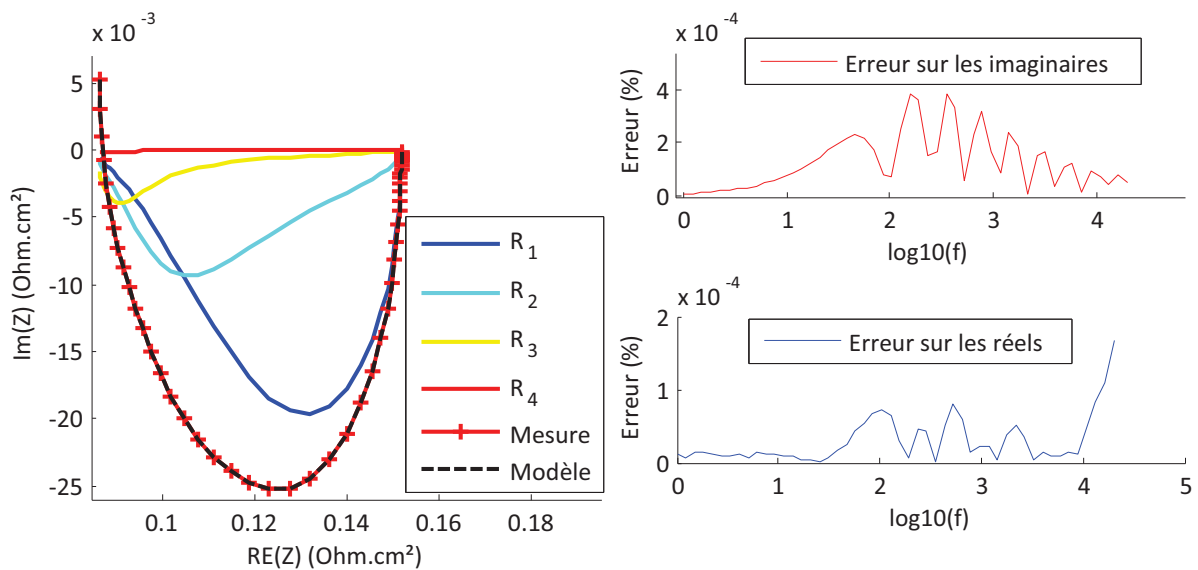


Figure II.34 : Nyquist et erreur relatives pour l'identification d'un modèle à deux couples RC et impédance de Warburg

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

L'un des résultats d'optimisation est présenté en Figure II.34. Nous constatons que l'algorithme identifie quatre constantes de temps au lieu de trois. Le fitting du Nyquist est toujours très bon avec une erreur globale comprise autour de 4.10^{-4} % (contre 1.10^{-6} % pour l'optimisation « classique » qui reste meilleure).

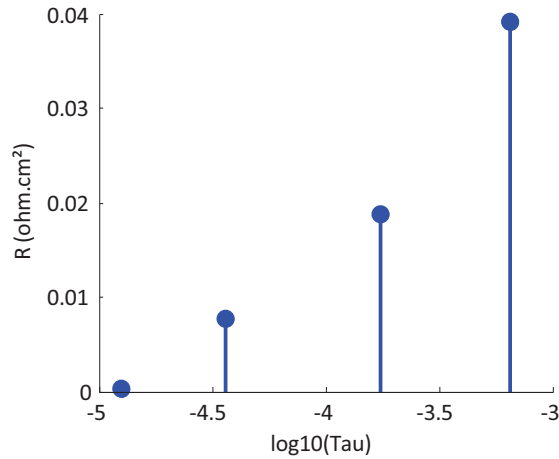


Figure II.35 : Spectre de constantes de temps pour l'identification d'un modèle à deux couples RC et impédance de Warburg

Les quatre constantes de temps obtenues ne correspondent pas du tout aux paramètres simulés avec le modèle à impédance de Warburg. Cependant, comme dans l'exemple précédent, l'intérêt de cet algorithme est de converger vers un jeu unique de paramètres quel que soit l'objet étudié (et donc quelle que soit la PAC) sans présupposer d'un modèle. Le Tableau II. 8 illustre la plage de variation réduite des paramètres identifiés, ce qui confirme l'unicité de la solution obtenue. Nous faisons aussi apparaître les valeurs des paramètres identifiés à titre indicatif.

Paramètres	Valeurs identifiées	Rapport max/min
C_1 (F/cm ²)	1,64E-02	1,0000
C_2 (F/cm ²)	9,35E-03	1,0002
C_3 (F/cm ²)	4,57E-03	1,0008
R_1 (Ohm.cm ²)	3,93E-02	1,0002
R_2 (Ohm.cm ²)	1,87E-02	1,0001
R_3 (Ohm.cm ²)	7,78E-03	1,0023

Tableau II. 8 : Paramètres simulés (modèle à deux couples RC et impédance de Warburg) et identifiés par l'algorithme ainsi que plage de variation des résultats

II.1.4.1.3. Etude par simulation d'un exemple de vieillissement

Maintenant que nous nous sommes assurés des capacités d'identification de l'algorithme d'extraction du spectre de constantes de temps, nous souhaitons l'éprouver sur un exemple de suivi de vieillissement. Pour cela, nous allons simuler le comportement d'une PAC grâce à un modèle d'impédance proche de la physique des phénomènes physico-chimiques. Ce modèle a été développé dans la thèse de G. Fontès [FON-05], puis repris dans d'autres travaux de notre laboratoire [FON-10],

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

[PHL-09]. Nous distinguons les principaux phénomènes décrits dans la section II.1.2.1 : résistance ohmique, activation électrochimique et diffusion (dans les couches d'activation et de diffusion). Ce modèle ne comporte pas de puissance non entière.

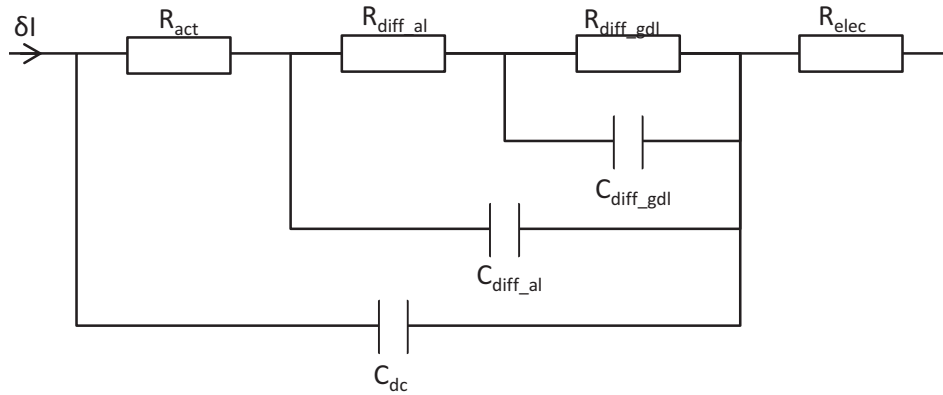


Figure II.36 : Modèle électrique équivalent (petit signal) utilisé pour simuler le vieillissement d'une PAC

Dans le modèle présenté en Figure II.36, les résistances équivalentes sont données par l'Equation II. 7 et l'Equation II. 10 développées en début de chapitre. Cependant, ici nous avons distingué les phénomènes de diffusion dans la couche d'activation (Activation Layer : al) et dans la couche de diffusion (Gas Diffusion Layer : gdl); l'équation de R_{diff} est modifiée en utilisant les courants limites dans les couches concernées (Equation II. 18).

$$R_{diff_gdl} = \frac{RT}{\beta nF} \left(\frac{1}{I_{lim_gdl} - I} \right) \text{ avec } I_{lim_gdl} = \frac{nFS D_{eff_gdl} C_{eq}}{\delta_{gdl}}$$

$$R_{diff_al} = \frac{RT}{\beta nF} \left(\frac{1}{I_{lim_al} - I} \right) \text{ avec } I_{lim_al} = \frac{nFS D_{eff_al} C_{eq}}{\delta_{al}} \left(1 - \frac{I}{I_{lim_gdl}} \right)$$

Equation II. 18

Nous avons utilisé les paramètres se rapprochant le plus possible d'ordre de grandeurs réalistes, notamment pour les coefficients de diffusion effectifs D_{eff_al} (1.10^{-8}) et D_{eff_gdl} (1.10^{-6}).

Nous avons ensuite choisi de simuler le vieillissement d'une couche de diffusion en jouant sur la valeur du paramètre D_{eff_gdl} . Ce choix a été motivé par les conclusions des travaux de G. Fontès **[FON-05]** et de V. Phlippoteau **[PHL-09]**. Dans le premier, une période de stockage d'un stack non inerté a conduit à une dégradation de la couche GDL, et dans le deuxième c'est un cyclage ON/OFF qui a conduit à l'augmentation des pertes par diffusion dans la couche d'activation.

Nous allons donc simuler une SIE pour le modèle « sain », puis quatre autres pour un modèle de pile « dégradée » en faisant diminuer D_{eff_gdl} de 1%, 2%, 5% et 10%. Les cinq Nyquist sont illustrés dans la Figure II.37. Nous constatons que les variations appliquées à D_{eff_gdl} ont très peu d'impact sur l'impédance totale de la PAC : pour le cas le plus dégradé (D_{eff_gdl} diminué de 10%), la résistance totale (ou résistance basse fréquence) est augmentée de seulement 0,63%. Nous allons tout de même éprouver notre algorithme sur ce cas de figure où le vieillissement est minime.

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

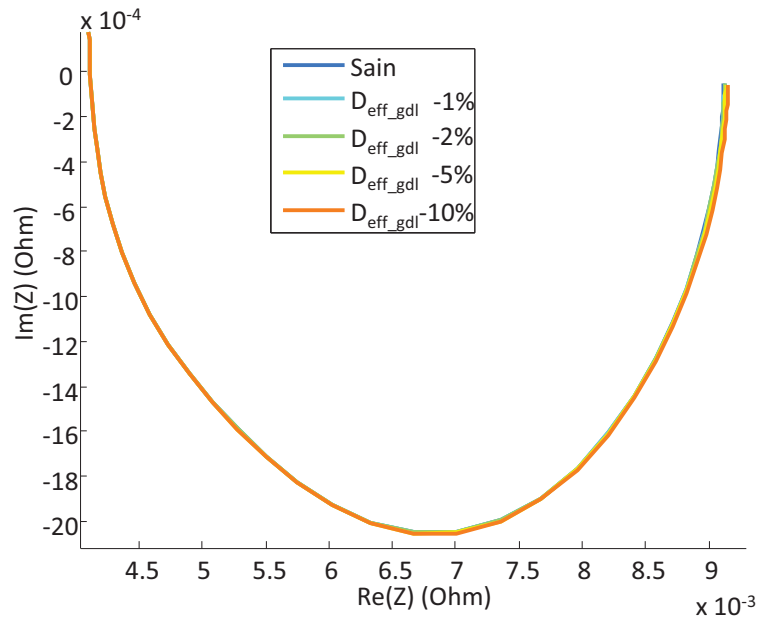


Figure II.37 : Nyquist obtenus lors de la simulation du vieillissement de la couche de diffusion

Nous avons calculé les variations des différentes résistances utilisées pour la simulation du vieillissement ; R_{diff_gdl} varie dans les mêmes proportions que D_{eff_gdl} et R_{diff_al} est aussi impactée, dans une moindre mesure, par l'intermédiaire de I_{lim_al} (qui dépend de I_{lim_gdl} cf. Equation II. 18). Par contre cette variation de D_{GDL} n'a qu'une faible influence sur la résistance totale du modèle, et nous retrouvons bien les 0,63% de variation du diamètre du cercle de Nyquist simulé.

Paramètre	Valeur Sain (Ohm)	Variation pour D_{eff_gdl} - 1%:	Variation pour D_{eff_gdl} - 2%:	Variation pour D_{eff_gdl} - 5%:	Variation pour D_{eff_gdl} - 10%:
R_{act}	2,87E-03	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
R_{diff_al}	1,97E-03	0,05%	0,10%	0,27%	0,57%
R_{diff_gdl}	1,76E-04	1,06%	2,13%	5,51%	11,67%
Somme	5,02E-03	0,06%	0,12%	0,30%	0,63%

Tableau II. 9 : Paramètres utilisés pour simuler le vieillissement. Valeurs en « sain » et variation pour les cas dégradés

Voyons maintenant les spectres de constantes de temps obtenus pour les différents instants du vieillissement. L'algorithme d'extraction permet d'identifier un modèle sous forme de réseau de Foster (chaîne série de dipôles RC), mais le modèle qui a servi à simuler le vieillissement est un réseau de type Cauer (dipôles RC imbriqués). Pour comparer les résultats, nous allons devoir effectuer une transformation des paramètres de Foster en paramètres de Cauer. A ce stade, nous avons choisi de faire apparaître des constantes de temps de Cauer, bien que ces constantes n'aient pas de réalité physique. Elles sont calculées en faisant le produit de chaque résistance avec sa capacité associée ($R_{act} \cdot C_{dc}$, $R_{diff_al} \cdot C_{diff_al} \dots$). Sur la Figure II.38, nous présentons les spectres de

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

constantes de temps extraits sous forme de Foster ainsi que ces mêmes spectres transformés en réseau de Cauer.

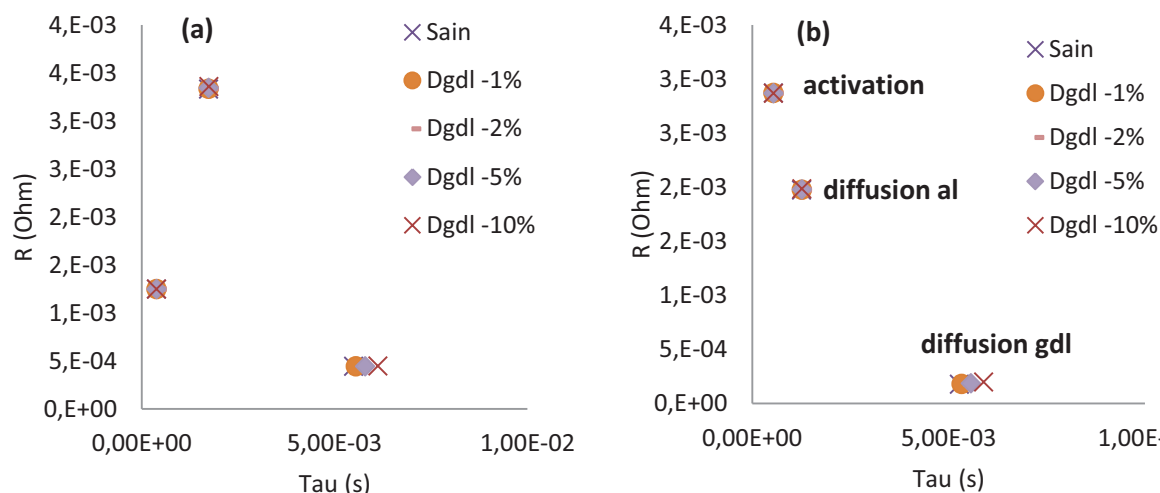


Figure II.38 : Spectres de constantes de temps extraits par l'algorithme pour la simulation de vieillissement (a) sous forme de Foster et (b) : après transformation sous forme de Cauer (à chaque constante, le phénomène associé est indiqué)

Les paramètres identifiés doivent être mis sous forme de Cauer pour être comparés à ceux du modèle qui a servi pour la simulation. A titre de comparaison, nous étudions non pas les valeurs des paramètres, mais les écarts en pourcentage entre les valeurs simulées et identifiées (Tableau II. 10).

Paramètre	Sain	Dgdl -1%:	Dgdl -2%:	Dgdl -5%:	Dgdl -10%:
R_{act}	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
R_{diff_al}	0,00%	0,00%	-0,01%	-0,01%	-0,01%
R_{diff_gdl}	0,01%	0,03%	0,02%	0,04%	0,03%
C_{dc}	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
C_{diff_al}	0,00%	0,00%	0,00%	0,01%	0,01%
C_{diff_gdl}	0,00%	-0,04%	-0,02%	-0,06%	-0,06%

Tableau II. 10 : Ecarts entre les paramètres simulés et identifiés

Nous constatons que l'algorithme permet de retrouver avec une très grande précision (erreurs inférieures à 0,1%) les données simulées. Ce résultat est d'autant plus remarquable car nous avons simulé un vieillissement de très faible ampleur. Nous pouvons donc envisager d'utiliser cet algorithme d'extraction du spectre de constantes de temps pour effectuer un suivi de l'état de santé d'une PAC.

II.1.4.2. Application de l'algorithme à des données expérimentales

Nous avons lancé au sein du laboratoire des essais de vieillissement sur des monocellules. Ces essais ont pour but de valider un concept d'hybridation directe d'une PAC et d'un supercondensateur, développé dans la thèse de Benoît Morin [MOR-13]. L'apport de cette hybridation doit se faire sur la durée de vie des PAC : en effet, les supercondensateurs ont pour rôle de filtrer une partie de la dynamique du courant imposé. Pour vérifier cette hypothèse, un profil de

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

courant de type aéronautique est appliqué pendant plusieurs centaines d'heures et des caractérisations régulières sont effectuées.

II.1.4.2.1. Protocole expérimental du vieillissement

Les essais de vieillissement sont effectués sur quatre monocellules de la société AREVA Stockage d'Énergie (ASE). Ces piles de 25 cm² fonctionnent en H₂/O₂. Deux d'entre elles sont hybridées par des supercondensateurs (PAC 3 et 4), les deux autres non (PAC 1 et 2). Nous allons distinguer deux phases dans le fonctionnement de ces piles : les phases de vieillissement à proprement parler et les phases de caractérisation. Ces phases de caractérisation seront nommées en fonction du temps de fonctionnement auquel elles ont lieu : t₀ correspond à la mise en route, t₂₅₁ correspond à 251h de profil de vieillissement. Lors des phases de vieillissement, un courant fortement dynamique est imposé (Figure II.39).

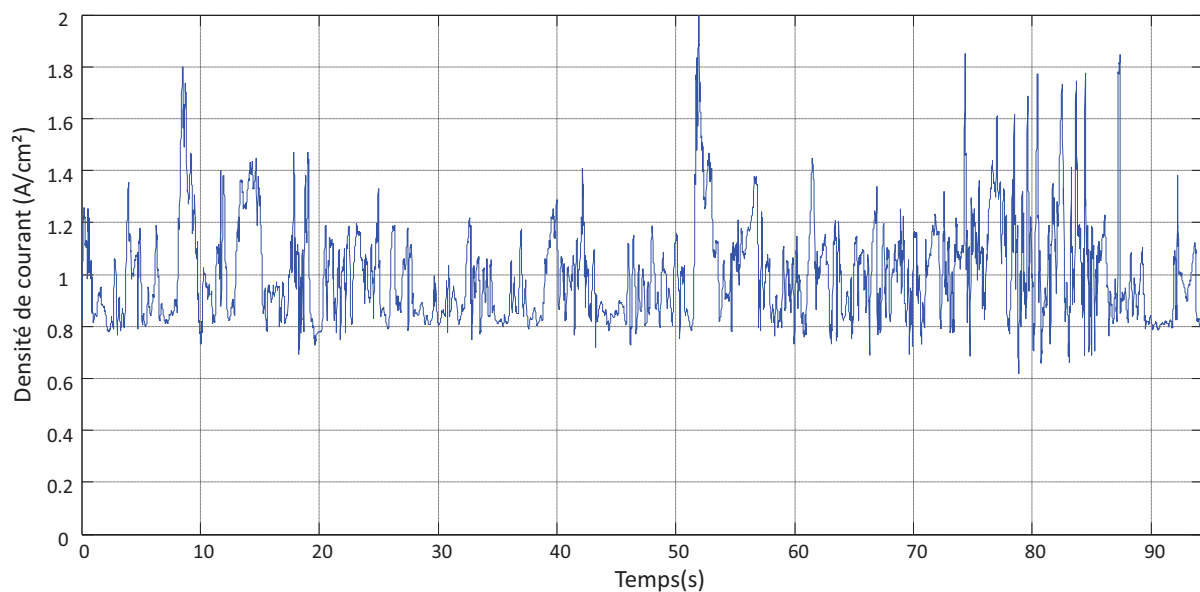


Figure II.39 : Courant imposé aux quatre piles lors des phases de vieillissement

Les caractérisations se font à l'aide d'un appareil développé par le LAPLACE et la société ASE, le Diagnostack, qui permet à la fois de contrôler la charge active pour imposer les différents paliers de courant et SIE, et qui sert aussi d'analyseur de fonctions de transfert, permettant d'obtenir les Nyquist.

- **Phases de vieillissement**

C'est lors de ces phases que les PAC accomplissent la majeure partie de leurs heures de fonctionnement. Elles sont montées sur un banc de vieillissement (Figure II.40) où la distribution fluïdique est faite en parallèle. Deux détendeurs permettent de contrôler les pressions en entrée de chaque ligne de gaz. Seules des micro-vannes manuelles contrôlent les débits de fuite. Nous fonctionnons à débit de fuite constant, la stœchiométrie n'est donc pas contrôlée. Aucune humidification des gaz n'est réalisée car nous fonctionnons avec de l'oxygène pur et non pas de l'air, l'eau produite par la réaction suffit à hydrater la membrane. La température est contrôlée par un double asservissement sur des couvertures chauffantes et des micro-ventilateurs.

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

Par ailleurs, les piles sont branchées en série électriquement, ce qui nous assure qu'elles voient passer le même courant (à l'exception des piles hybridées où le courant se sépare entre la cellule et le supercondensateur concerné).

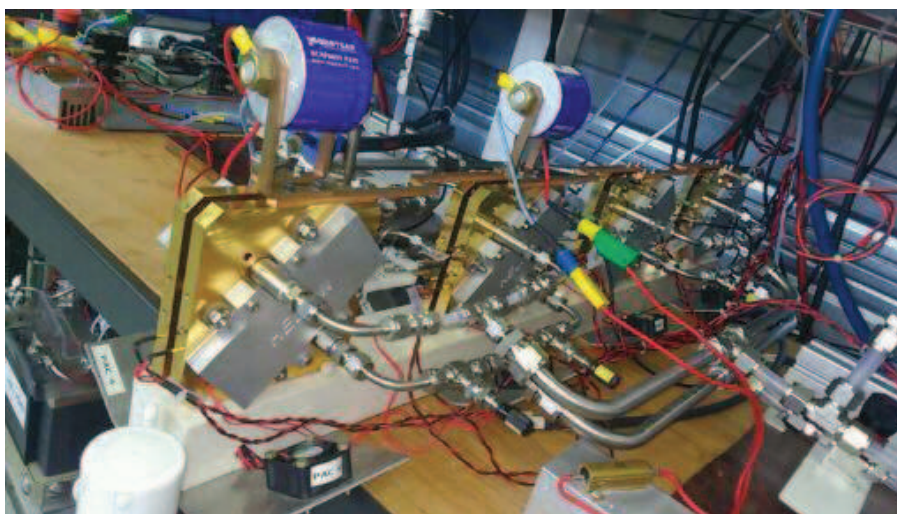


Figure II.40 : Monocellules montées sur le banc de vieillissement

L'ensemble des conditions opératoires lors des phases de vieillissement est résumé dans le Tableau II. 11

Courant moyen (A/cm ²)	Courant maximal (A/cm ²)	P _{O₂} /P _{H₂} (bara)	T (°C)	Débits de fuite D _{O₂} /D _{H₂} (mL/min)
1	2	2/2	65	50/50

Tableau II. 11 : Conditions opératoires lors des phases de vieillissement

Nous avons aussi effectué un grand nombre de caractérisations sur ce banc, mais nous nous sommes aperçus que les résultats obtenus n'étaient pas fiables. Plusieurs paramètres fluidiques ne sont pas contrôlés suffisamment précisément, ce qui introduit une trop grande incertitude sur les mesures. Par exemple, les micro-vannes ont tendance à s'engorger par moments, ce qui crée une chute du débit de la pile associée. De plus, les quatre piles étaient caractérisées en même temps, ce qui posait des problèmes de mode commun sur le Diagnostack. Donc à partir de t251, les quatre PAC ont dû être démontées à chaque caractérisation pour être testées une par une sur un autre banc. Dans la suite nous suivons au final l'évolution des performances entre t251 et t420.

• Phases de caractérisation sur banc monocellule

Ce banc de test pour piles de faible puissance (ou banc monocellule) a été conçu pour un contrôle très fin des conditions opératoires. Nous pouvons notamment ajuster les débits en fonction du courant, ce qui permet de fonctionner à stœchiométrie fixe (sauf pour les deux paliers aux plus faibles courants, mais que nous ne traiterons pas). Les pressions sont cette fois contrôlées en sortie. Nous n'humidifions toujours pas les gaz. Les conditions opératoires des caractérisations effectuées sur ce banc sont données dans le Tableau II. 12.

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

P_{O_2}/P_{H_2} (bara)	T (°C)	stœchiométrie $\lambda_{O_2}/\lambda_{H_2}$
2/2	70	1,4/1,2

Tableau II. 12 : Conditions opératoires lors des phases de caractérisation sur banc monocellule

Enfin, le profil de caractérisation appliqué aux PAC comporte trois phases : deux échelons de courant pour passer d'un palier de courant à l'autre, une SIE et un point stabilisé pour pouvoir tracer la courbe de polarisation. Sur les deux échelons, nous utilisons le premier qui a une amplitude de 1A et pendant lequel le débit de fuite n'est ajusté qu'après une minute. Cet échelon nous servira pour l'extraction du spectre de constantes de temps par déconvolution (cf. II.1.5). Ensuite, après 2 minutes de stabilisation, une SIE est effectuée. L'amplitude du signal est de 1 A (sur les paliers supérieurs à 5A), la fréquence max de 50 kHz et la fréquence min de 0,1 Hz. Un zoom sur un palier de courant est fait en Figure II.41.

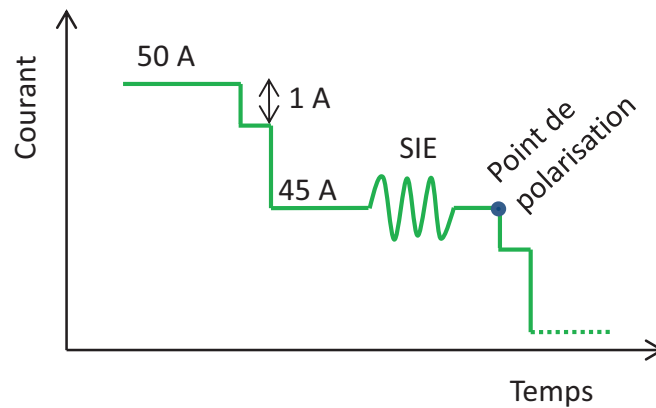


Figure II.41 : Zoom sur un palier de courant lors de la caractérisation des PAC

Les SIE ont été faites pour des paliers de courant tous les 5A entre 50A et 10A, puis à 7,5A, 5A, 3,25A, 2A, 1A, 0,5A et 0,2A. Nous disposons donc de 16 Nyquists pour chaque pile et à chaque temps de caractérisation.

Pour illustrer la différence de mesure entre les deux bancs de tests, nous avons comparé les spectroscopies obtenues à t250 et t251, à 50A et pour deux piles différentes (Figure II.42). Entre ces deux temps, aucune heure de vieillissement n'a été effectuée, ce sont deux caractérisations successives faites sur chacun des deux bancs de tests.

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

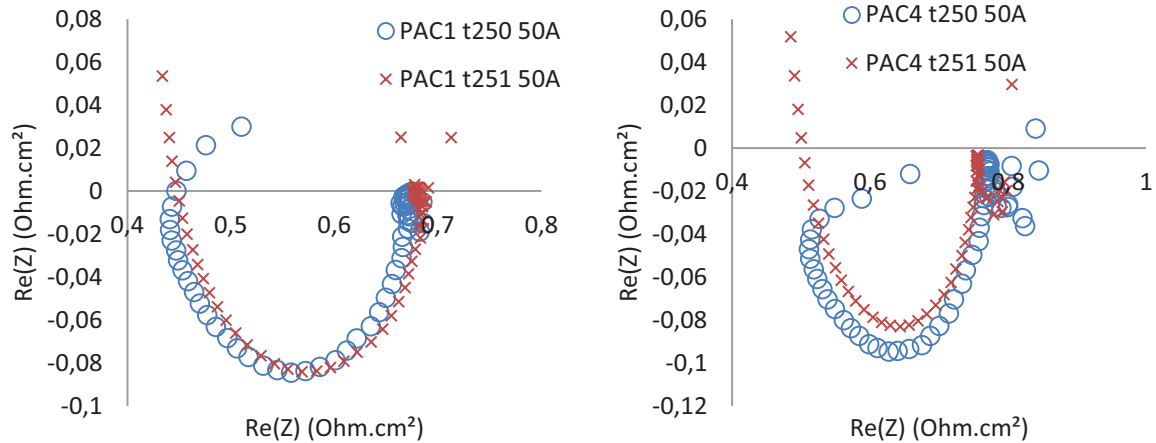


Figure II.42 : Mesures de spectroscopies d'impédance effectuées in situ sur le banc de vieillissement (t250) et ex situ sur le banc monocellule (t251) pour deux PAC différentes

Nous constatons une différence notable entre ces deux mesures. En plus des problèmes de contrôle de la fluidique s'ajoutent un problème de mesure d'impédance à haute fréquence, visible sur les deux spectres à t250 (arc inductif sur la gauche). Une telle variabilité rend inexploitable des spectres issus de mesures faites sur deux bancs différents. Nous ne conserverons donc malheureusement que les caractérisations faites sur banc monocellule, soit uniquement les temps supérieurs à t251.

II.1.4.2.2. Reproductibilité de la méthode

La capacité à converger de manière reproductible est le point clé qui nous a fait rechercher une nouvelle méthode d'optimisation. Cependant, dans le cas de données expérimentales, il nous est nécessaire de dissocier la part de variabilité des résultats due à l'algorithme, et celle due aux mesures. Nous allons illustrer ces deux points. Premièrement, nous allons donc effectuer des essais de reproductibilité comme cela a été fait dans l'étude modèle/modèle. A partir d'une même spectroscopie, l'algorithme est lancé avec 100 initialisations aléatoires et nous vérifions la dispersion des paramètres. Deuxièmement, pour vérifier la reproductibilité de la mesure, nous avons généré 20 Nyquist en faisant des spectroscopies successives sur une même PAC, à un même courant et à un même temps de vieillissement. Nous extrayons les 20 spectres de constantes de temps de ces spectroscopies pour vérifier leur homogénéité.

- **Vérification de la reproductibilité pour une mesure avec une initialisation aléatoire**

Nous voulons nous assurer que notre méthode est robuste à la fois à des changements du nombre de constantes de temps initiales, de leur localisation et des variations aléatoires du vecteur initial de paramètres « R ». Encore une fois, nous optimisons aussi les paramètres R_{elec} et L_{elec} en même temps que tous les autres, mais ceux-ci ne posent jamais de problèmes de reproductibilité.

Nous avons fait varier un paramètre impactant la distribution des constantes de temps τ_i , à savoir leur densité (par décade), ainsi que la distribution des paramètres R_i par une initialisation aléatoire à chaque nouvelle optimisation. La densité initiale des constantes de temps varie entre 4 et 8 par décade.

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

L'identification paramétrique se fait à partir de la spectroscopie de la PAC 1 à t251 et à un courant de 50A. Les mesures d'impédance sont exploitées de 50 kHz à 1 Hz. En dessous de cette valeur, le diagramme de Nyquist devient très bruité. Nous avons effectué 100 lancers différents avec une initialisation aléatoire. L'algorithme aboutit à un modèle à 5 RC. Le Nyquist obtenu ainsi que les contributions de chaque couple et les erreurs relatives sont représentés Figure II.43.

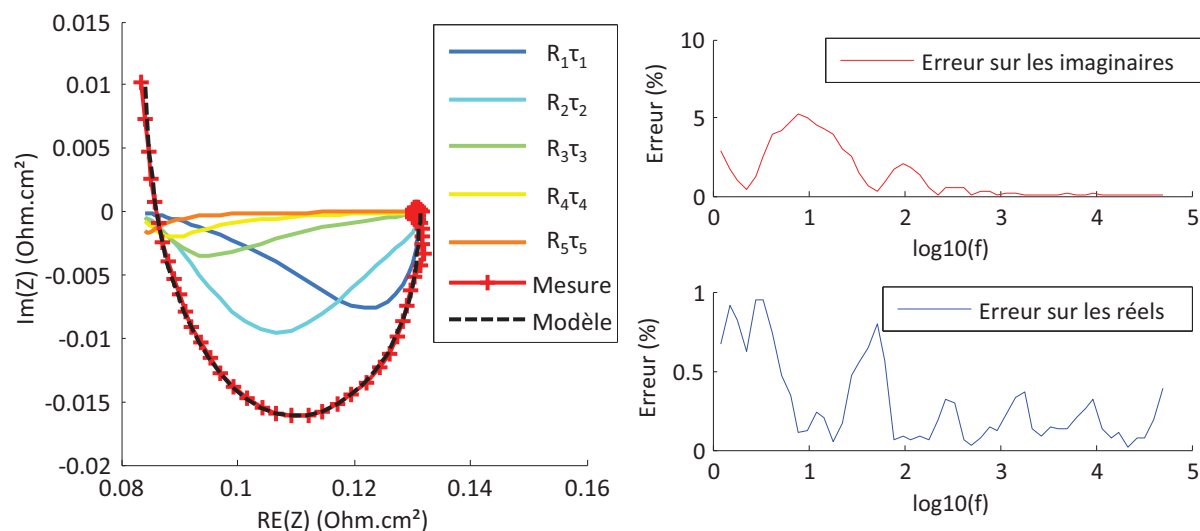


Figure II.43 : Nyquist avec les contributions de chaque couple RC et erreurs relatives pour la PAC1 à t251 et 50 A

Le fitting obtenu pour cette identification est assez bon, sauf pour les basses fréquences où la mesure est relativement bruitée. Cependant, les erreurs relatives restent inférieures à 5% sur les imaginaires et 1% sur les réels. Nous constatons aussi que les constantes de temps aux hautes fréquences ont une plus faible contribution que les autres.

La répartition des paramètres R_i et C_i n'est pas représentée comme précédemment sur les histogrammes par souci de clarté (car trop de couples RC). Nous présentons uniquement la plage de variation de chaque paramètre à l'aide du rapport min/max pour illustrer leur dispersion (Tableau II. 13). L'utilisation de l'écart type n'est pas pertinente car les paramètres de ce modèle ont des domaines de variations trop différents.

Constante de temps (s)	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	τ_5
Valeur identifiée	4,85E-04	1,38E-04	4,50E-05	1,63E-05	5,18E-06
Rapport max/min	1,04	1,07	1,16	1,11	1,83
Résistance (Ohm.cm ²)	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
Valeur identifiée	1,53E-02	1,92E-02	7,32E-03	3,65E-03	2,15E-03
Rapport max/min	1,05	1,02	1,11	1,37	1,73

Tableau II. 13 : paramètres identifiés par l'algorithme et plage de variation pour la PAC 1 à t251 et 50 A

Nous constatons une bonne reproductibilité des résultats, avec une variation plus importante pour les paramètres décrivant les hautes fréquences. Mais ce sont ces paramètres les moins significatifs, donc les moins sensibles lors de l'optimisation : leur valeur influe peu sur le critère

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

d'erreur à minimiser (Figure II.43). L'algorithme est donc robuste à une initialisation aléatoire, à la fois sur les valeurs des R_i et sur les τ_i par l'intermédiaire de leur densité par décade.

Nous avons effectué la même étude de reproductibilité pour la PAC 4, toujours pour t_{251} et à 50 A. La seule différence de mode opératoire réside dans la plage de fréquence que nous exploitons : celle-ci va de 50 kHz à 0,18 Hz. Contrairement aux autres PAC, le Nyquist de cette pile présente un deuxième arc de cercle à basse fréquence. Le Nyquist obtenu pour l'une des identifications ainsi que les erreurs relatives sont présentés Figure II.44.

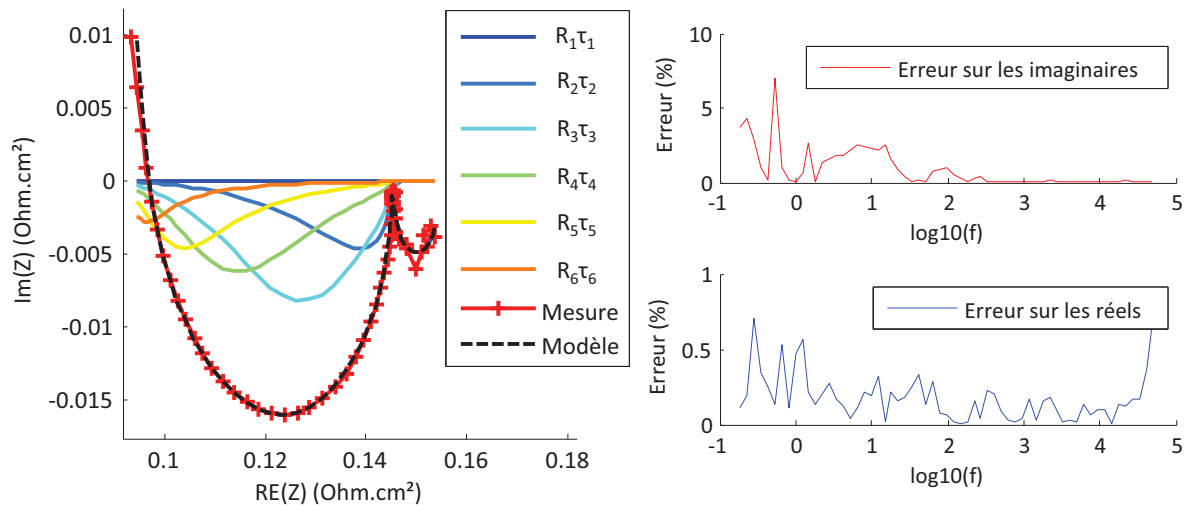


Figure II.44 : Nyquist avec les contributions de chaque couple RC et erreurs relatives pour la PAC 4 à t_{251} et 50A

La PAC 4 est depuis le début celle qui a les moins bonnes performances. Nous pouvons constater la capacité de l'algorithme à identifier le deuxième arc de cercle à basse fréquence, ce que n'aurait pas permis l'utilisation d'un modèle figé prévu pour un Nyquist à un seul arc. Par ailleurs, nous pouvons noter un grand nombre de constantes de temps identifiées (6 ou 7), notamment pour les hautes fréquences. Nous pouvons expliquer ce résultat par le fait que nous voulons approximer la pente à 45° à haute fréquence par des couples RC. Nous avons vu dans la partie modélisation de ce chapitre (cf.II.1.2) que l'impédance de Warburg peut être approximée soit par une puissance non entière, soit par une chaîne infinie de dipôles RC. Nous nous trouvons donc dans ce deuxième cas, et l'algorithme retrouve un grand nombre de dipôles RC pour modéliser ce comportement diffusif. Ce comportement particulier à haute fréquence se traduit par la difficulté de l'algorithme à converger vers un résultat unique. Il peut notamment identifier 6 ou 7 constantes de temps en fonction de l'initialisation.

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

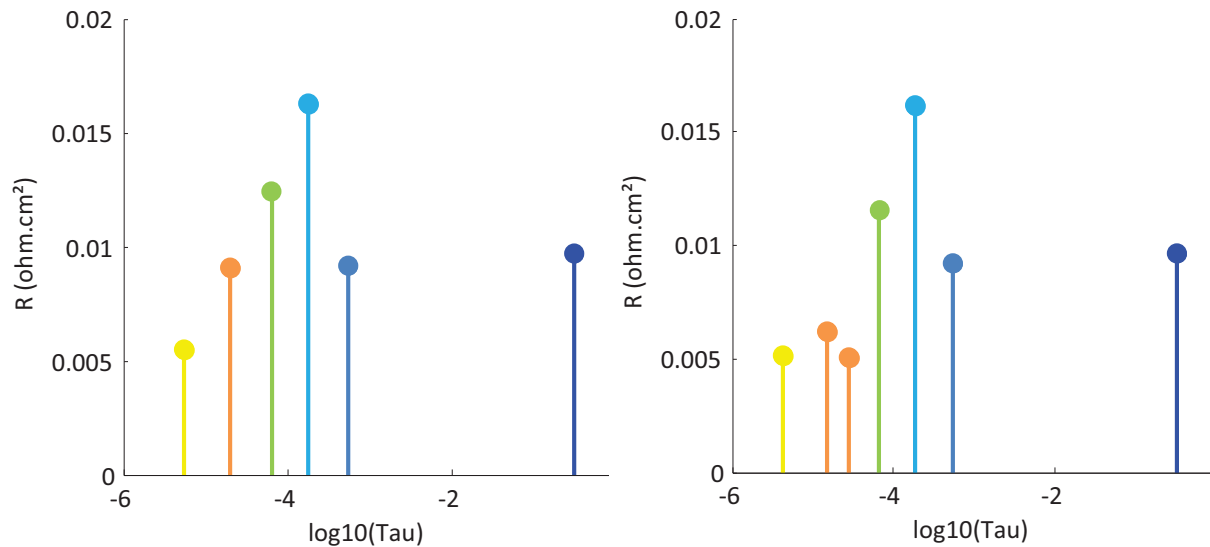


Figure II.45 : Spectres de constantes de temps obtenus pour deux initialisations différentes sur la PAC 4 à t251 et 50 A

Sur la Figure II.45, nous avons représenté les deux spectres de constantes de temps vers lesquels l'algorithme converge. Les deux spectres divergent au niveau d'une constante de temps à haute fréquence (en orange). Par contre, les autres constantes sont reproductibles comme l'attestent les essais de reproductibilité effectués sur 100 lancers (Tableau II. 14). Nous présentons uniquement les résultats des couples RC 1 à 4, le numéro 1 étant celui à basse fréquence, en bleu et le couple 4 celui en vert.

Constante de temps (s)	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4
Valeur identifiée	3,24E-01	5,44E-04	1,82E-04	6,65E-05
Rapport max/min	1,00E+00	1,00E+00	1,01E+00	1,05E+00
Résistance (Ohm.cm ²)	R_1	R_2	R_3	R_4
Valeur identifiée	9,68E-03	9,13E-03	1,62E-02	1,15E-02
Rapport max/min	1,00E+00	1,02E+00	1,03E+00	1,08E+00

Tableau II. 14 : Paramètres identifiés par l'algorithme et plage de variation pour la PAC 4 à t251 et 50 A

Pour les quatre couples RC situés aux plus basses fréquences, la reproductibilité des résultats est excellente. Nous montrons ainsi que l'algorithme d'extraction du spectre de constantes de temps est capable de construire un modèle à géométrie variable, reproductible pour les constantes de temps basse fréquence. Voyons maintenant l'impact de la variabilité de la mesure sur cette méthode d'identification.

- **Vérification de la reproductibilité pour plusieurs spectroscopies successives**

Maintenant que nous avons vérifié la reproductibilité de l'algorithme à partir d'une même mesure expérimentale, nous voulons voir l'impact de la mesure elle-même sur le résultat identifié. Pour cela, 20 spectroscopies successives ont été effectuées sur la PAC 1 à t420 et à 25 A.

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

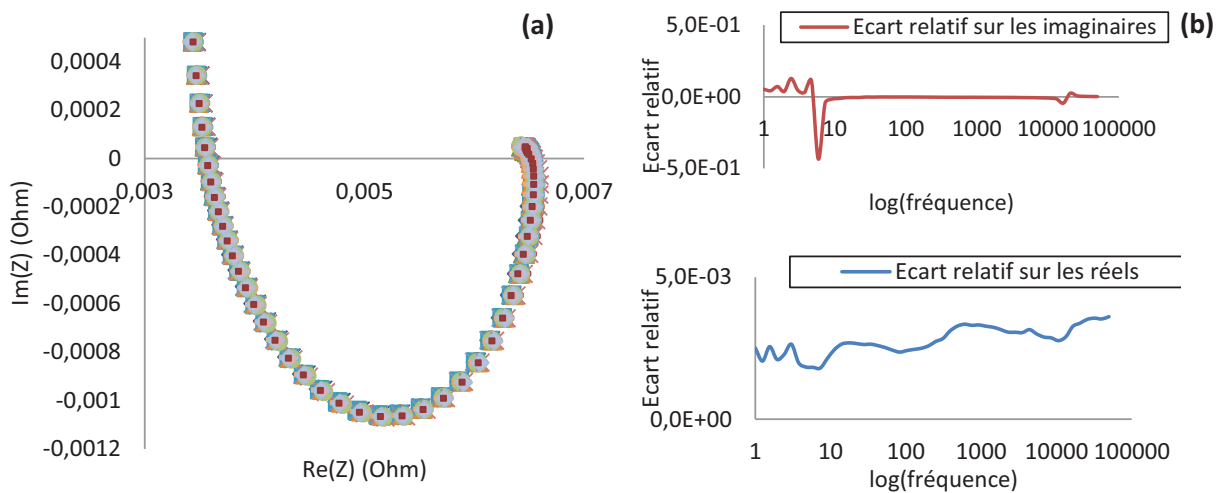


Figure II.46 : Nyquists des 20 spectroscopies successives de la PAC 1 à t420 et 25A (a) et écarts relatifs pour les parties réelles et imaginaires de l'impédance (b)

Nous constatons une bonne voire très bonne reproductibilité de la mesure : nous avons tracé les écarts relatifs de chaque point en Figure II.46 b. L'écart relatif est obtenu en divisant l'écart type d'une série statistique par sa valeur moyenne ; il permet de comparer des séries ayant des ordres de grandeurs différents.

Nous lançons maintenant l'algorithme d'identification pour ces 20 séries de mesures et comparons les résultats en termes de spectres de constantes de temps extraits (Figure II.47 a).

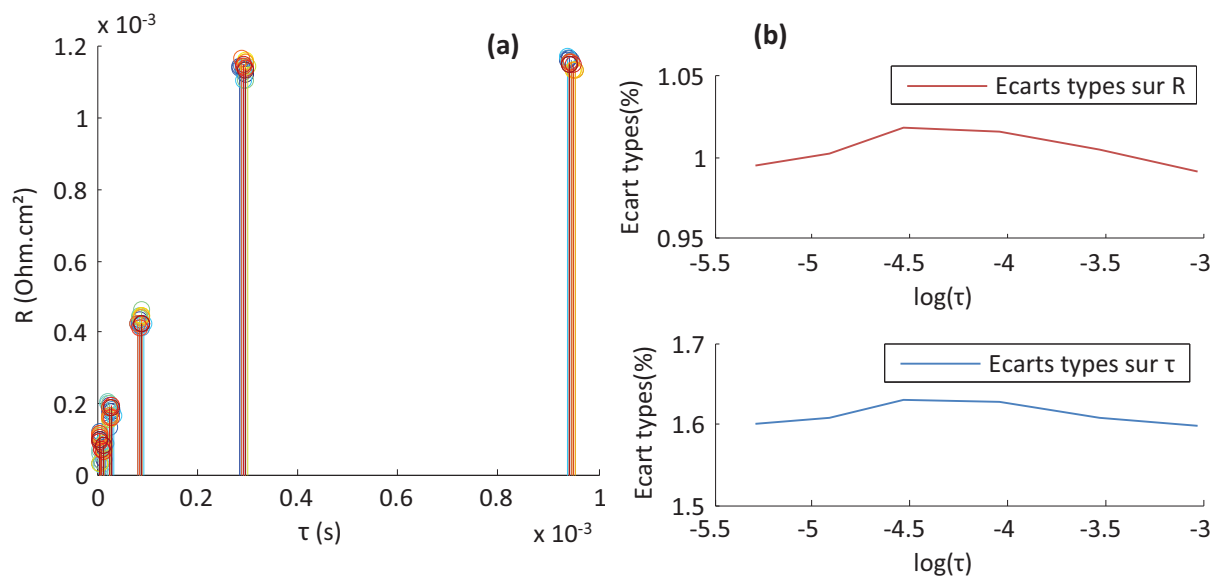


Figure II.47 : Spectres de constantes de temps pour les 20 spectroscopies successives à 25 A sur la PAC 1 (a) et écarts types pour chaque paramètre (b)

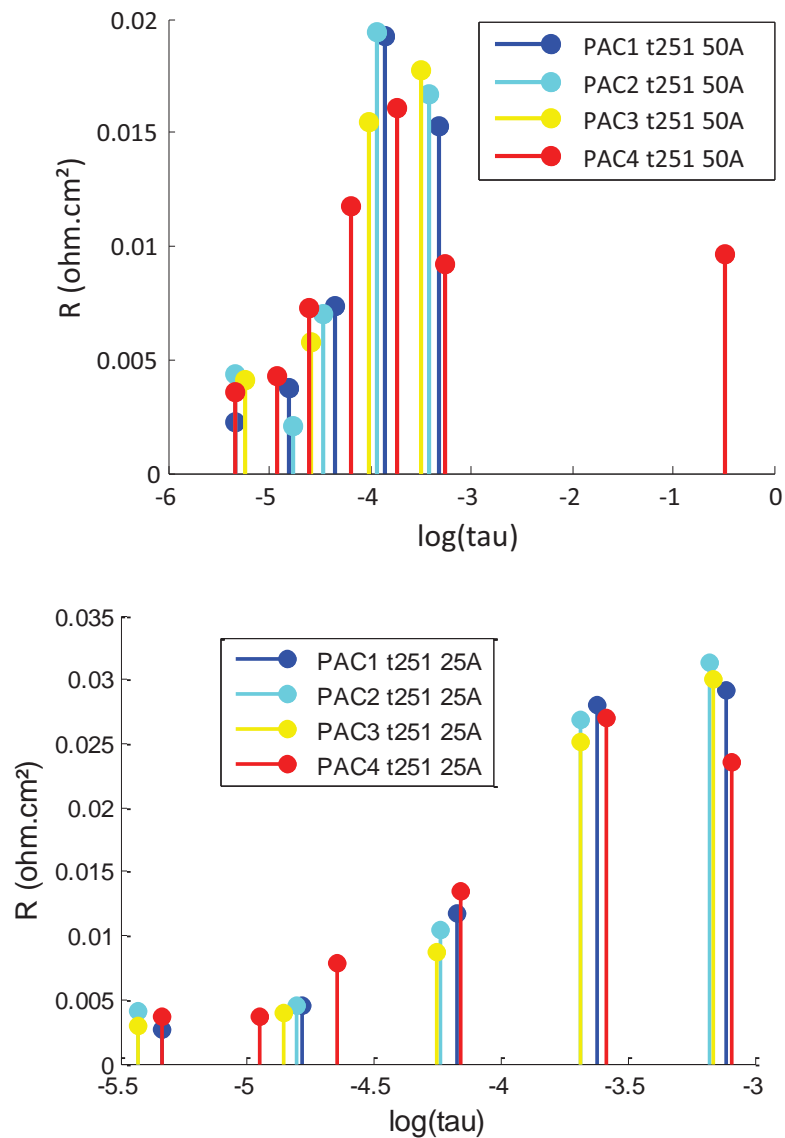
Les 20 spectres se superposent très bien : le nombre de constantes de temps identifiées est chaque fois le même, et leurs positions et amplitudes varient peu. Les écarts types de chaque paramètre sont donnés en Figure II.47 (b). Leurs valeurs sont notablement supérieures à celle des mesures. **Nous fixons ainsi la précision maximale que peut atteindre la méthode d'extraction du**

spectre de constantes de temps appliquée à des données expérimentales : nous ne pourrions pas identifier avec précision des variations de paramètres inférieures à 2% environ.

Remarque : dans la suite, les résultats en termes de reproductibilité, de dispersion et d'erreurs étant similaires à ceux présentés dans ce paragraphe II.1.4.2.2, nous ne les présenterons pas.

II.1.4.2.1. Comparaison des PAC entre elles

Pour vérifier que l'état de santé « initial » des différentes piles est homogène, nous comparons les spectres extraits des quatre PAC pour un même temps et un même courant (Figure II.48).



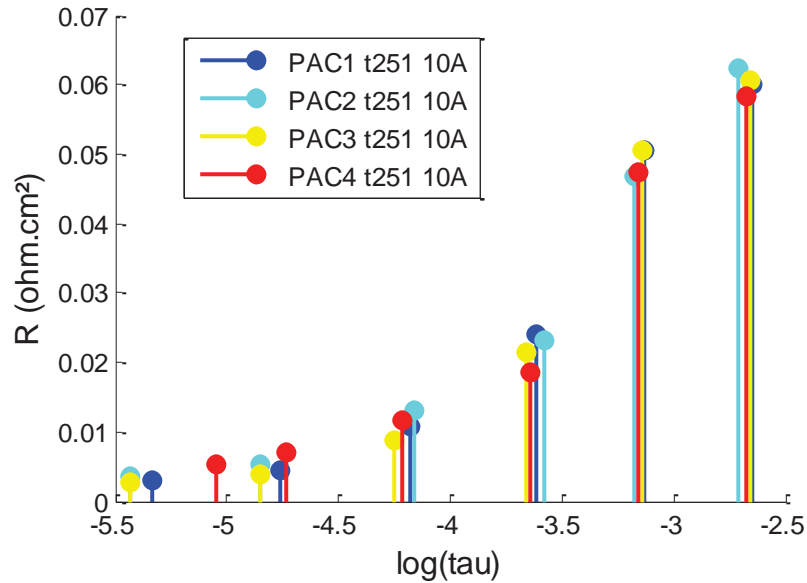


Figure II.48 : Comparaison des spectres de constantes de temps des quatre PAC à différents courants (t251)

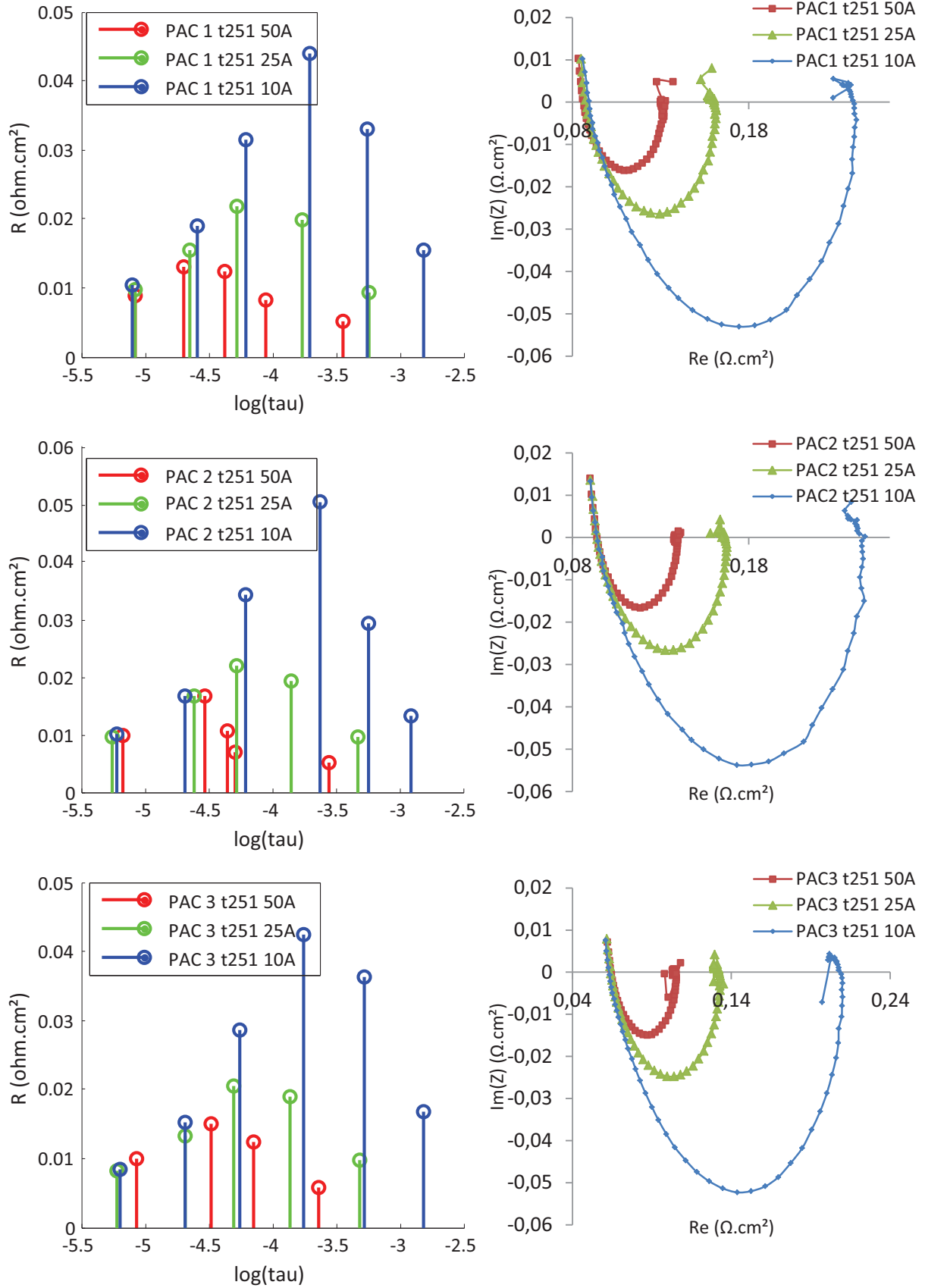
Nous constatons une disparité assez importante à 50 A, tandis que les spectres à 25 A et 10 A sont relativement homogènes. Le courant important met en évidence des dynamiques différentes suivant les PAC. Nous pouvons formuler l'hypothèse que les phénomènes de diffusion sont en cause, puisque ceux-ci qui deviennent prépondérant à fort courant. Les mêmes conclusions peuvent être tirées pour les spectres extraits à t420 (cf. Annexes III).

II.1.4.2.2. Etude des spectres en fonction du courant de polarisation

Avant de commencer le suivi du vieillissement, nous nous penchons sur l'exploitation du spectre à un instant donné. Nous voulons donner un sens physique à chaque raie du spectre pour ensuite pouvoir diagnostiquer son évolution. Pour cela, nous effectuons une comparaison entre les spectres extraits pour une même pile à différents courants. La dépendance au courant peut nous renseigner sur le type de phénomène observé : en effet, théoriquement, la résistance de diffusion augmente avec le courant en $1/(I_{lim}-I)$, tandis que la résistance liée à l'activation électrochimique varie en $1/I$.

Comme nous l'avons vu dans l'étude modèle/modèle précédente (II.1.4.1.3), nous devons transformer les paramètres extraits par l'algorithme de manière à obtenir un réseau de Cauer, a priori plus proche de la physique de la PAC. Une fois ce réseau de Cauer obtenu, nous pouvons le représenter sous forme de spectre de constantes de temps (Figure II.49). Nous avons aussi représenté sur cette même figure les Nyquist associés à chaque spectre pour les quatre PAC.

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance



II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

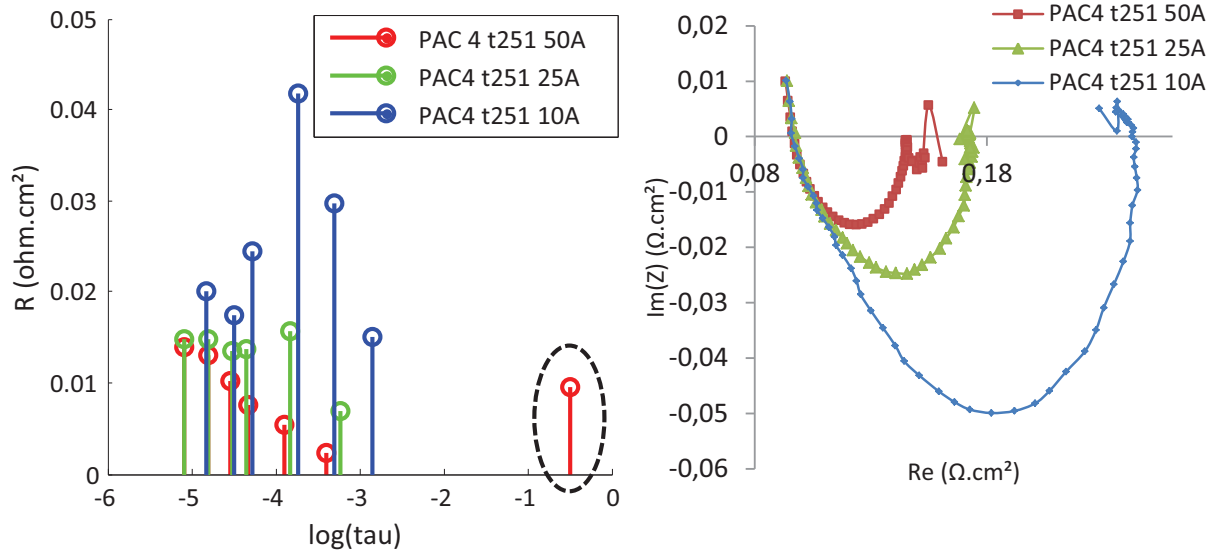


Figure II.49 : Comparaison des spectres de constantes de temps des quatre PAC à t251 pour différents courants après transformation Foster \rightarrow Caer

Nous pouvons observer deux tendances sur la Figure II.49 :

- une augmentation de l'amplitude des constantes de temps situées entre 10^{-3} et $10^{-4,5}$ s lorsque le courant diminue, ainsi qu'un décalage vers les basses fréquences. Nous savons que sur une courbe de polarisation, ce sont les pertes par activation qui dominent à faible courant. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que se sont ces pertes là que nous observons dans la zone fréquentielle mentionnée ci-dessus pour les bas courants.
- La constante de temps représentant le deuxième cercle du Nyquist pour la PAC 4 n'est présente qu'à fort courant (entre 40A et 50A). Bien que la zone basse fréquence où celle-ci apparait soit très bruitée, nous pouvons formuler l'hypothèse suivante : le deuxième cercle (donc la constante de temps basse fréquence) est représentatif des pertes par diffusion des gaz, prédominantes pour les forts courants.

Pour vérifier la première de ces hypothèses, nous pouvons suivre l'évolution des amplitudes des constantes de temps en fonction du courant. En effet, si nous sommes bien en présence d'un phénomène d'activation, la résistance devrait varier en $1/I$ (puisque $R_{\text{act}} = RT/\alpha 2FI$). Le problème qui se pose alors est le choix des constantes de temps à suivre : suivant les courants, le spectre extrait n'a pas toujours le même nombre de constantes de temps, notamment à haute fréquence. Nous sélectionnons donc les constantes depuis les basses fréquences vers les hautes fréquences, comme illustré sur la Figure II.50. Sur cette figure, seuls les spectres pour trois courants sont représentés, mais nous avons effectué cette démarche pour les spectres obtenus à 50A, 45A, 40A, 25A, 15A, 10A, 5A et 2A.

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

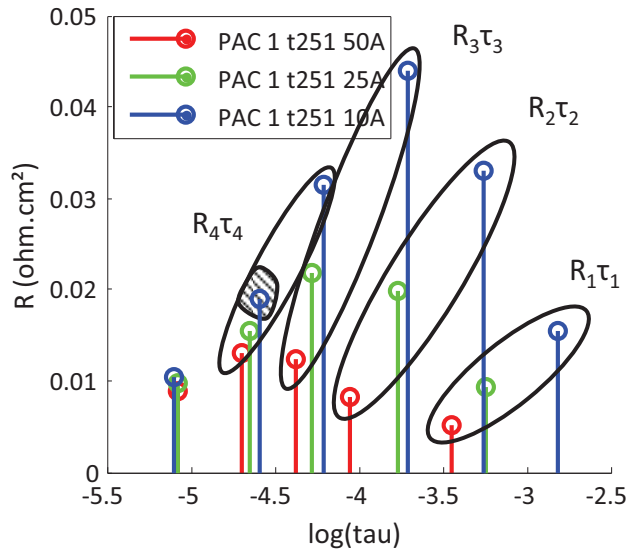


Figure II.50 : Illustration du suivi des constantes de temps avec le courant pour la PAC 1 à t251

Nous traçons ensuite les amplitudes et positions des constantes les plus basses fréquences en fonction de l'inverse du courant pour vérifier l'hypothèse de linéarité (Figure II.51).

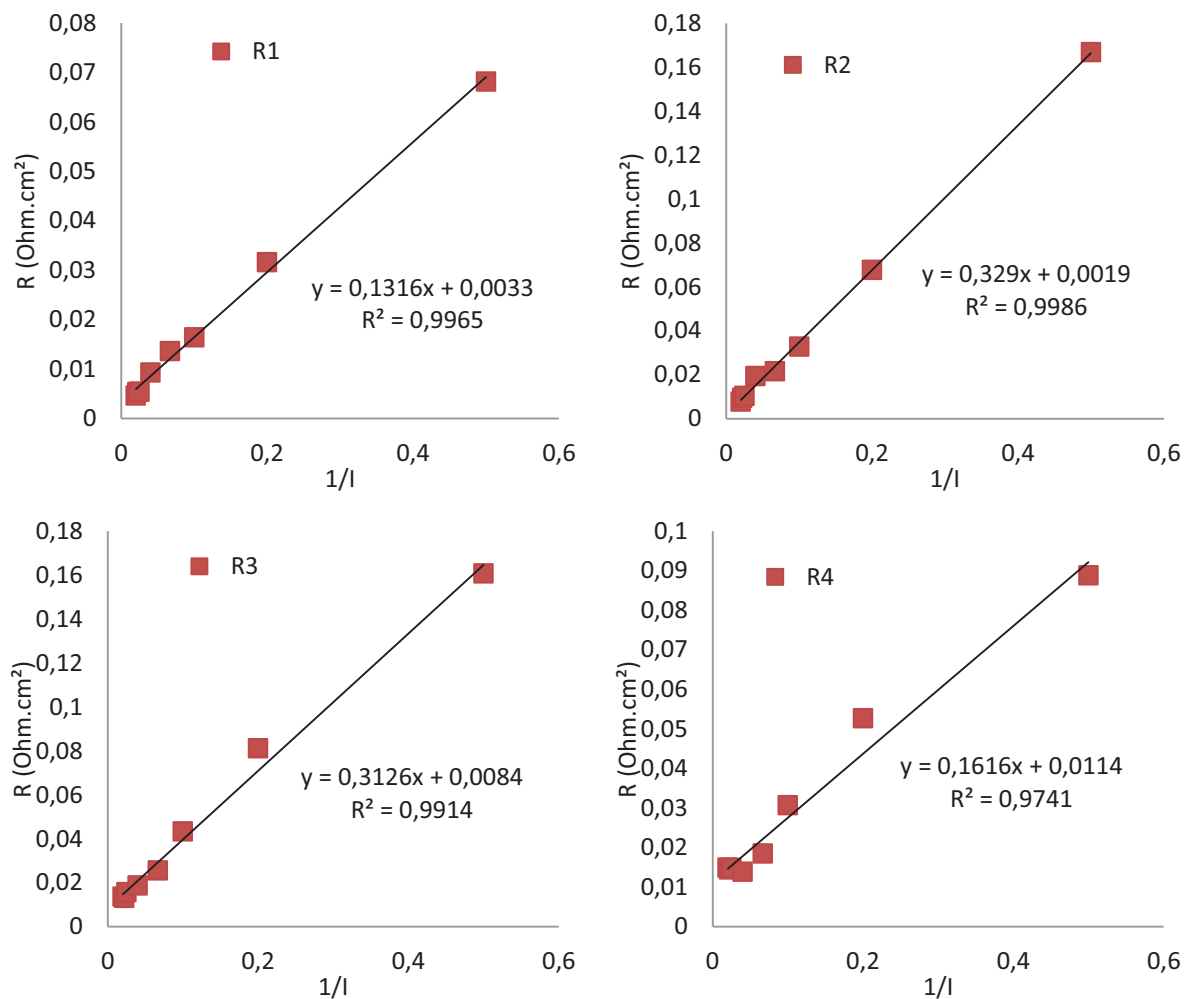


Figure II.51 : Amplitudes R des constantes de temps en fonction de 1/I pour la PAC 1 à t251

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

Nous constatons sur la Figure II.51 une linéarité de $R = f(1/I)$ pour les trois constantes de temps les plus basses fréquences. Pour le couple $R_4\tau_4$, la tendance observée est moins bonne (avec tout de même un coefficient de corrélation de 0.974). Cela peut vouloir dire que d'autres phénomènes se superposent à l'activation pour cette constante de temps. Nous pouvons aussi noter qu'à cette fréquence, une nouvelle constante de temps apparaît à 10A (hachurée sur la Figure II.50), ce qui va dans le sens de l'existence d'un deuxième phénomène superposé à l'activation.

Les autres piles présentent la même évolution que la PAC 1, nous ne présentons que la PAC 4.

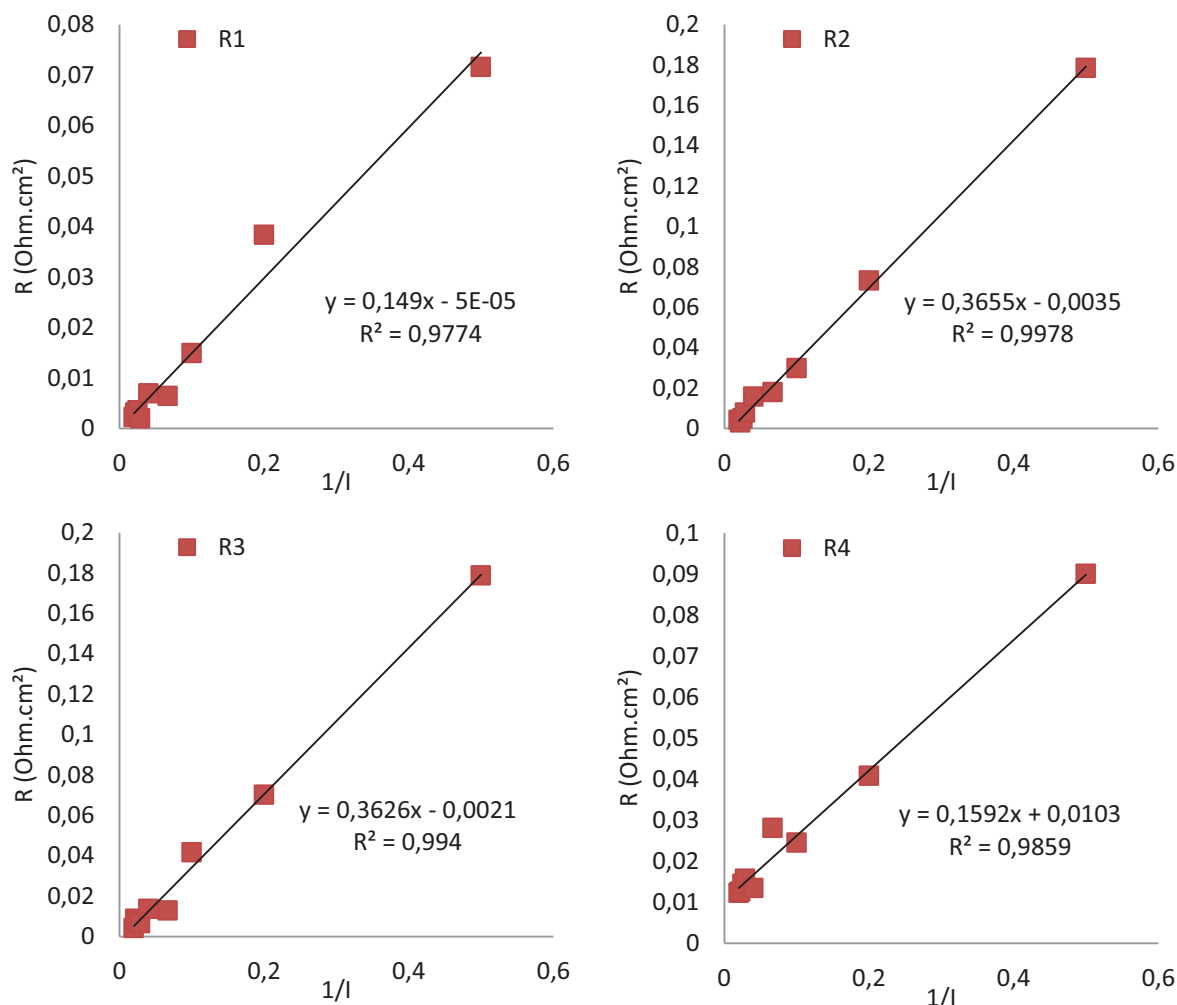


Figure II.52 : Amplitudes R des constantes de temps en fonction de $1/I$ pour la PAC 4 à t_{251}

La Figure II.52 nous montre que les quatre constantes de temps équivalentes à celles suivies pour la PAC 1 (la constante entourée en pointillés sur la Figure II.49 non considérée) ont toujours une évolution en $1/I$, bien que les coefficients de corrélation soient moins bons. R_1 reste toutefois plus éloignée de la linéarité, nous pouvons toujours supposer qu'un autre phénomène se superpose à l'activation à cette fréquence.

Voyons maintenant la constante de plus basse fréquence (entourée en pointillés sur la Figure II.43), qui correspond au deuxième arc de cercle du Nyquist de la PAC 4. Nous avons tracé $R_{BF} = f(I)$ sur la Figure II.53. Il apparaît que le phénomène modélisé par ce couple RC est croissant avec le courant. Il ne peut donc pas s'agir de l'activation. Nous avons deux hypothèses pour expliquer ce

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

phénomène : il s'agit soit de la diffusion de gaz, soit du phénomène d'oscillation des canaux que nous avons mentionné en II.1.2.3.1. Cependant, nous privilégions la première hypothèse. D'abord parce que nous sommes en H_2/O_2 et que l'oscillation dans les canaux a été surtout constatée pour des piles H_2 /air (voir références dans la partie concernée), ensuite parce que nous n'observons pas cette constante basse fréquence sur les autres piles, qui ont pourtant une même architecture de canaux. Nous pouvons supposer que la PAC 4 a une couche de diffusion dégradée par rapport aux autres piles, ce qui entraîne des pertes par diffusion à fort courant.

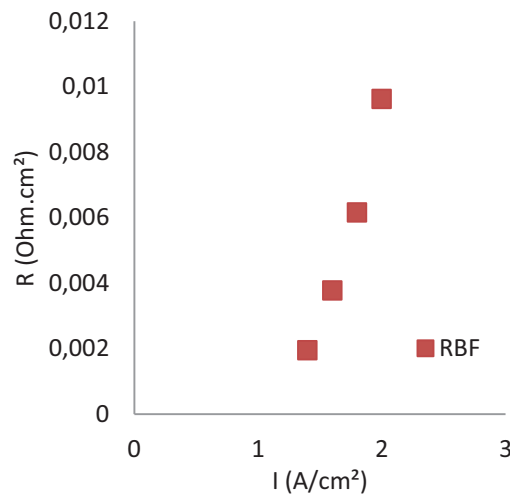


Figure II.53 : Evolution de l'amplitude de la constante basse fréquence de la PAC 4 en fonction du courant (exploitation des SIE à 50A, 45A, 40A et 35A)

Ces résultats sont intéressants pour la compréhension de la modélisation de l'impédance d'une PAC : le phénomène d'activation ne peut pas être représenté par un unique couple RC, mais par un ensemble de constantes de temps. Nous pouvons faire le parallèle avec le paragraphe II.1.2.1.5 où nous avons vu que le condensateur de double couche peut être remplacé par un élément à phase constante (impédance Z_{CPE}) ou par une puissance non entière pour reproduire la pente à 45° observable à haute fréquence sur le Nyquist.

De plus, sur les PAC 1 à 3, nous constatons que **la contribution majoritaire à l'impédance vient du phénomène d'activation, la diffusion n'étant a priori bien distinguable que sur la PAC 4**. Ce résultat est cohérent avec le fait que nous fonctionnons en oxygène pur, plus favorable que l'air pour la diffusion.

II.1.4.3. Suivi du vieillissement entre t251 et t420

Nous allons maintenant passer à l'étape de suivi du vieillissement des quatre piles à travers l'évolution de leurs spectres de constantes de temps. Comme nous l'avons vu, nous ne disposons pour cela que des SIE effectuées à t251 et t420, les autres étant jugées inexploitables.

II.1.4.3.1. Aperçu de l'évolution des PAC à travers les mesures

Pour un aperçu global de cette campagne de vieillissement, nous avons tracé les courbes de polarisation des quatre PAC aux différents temps de caractérisation (Figure II.54).

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

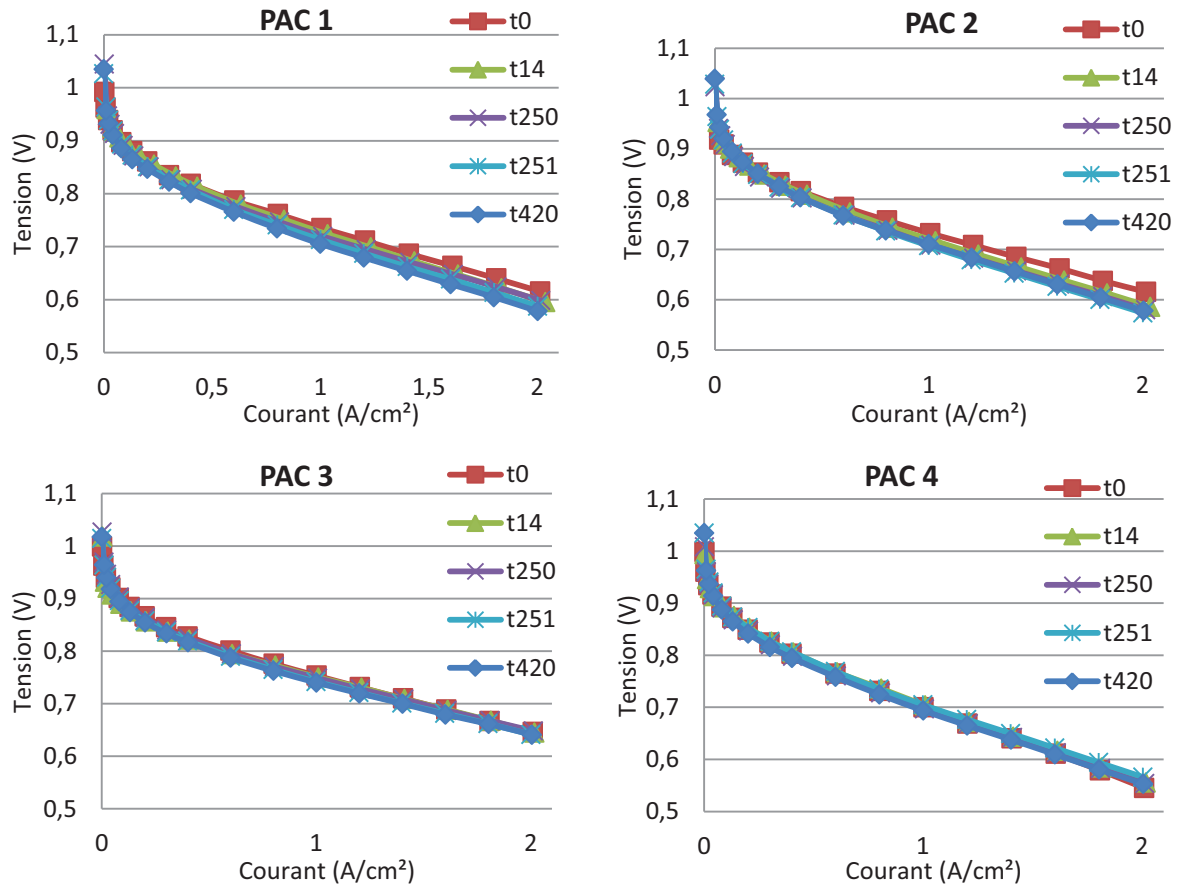
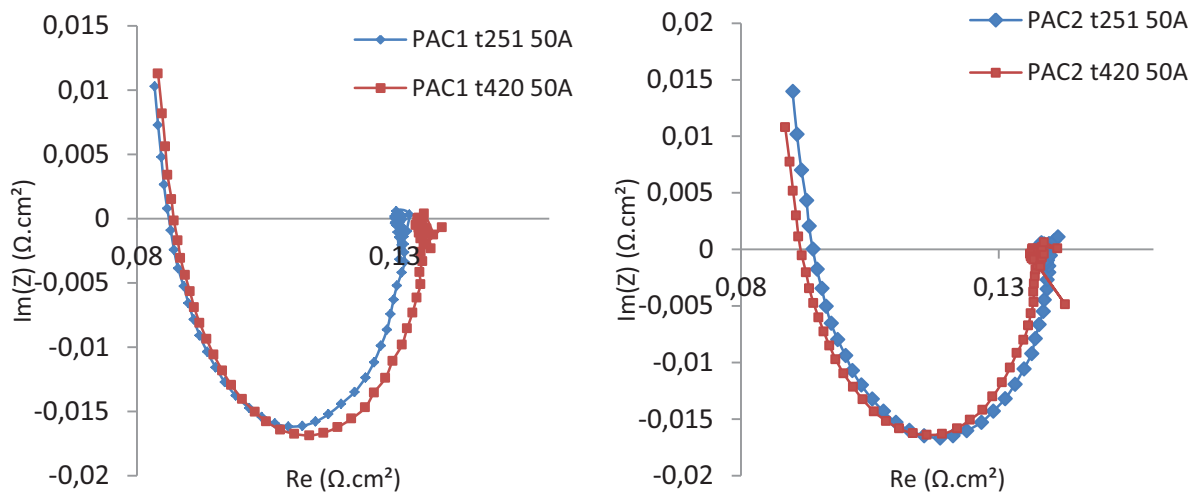


Figure II.54 : Evolution des courbes de polarisation au cours du temps pour les quatre PAC

Nous pouvons constater qu'une détérioration a lieu entre t_0 et t_{14} , notamment pour les PAC 1 et 2 (non hybridées). Cette dégradation fait suite à un évènement particulier : les PAC 1 et 2 ont vu leur tension passer par des valeurs négatives, probablement suite à un appauvrissement en réactifs. Les PAC 3 et 4 ont été protégées de cet évènement grâce à leur hybridation (le supercondensateur a permis à la tension de se maintenir). Ensuite, peu d'évolution est à noter entre les différents temps.



II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

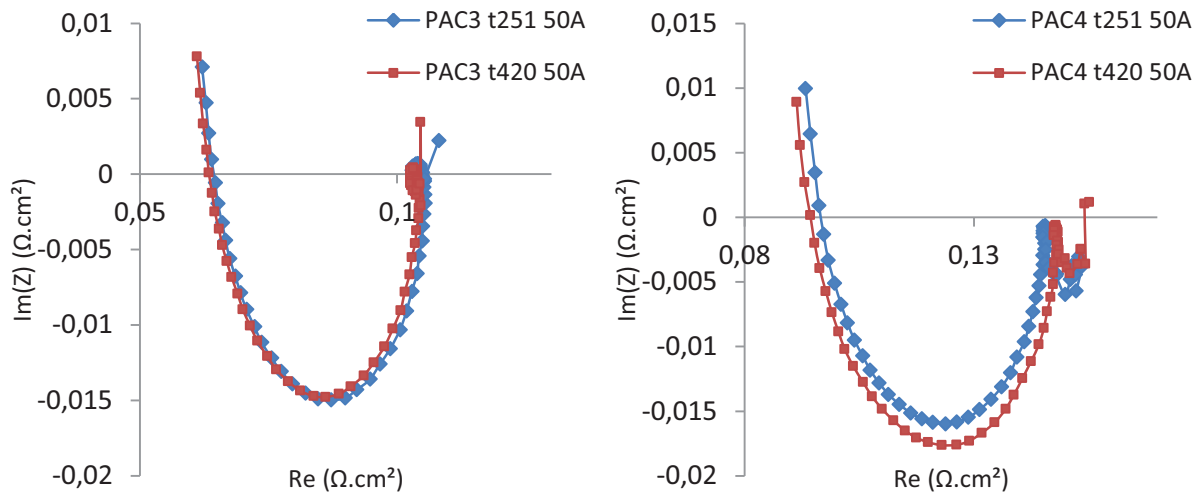


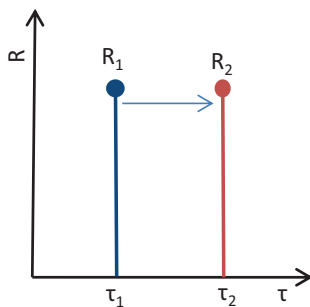
Figure II.55 : Comparaison des Nyquist des quatre PAC entre t251 et t420 à 50A

Nous avons tracé l'évolution des Nyquist pour les quatre PAC entre t251 et t420 à 50A. Nous constatons à première vue une augmentation des diamètres des cercles pour les PAC 1 et 4, tandis que les PAC 2 et 3 ont une évolution bien moins visible (diminution de R_{HF} pour la PAC 2).

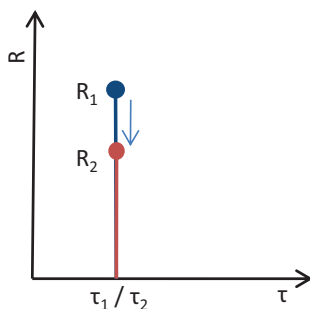
Nous allons extraire les spectres de constantes de temps de ces mesures pour essayer de proposer une hypothèse quant à l'évolution de l'état de santé des quatre PAC.

II.1.4.3.2. Indicateurs pour le suivi des constantes de temps

Nous allons décrire certains cas de figure d'évolution du spectre à travers plusieurs schémas. L'objectif de ces schémas est de nous aider à analyser l'évolution des spectres au cours du vieillissement. Nous avons pris l'exemple d'un spectre à une seule constante de temps dont les paramètres R et τ varient.

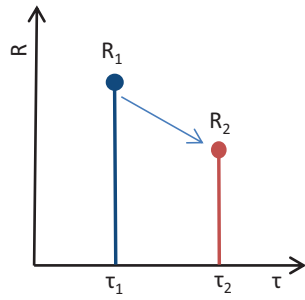


- **Augmentation (ou diminution) de τ avec R constant** : la capacité associée augmente (ou diminue)



- **Diminution (ou augmentation) de R avec τ constant** : la résistance diminue et la capacité associée augmente (ou diminue)

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

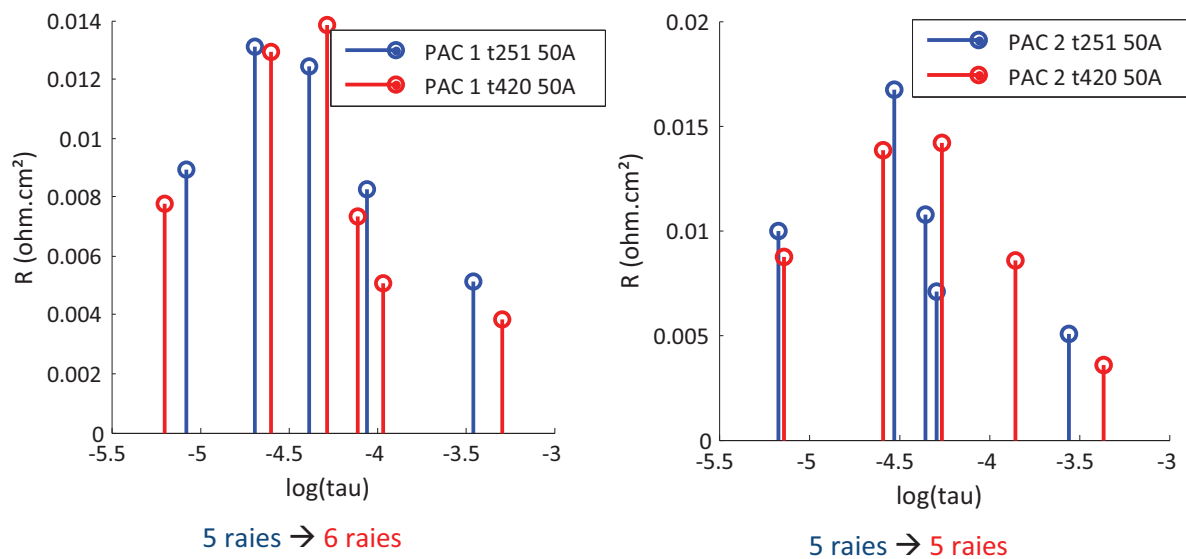


- **Diminution (ou augmentation) de R et augmentation (ou diminution) de τ** : la résistance diminue (ou augmente) et la capacité associée augmente (ou diminue)

D'autres cas de figure peuvent bien sûr se présenter (augmentation simultanée de R et τ par exemple) mais il est impossible de conclure sur l'évolution propre de chacun des paramètres.

II.1.4.3.3. Evolution du spectre de constantes de temps

Nous allons comparer l'évolution des paramètres des spectres extraits à t251 et à t420 pour les quatre PAC. Nous n'avons tracé ces spectres que pour un courant de 50A, mais les conclusions sont les mêmes pour les autres courants.



II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

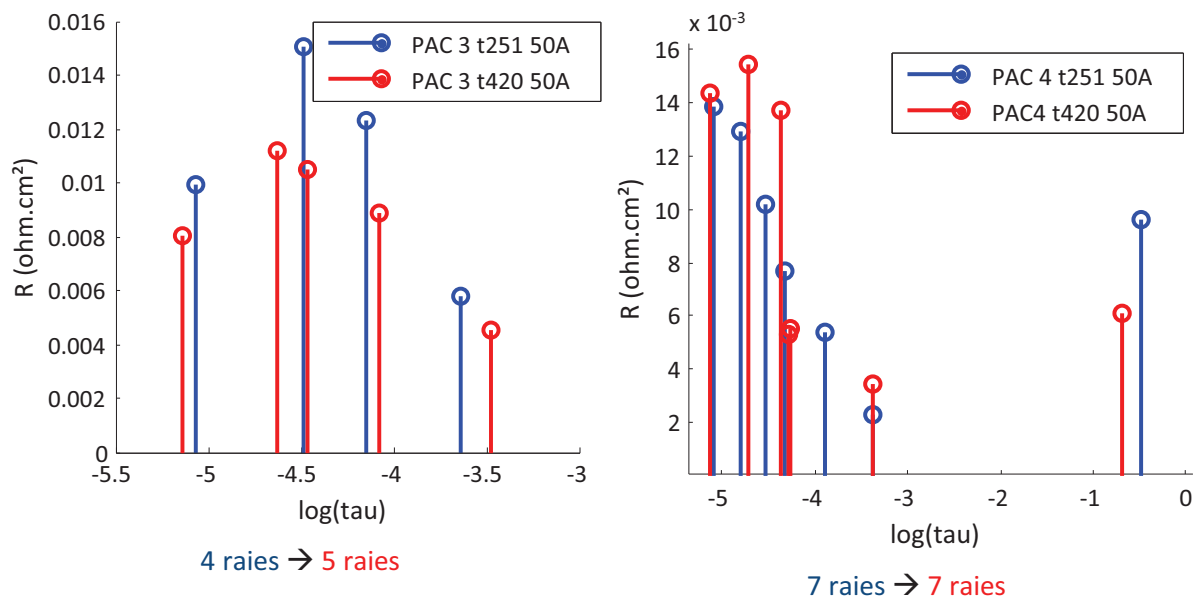


Figure II.56 : Comparaison des spectres de constantes de temps entre t_{251} et t_{420} à 50A obtenus après transformation Foster \rightarrow Cauer

L'interprétation de ces spectres s'avère malaisée : nous ne retrouvons pas en effet systématiquement le même nombre de constantes de temps entre t_{251} et t_{420} pour chacune des PAC, résultat que nous ne savons pas interpréter à ce jour. Il est alors impossible de faire un suivi paramétrique constante par constante. Cependant, nous avons vu que presque toutes les raies du spectre (exceptée celle à très basse fréquence pour la PAC 4 et éventuellement celles à très haute fréquence) représentent a priori le phénomène d'activation. Il n'est donc pas dénué de sens de faire un suivi de la somme de ces constantes de temps. Ainsi, la Figure II.57 présente l'évolution de la somme des R liées à l'activation (**toutes les constantes de temps sauf celle à très basse fréquence pour la PAC 4**) en fonction du courant.

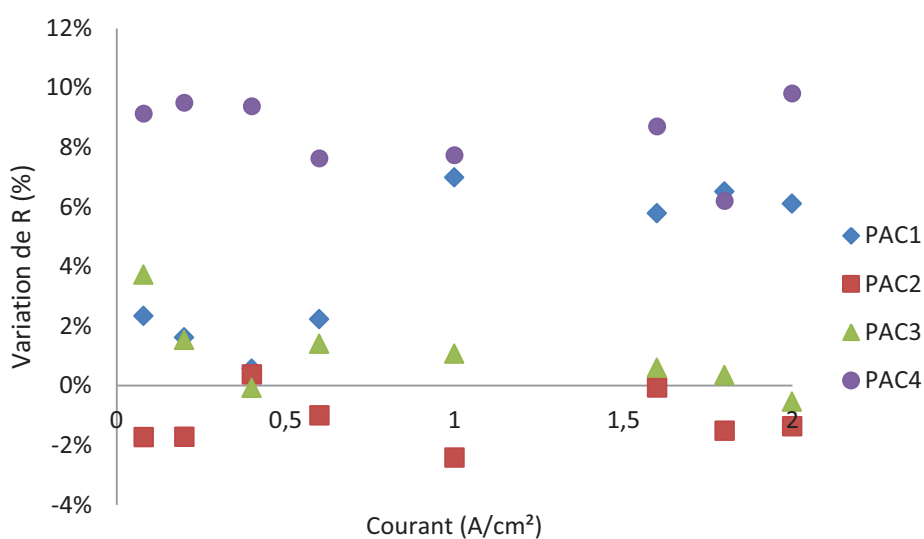


Figure II.57 : Evolution de la somme des R liées à l'activation pour les différentes PAC entre t_{251} et t_{420} en fonction du courant

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

D'après ce que nous avons vu dans le paragraphe précédent (II.1.4.2.2 sur la reproductibilité des mesures), nous savons que les spectres extraits de mesures successives ont une certaine variabilité. Ainsi, il nous est impossible de détecter des variations paramétriques inférieures à 2% ; en dessous de ce seuil, nous ne pouvons pas trancher entre l'effet du vieillissement et la variabilité de la mesure.

D'après la Figure II.57, il ressort que les PAC 2 et 3 ont une évolution paramétrique non significative. S'il y a eu vieillissement de ces piles, il n'est pas décelable avec certitude. Par contre, nous pouvons conclure à une augmentation des résistances d'activation pour les PAC 1 et PAC 4 (en moyenne de 9% pour la PAC 4 et de 4% pour la PAC 1).

Concernant la constante basse fréquence de la PAC 4 que nous associons à de la diffusion, le niveau de bruit de la mesure engendre une grande variabilité d'un courant à l'autre. Il nous est donc impossible de conclure quant à l'évolution de ce paramètre.

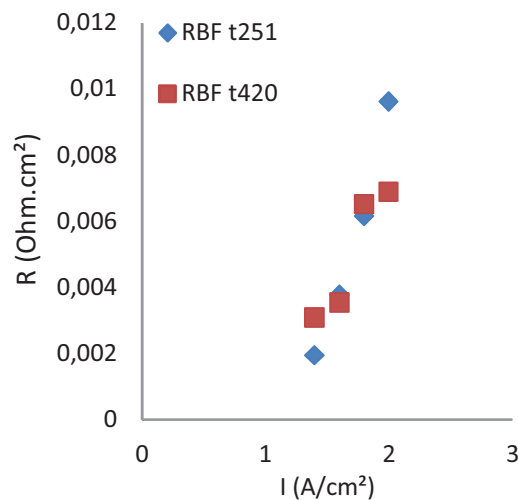


Figure II.58 : Amplitude de la constante basse fréquence de la PAC 4 à t251 et t420 (exploitation des SIE à 50A, 45A, 40A et 35A)

Nous constatons qu'au stade de vieillissement peu avancé où en sont les quatre PAC, il n'est pas possible de tirer des conclusions marquées sur l'intérêt de l'hybridation directe ou pas. Une PAC non hybridée (PAC 1) et une PAC hybridée (PAC 4) ont vu leur impédance augmenter, les deux autres PAC (une non hybridée PAC 2 et hybridée PAC 3) n'ayant subi pratiquement aucune variation de leur impédance. Les essais de vieillissement se poursuivent...

II.1.5. Conclusion sur l'identification paramétrique à partir des SIE

Nous avons vu que l'exploitation des SIE par identification paramétrique d'un modèle d'impédance n'est pas aisée. Il faut disposer d'un modèle représentatif de tous les phénomènes physico-chimiques de la PAC, mais sans être trop complet sous peine de ne pas converger vers un jeu unique de paramètres. Pour pallier à cette problématique, nous avons choisi de partir d'un modèle sans a priori. Nous avons mis en place un algorithme capable d'extraire un tel modèle à partir de données de SIE. Le spectre de constantes de temps que nous obtenons nous donne ainsi un modèle adaptatif, avec un jeu de paramètres qui ne dépend plus de l'initialisation du processus d'identification.

Le spectre de constante de temps nous donnant un modèle sans a priori, il est nécessaire de faire le lien entre chaque dipôle RC et un phénomène physique. Nous avons pu effectuer cette démarche

II.1. Identification paramétrique d'un modèle à partir de spectroscopies d'impédance

sur des données de vieillissement de quatre monocellules. Nous avons constaté que la plupart des amplitudes « R » des raies du spectre varient en $1/l$, ce qui nous a permis de les relier au phénomène d'activation chimique. Dans le cas d'autres PAC (notamment en H_2/air), ce processus d'identification peut être effectué pour distinguer les différents phénomènes : évolution croissante de l'amplitude avec le courant pour la diffusion, évolution inversement proportionnelle à la stœchiométrie pour l'oscillation dans les canaux (**[CHA-15]**)...

II.2. Extraction du spectre de constantes de temps par des échelons de courant

Dans ce chapitre, nous aborderons une méthode de diagnostic des PAC basée sur l'exploitation d'échelons de courant et de la réponse en tension de la pile. Dans le domaine du diagnostic des PAC, les échelons de courant sont souvent utilisés pour le calcul de la résistance ohmique, ou résistance haute fréquence [MIL-12], [BUC-95]. Cependant, d'autres travaux présentent une exploitation plus poussée de cette caractérisation. La réponse en tension à un échelon de courant peut être utilisée pour extraire les paramètres d'un modèle basé circuit [JUN-11] ou d'un modèle analytique simple [HYU-10]. Dans leur article, [RAG-14] ont exploité le caractère transitoire de la tension lors d'un échelon de courant pour construire leur modèle. En effet, sur certaines PAC, la réponse en tension à un échelon de courant est marquée par un « overshoot ». Celui-ci peut être modélisé par un circuit équivalent composé d'une résistance et d'une inductance en parallèle. Ils ajoutent à cela deux résistances et un condensateur pour obtenir un modèle simplifié de pile à combustible. L'originalité de leur travail vient de l'obtention des paramètres : elle ne se fait pas par optimisation, mais est basée sur des considérations « géométriques » de la courbe de polarisation et de la réponse en tension à un échelon de courant. Cette méthodologie présente l'avantage de s'affranchir du problème d'unicité des paramètres lié au processus d'optimisation. Cependant, le modèle n'est pas adaptatif aux changements de conditions opératoires.

Le spectre de constantes de temps, sur lequel est basée la méthode décrite dans ce chapitre, peut être extrait d'une SIE par identification paramétrique (comme nous l'avons vu dans la partie précédente). De manière différente, ce spectre peut aussi être extrait par une méthode de déconvolution de l'impédance complexe obtenue par SIE sur une pile SOFC [SCH-02]. Cette méthode permet de s'affranchir des compromis nécessaires lors du choix d'un modèle : le réseau de Foster est adaptatif et sans a priori. Un autre article se base sur le calcul de spectre de constantes de temps à partir des SIE pour diagnostiquer les phénomènes de dégradations dans une cellule dont la polarité s'est inversée suite à une sous-stœchiométrie [TRA-13].

Le travail présenté ici aborde la notion de spectre de constantes de temps, mais cette fois obtenu à partir d'échelons de courant, et non plus des SIE. Nous voulons évaluer le double intérêt de la méthode. D'une part, le spectre de constantes de temps extrait par déconvolution permet de s'affranchir du choix d'un modèle et de la mise en place d'un processus d'identification. D'autre part, les échelons de courant ne nécessitent pas un analyseur de fonction de transfert lors de leur mise en œuvre (contrairement à une SIE) et prennent bien moins de temps, ce qui peut être crucial pour du diagnostic de défauts rapides (comme l'engorgement par exemple).

II.2.1. Etude théorique

Comme nous l'avons vu, autour d'un point de fonctionnement, la pile à combustible peut être modélisée par une association de plusieurs dipôles RC. Ce type de représentation se prête bien à l'utilisation d'une description comportementale basée sur les lignes RC distribuées, ou modèle de Foster. Cette représentation, associée à la notion de spectre de constantes de temps, permet, à partir d'une réponse indicielle, d'identifier sous certaines conditions les principales constantes de temps caractérisant cette réponse. L'idée exploitée dans ce travail consiste à construire une méthode automatisée permettant, à partir de la simple connaissance de la réponse en tension de la PAC à un

échelon de courant, de reconstituer une « image » d'un réseau RC de la pile faisant apparaître les constantes de temps relatives aux principaux phénomènes caractérisant le comportement de la pile. Nous souhaitons ensuite analyser les variations paramétriques de ce réseau pour livrer un diagnostic sur l'état de santé de la pile.

La méthode utilisée dans ce travail a largement été décrite dans plusieurs publications ([SZE-88], [SZE-91], [SZE-98], [REN-04]), mais à chaque fois appliquée à des problèmes de thermique dans le but de diagnostiquer l'état des matériaux dans un assemblage constituant un composant de l'électronique de puissance grâce à un flux de chaleur. La structure géométrique de ces composants est modélisée par des résistances et capacités thermiques décrivant les propriétés de transfert de chaleur. Le parallèle est donc aisé entre les deux domaines : les équivalents du flux thermique et de la température sont le courant électrique et la tension.

II.2.1.1. Méthode de déconvolution pour l'extraction du spectre de constantes de temps

Dans ce paragraphe, nous présentons le principe de la méthode de déconvolution permettant de réaliser l'extraction du spectre de constantes de temps à partir de la réponse indicielle d'une pile. Cette méthode fait appel à la manipulation d'un réseau RC sous la forme de Foster.

- **Pour une chaîne finie de n circuits RC**

Supposons un réseau de Foster à n cellules. La réponse électrique de ce réseau à un échelon de courant est de la forme suivante :

$$V(t) = \sum_{i=1}^n R_i \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}} \right) \quad \text{Equation II. 19}$$

avec $\tau_i = R_i C_i$

Le fait de connaître les couples $[R_i C_i]$ suffit pour caractériser complètement la réponse du système. La description du réseau peut également se faire en utilisant la notion de spectre de constantes de temps que nous avons déjà abordée précédemment. Pour un nombre fini de cellules, le spectre de constantes de temps possède des raies discrètes qui permettent une caractérisation complète du réseau.

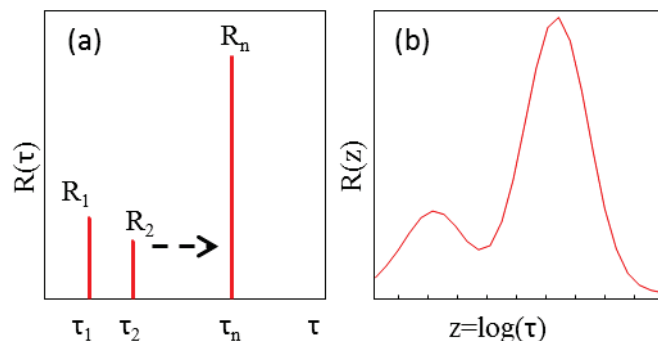


Figure II.59 : Spectre de constantes de temps discret (a) et continu (b)

• **Pour une chaîne "infinie" de circuits RC distribués en continu**

Maintenant, supposons que nous avons une infinité de circuits RC continûment distribués. De la même manière que pour le cas discret, nous pouvons calculer sa réponse électrique indicelle en faisant tendre n vers l'infini et en changeant la somme par une intégrale (Equation II. 20).

$$V(t) = \int_{-\infty}^{\infty} R(\tau) \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) d\tau \quad \text{Equation II. 20}$$

La connaissance de la fonction $R(\tau)$, appelée « distribution des constantes de temps » ou « spectre continu de constantes de temps », permet la caractérisation complète du réseau. C'est une fonction continue, schématisée sur la Figure II.59 b. Comme précédemment, la connaissance de cette fonction permet de caractériser complètement le système étudié. Voyons maintenant comment nous pouvons extraire cette fonction $R(\tau)$ à partir de la connaissance de la réponse en tension $V(t)$.

Dans un premier temps, nous introduisons les variables $z = \log(t)$ et $\xi = \log(\tau)$. La réponse en tension peut alors s'écrire :

$$V(z) = \int_{-\infty}^{\infty} R(\xi) \left(1 - e^{-e^{(z-\xi)}}\right) d\xi \quad \text{Equation II. 21}$$

En dérivant de chaque côté par z , nous obtenons un produit de convolution, noté *.

$$-\frac{dV(z)}{dz} = \int_{-\infty}^{\infty} R(\xi) \left(e^{(z-\xi)} - e^{-e^{(z-\xi)}}\right) d\xi = R(z) * W(z) \quad \text{Equation II. 22}$$

Où $W(z) = e^{z-e^z}$

Note: Le produit de convolution de deux fonctions f et g est donné par :

$$(f * g)(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)g(t-x)dx = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t-x)g(x)dx \quad \text{Equation II. 23}$$

D'après le théorème de convolution : $F \{f * g\} = F \{f\} \cdot F \{g\}$

Où F représente la transformée de Fourier. Dans le domaine de Fourier, un produit de convolution devient un simple produit.

L'extraction du spectre $R(z)$ est basée sur la déconvolution de l'Equation II. 22. Pour simplifier cette opération, une transformée de Fourier (notée FT) est effectuée en vue de faire du produit de convolution un simple produit.

$$M(z) = -\frac{dV(z)}{dz} = R(z) * W(z) \xrightarrow{\text{FT}} M(\varphi) = R(\varphi) \cdot W(\varphi) \quad \text{Equation II. 24}$$

où φ est la variable de Fourier

Il est maintenant possible d'extraire le spectre de constantes de temps $R(z)$ en utilisant une transformée de Fourier inverse (IFT).

$$R(\varphi) = \frac{M(\varphi)}{W(\varphi)} \xrightarrow{\text{IFT}} R(z) \quad \text{Equation II. 25}$$

Cependant, ce résultat n'est pas exploitable directement. La division de $M(\varphi)$ par $W(\varphi)$ possède en effet un caractère passe-bas et comporte de ce fait en hautes fréquences des atténuations importantes. Ces faibles valeurs pour les hautes fréquences entraînent une augmentation du niveau de bruit dans $R(z)$, bruit qui va jusqu'à noyer complètement les informations utiles. Pour pallier ce problème, nous allons utiliser un filtre de type gaussien qui va couper les bruits haute fréquence présents dans $M(\varphi)$ pour limiter l'augmentation du bruit lié à la division. Dans le domaine de Fourier, l'expression du filtre gaussien est donnée par :

$$F(\varphi) = \sqrt{\pi}\varphi_0 e^{-\left(\frac{\varphi}{\varphi_0}\right)^2} \quad \text{Equation II. 26}$$

L'intégrale de cette fonction vaut 1, et en posant $\varphi_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi}}$ son amplitude est aussi égale à 1. Ce résultat est important pour l'exploitation ultérieure du spectre.

Finalement, le spectre $Sc(\varphi)$ est donné dans le domaine fréquentiel par :

$$Sc(\varphi) = \frac{M(\varphi) \cdot F(\varphi)}{W(\varphi)} \quad \text{Equation II. 27}$$

Après une transformation de Fourier inverse, le spectre continu $Sc(\tau)$ est obtenu : $Sc(\tau) = R(\tau) * F(\tau)$. **L'image d'un unique dipôle RC est une courbe Gaussienne centrée sur τ et dont l'aire et l'amplitude sont égales à R .** Nous allons illustrer plus en détail cette propriété dans le prochain paragraphe.

II.2.1.2. Applications à des cas simples de réseau RC

Pour expliquer cette méthode de manière plus pratique, nous allons nous baser sur un exemple de modèle de Foster contenant des dipôles RC. Les paramètres sont les suivants : $R_1 = 1 \Omega$, $C_1 = 10^{-3} F$, $\tau_1 = 10^{-3} s$; $R_2 = 2 \Omega$, $C_2 = 5 \cdot 10^{-5} F$, $\tau_2 = 10^{-4} s$ et $\tau_1/\tau_2 = 10$. La méthode du spectre de constantes de temps est appliquée à la réponse en tension de ce modèle, et le spectre continu extrait est présenté en bleu sur la Figure II.60.

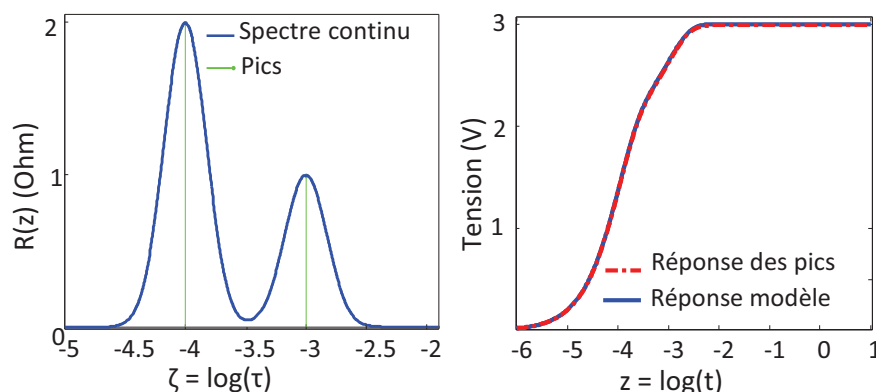


Figure II.60 : Spectre de constantes de temps obtenu à partir d'un modèle à deux RC et réponse en tension à un échelon de courant unitaire (réponse des pics : réponse simulée à partir des deux pics extraits du spectre)

Le spectre obtenu comporte 2 pics principaux facilement identifiables. On constate en analysant ce spectre que les deux amplitudes des pics correspondent aux valeurs des résistances du modèle et que leurs localisations sur l'axe des abscisses correspondent bien aux constantes de temps associées, soit $\tau=R_i.C_i$. Bien évidemment, une fois ces 2 constantes de temps déduites du spectre continu, nous pouvons construire le modèle de Foster correspondant et vérifier que la réponse indicielle obtenue est identique à la réponse du modèle de Foster choisi comme exemple.

Cependant, cet exemple représente un cas de figure où les constantes de temps sont suffisamment dissociées pour permettre de clairement les distinguer. Voyons maintenant un deuxième exemple où cette configuration n'est plus respectée.

A partir de l'exemple précédent, seule une valeur de capacité est modifiée : $C_1 = 2.5.10^{-4}$ F, soit $\tau_1 = 2.5.10^{-4}$ s, et $\tau_1/\tau_2 = 2.5$. Le spectre continu de constantes de temps obtenu est présenté en Figure II.61. Seul un pic peut être très clairement distingué.

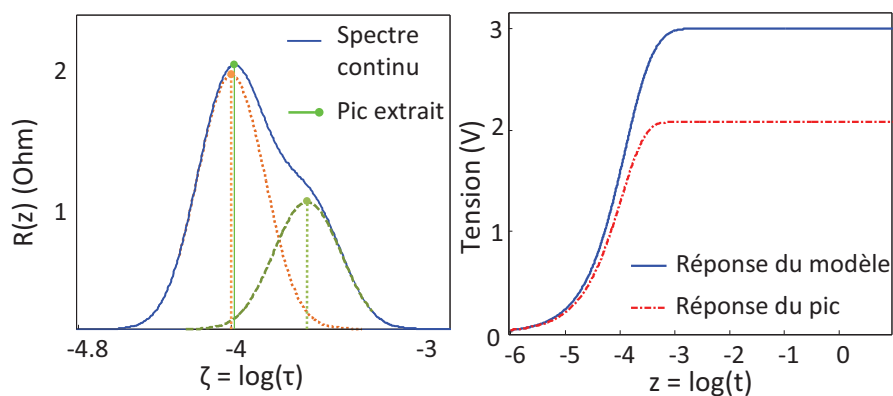


Figure II.61 : Spectre de constantes de temps obtenu pour un modèle à deux RC avec des constantes de temps proches (réponse du pic : réponse simulée à partir du seul pic extrait du spectre)

Dans ce cas-là, l'amplitude du pic n'est pas directement utilisable pour reconstruire un modèle RC. La réponse en tension de ce modèle à une seule cellule RC (réponse du pic sur la Figure II.61) est sous-estimée : la contribution du second pic n'est pas prise en compte. **Une autre méthode que cette méthode graphique des pics doit donc être utilisée pour reconstruire convenablement un réseau RC à partir du spectre.**

Nous avons vu que l'aire de la gaussienne (provenant du filtre F vu précédemment) représentant le spectre extrait à partir d'un RC vaut R. Il est donc possible de **discrétiser le spectre continu Sc en n dipôles $R_i.C_i$ élémentaires**, dont la **somme vaut R** et dont les **constantes de temps sont distribuées de manière homogène** sur toute l'étendue du spectre (Figure II.62).

II.2. Extraction du spectre de constantes de temps par des échelons de courant

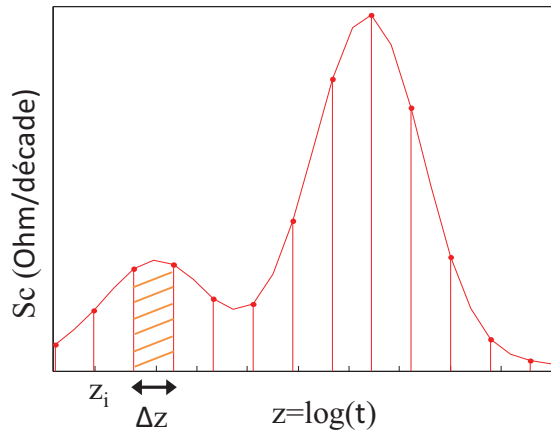


Figure II.62 : Discretisation du spectre de constantes de temps en n dipôles RC élémentaires

La valeur de chaque résistance R_i est calculée par :

$$R_i = \int_{z_i}^{z_i+\Delta z} Sc(z) dz \quad \text{Equation II. 28}$$

Chaque constante de temps est donnée par :

$$\tau_i = e^{z_i + \frac{\Delta z}{2}} \quad \text{Equation II. 29}$$

Chaque capacité est déduite des deux autres paramètres : $C_i = \tau_i/R_i$. Plus le nombre de RC est important, meilleure est la précision du modèle. Cependant, nous avons déterminé empiriquement qu'au-delà de 20 RC/décade, le gain n'est plus significatif. Nous effectuons donc cette discrétisation sur le spectre de la Figure II.61 en prenant 20 RC par décade ; l'étendue du spectre étant de 3 décades, nous obtenons donc un spectre discrétisé en 60 RC. Les spectres continu et discret ainsi que leurs réponses en tension respectives sont présentés en Figure II.63.

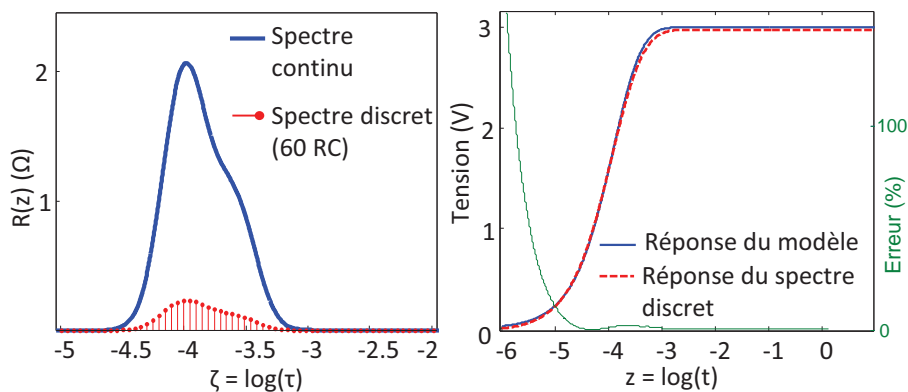


Figure II.63 : Spectres continu et discret (60 RC), et leurs réponses en tension à un échelon de courant unitaire

Nous pouvons noter que les amplitudes R_i discrétisés sont plus petites que celle du spectre continu. Ceci est dû à l'étape d'intégration dans l'Equation II. 28 : plus le nombre de RC/décade est

important, plus le pas d'intégration Δz est petit et l'amplitude R_i aussi. Finalement, la réponse en tension obtenue avec le modèle à 60 RC issu de la discrétisation du spectre correspond bien à la réponse issue du modèle à 2 RC de départ. L'erreur relative entre les deux réponses est grande pour les faibles valeurs de tension (car celle-ci tend vers zéro à l'instant initial), puis reste inférieure à 4% en régime final.

II.2.2. Comparaison avec la spectroscopie

Nous avons vu deux méthodes différentes d'extraction des spectres de constantes de temps. D'une part, grâce à la SIE, nous avons montré qu'il était possible, par identification, d'obtenir un spectre discret de constantes de temps (cf. II.1.4). D'autre part, à partir d'un échelon de courant, nous venons également de montrer comment obtenir un spectre de constantes de temps, mais sous sa forme continue cette fois. Il est donc intéressant de tenter de montrer dans quelle mesure les informations ainsi extraites peuvent se rejoindre. Pour cela, nous avons tracé un schéma illustrant les procédures de traitement des deux caractérisations ainsi que les points de comparaison possibles (Figure II.64).

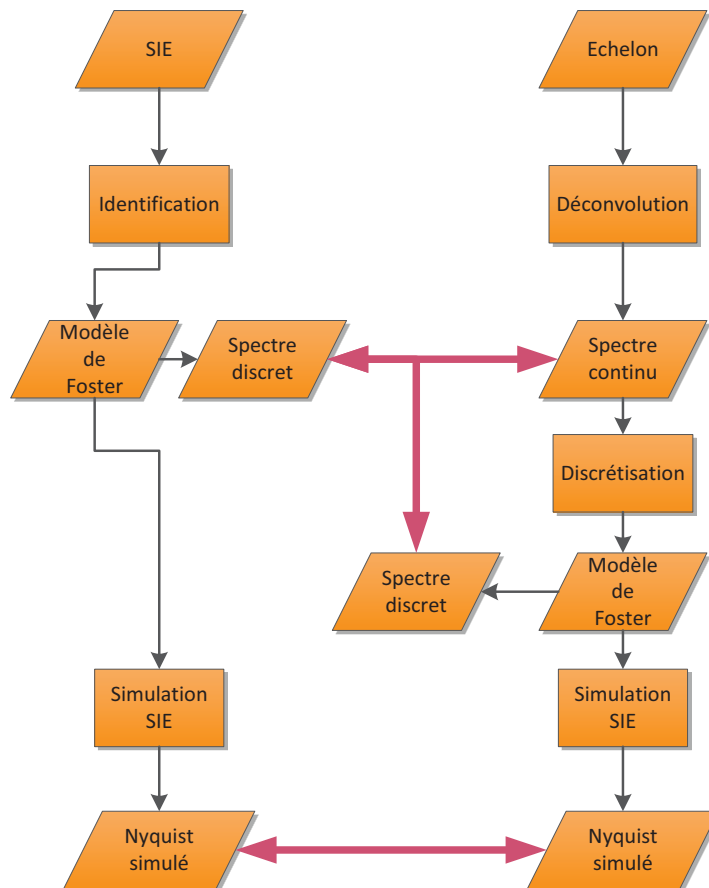


Figure II.64 : Schéma de principe des deux méthodes d'extraction du spectre de constantes de temps et points de comparaison possibles (flèches rouges)

Nous voyons que ces méthodes peuvent être comparées sur deux points : les spectres de constantes de temps obtenus et les Nyquist simulés grâce aux paramètres extraits.

II.2.2.1. Comparaison des deux méthodes par une approche modèle/modèle avec un réseau de Foster

Nous voulons vérifier à quel point les deux méthodes sont équivalentes en termes d'information extraite. Pour cela, nous commençons par un premier exemple avec un modèle de Foster à 4 RC qui va servir à simuler les données « expérimentales ».

Nous allons donc simuler ces données de deux manières : sous forme de SIE et sous forme de réponse à un échelon de courant. Le modèle utilisé est le même que celui de la partie II.1.4.1.2, avec les paramètres rappelés dans le Tableau II. 15.

Paramètres	Valeurs simulées (s)	Paramètres	Valeurs simulées (Ω)
τ_1	1,00E-03	R_1	2,00E-03
τ_2	5,00E-04	R_2	1,50E-03
τ_3	1,00E-04	R_3	5,00E-04
τ_4	5,00E-05	R_4	2,00E-03

Tableau II. 15 : Paramètres utilisés pour simuler les données de l'approche modèle/modèle avec un réseau de Foster à 4RC

Nous avons ensuite effectué les deux démarches d'extraction des spectres de constantes de temps, que nous comparons de deux manières différentes : à travers le spectre de constantes de temps lui-même (spectre continu pour la méthode des échelons) et à travers le Nyquist (Figure II.65). Nous avons aussi superposé les paramètres du modèle qui nous ont servi à simuler les données « expérimentales ».

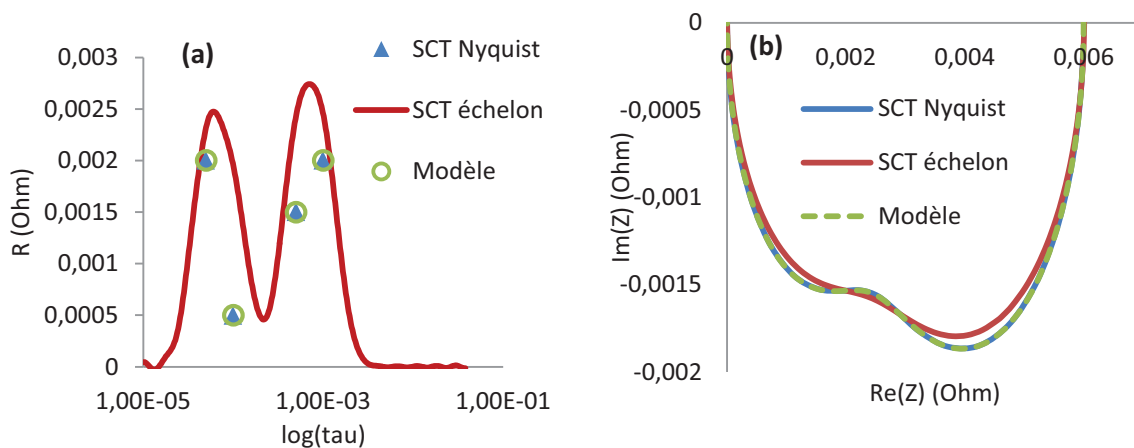


Figure II.65 : Comparaison des deux méthodes : spectre obtenu par l'algorithme d'optimisation (appelé « SCT Nyquist » pour spectre de constantes de temps extrait du Nyquist) et spectre de constantes de temps extrait de l'échelon (SCT échelon), ainsi que les Nyquist associés

Nous pouvons constater sur la Figure II.65 (a) que les différents spectres de constantes de temps se superposent plutôt bien. Evidemment, le caractère continu de celui extrait des échelons ne permet pas de retrouver explicitement les quatre constantes de temps du modèle, mais les englobent.

Lorsque nous simulons les Nyquist avec les différents jeux de paramètres, nous vérifions encore une fois la grande précision de l’algorithme basée sur la SIE, tandis que le Nyquist obtenu à partir du spectre extrait de l’échelon « colle » moins bien. En effet, la méthode de déconvolution de l’échelon à cause de ses limites de résolution, ne permet pas de bien séparer les différentes constantes de temps du modèle. Elle fournit un spectre avec des constantes de temps réparties donc forcément différentes de celle du modèle génératif, ce qui se répercute sur le Nyquist ainsi simulé.

II.2.2.2. Comparaison des deux méthodes avec les données de simulation du vieillissement

Nous reprenons ici l’étude faite dans la partie II.1.4.1.3 où nous avons utilisé un modèle de PAC et fait évoluer ses paramètres en vue de simuler un vieillissement de la couche de diffusion. Nous voulons maintenant comparer l’approche développée précédemment où le spectre de constantes de temps était extrait des SIE avec l’approche de déconvolution de la réponse à un échelon de courant.

Nous reprenons donc le modèle précédent avec la même évolution du paramètre D_{GDL} qui varie de -1%, -2%, -5% et -10%.

Nous présentons la réponse simulée ainsi que la réponse reconstituée à partir du spectre discrétisé pour le cas « sain » (Figure II.66). Nous constatons que la méthode d’extraction du spectre de constantes de temps entraîne une erreur allant jusqu’à 5% dans la dynamique de la réponse reconstituée. Nous sommes en effet en présence d’un exemple de modèle où toutes les constantes de temps sont confondues en un seul pic (cf. Figure II.67) ; la résolution maximale de la méthode est insuffisante pour séparer les phénomènes.

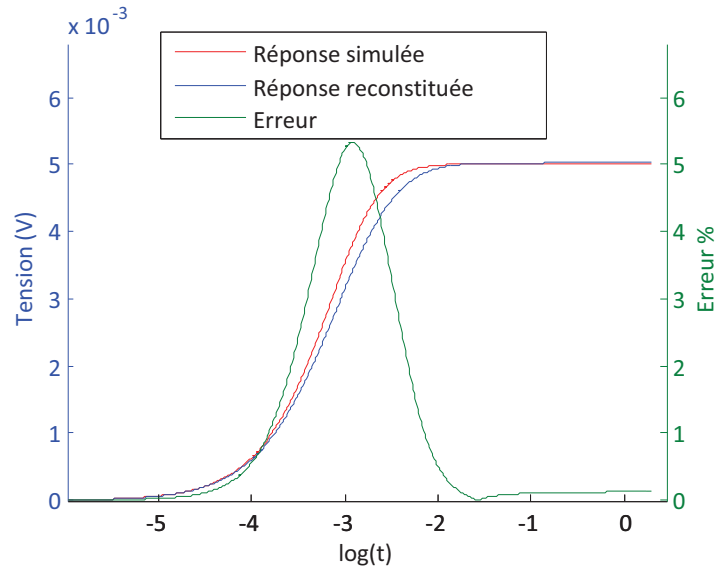


Figure II.66 : Réponses simulée et reconstituée à partir du spectre discret, ainsi que l’erreur entre les deux pour le cas « sain »

Traçons maintenant les différents spectres obtenus au cours de ce vieillissement simulé (Figure II.67). Nous constatons une très faible variation des spectres. Nous avons agrandi la partie concernée par l’évolution de D_{GDL} .

II.2. Extraction du spectre de constantes de temps par des échelons de courant

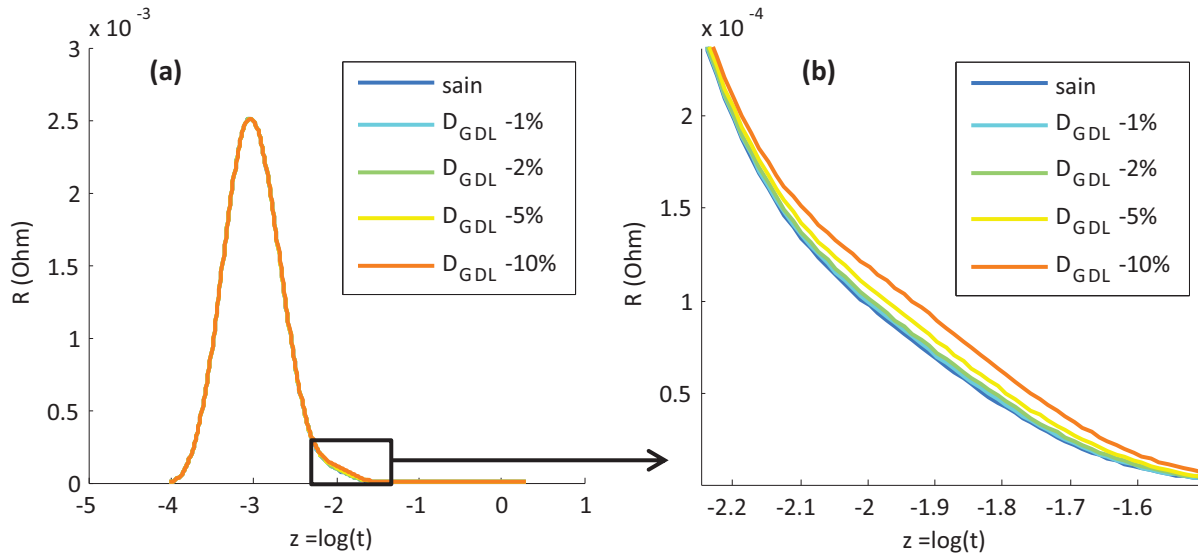


Figure II.67 : Spectres de constantes de temps continus obtenus au cours du vieillissement simulé (a) et zoom sur la partie où le changement dans la diffusion se manifeste (b)

De visu, le spectre de constantes de temps se montre sensible à ce vieillissement simulé. Pour quantifier cette sensibilité, nous avons discrétisé les spectres en 40 dipôles RC et calculé la variation d'amplitude de chaque constante de temps. Nous présentons sur la Figure II.68 l'exemple de l'évolution entre le spectre sain et le spectre pour le cas le plus dégradé, soit pour $D_{GDL} - 10\%$.

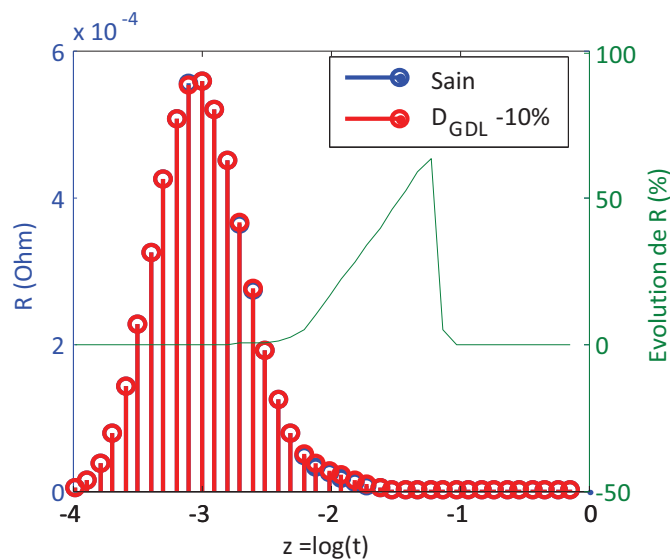


Figure II.68 : Spectres discrets pour le modèle d'une PAC saine et pour une dégradation de $D_{GDL} - 10\%$, ainsi que l'écart entre chaque constante de temps

Nous constatons que les variations des R_i sont importantes comparativement à la variation de la résistance de diffusion du modèle simulé : jusqu'à 50% contre 10%. Ceci est dû au fait que nous avons discrétisé le spectre en 40 RC, donc plusieurs de ces dipôles modélisent chaque phénomène (activation, diffusion dans la couche AL et diffusion dans la couche GDL). Ainsi, la variation d'un paramètre affecte de nombreuses constantes de temps, la variation de chacune n'étant pas représentative de la variation totale.

II.2. Extraction du spectre de constantes de temps par des échelons de courant

Une autre manière de vérifier la sensibilité de cette méthode est de tracer les Nyquist reconstitués à partir du modèle issu du spectre discret (modèle à 40 dipôles RC). Nous voyons sur la Figure II.69 que l'augmentation des pertes par diffusion impacte essentiellement les basses fréquences du Nyquist. Nous avons calculé l'évolution du diamètre du cercle entre le cas « sain » et « D_{GDL} -10% » et nous obtenons une augmentation de 0,34%. Cette valeur est du même ordre de grandeur que ce que nous avons obtenu avec la méthode basée sur les SIE : 0,63% (cf.II.1.4.1.3).

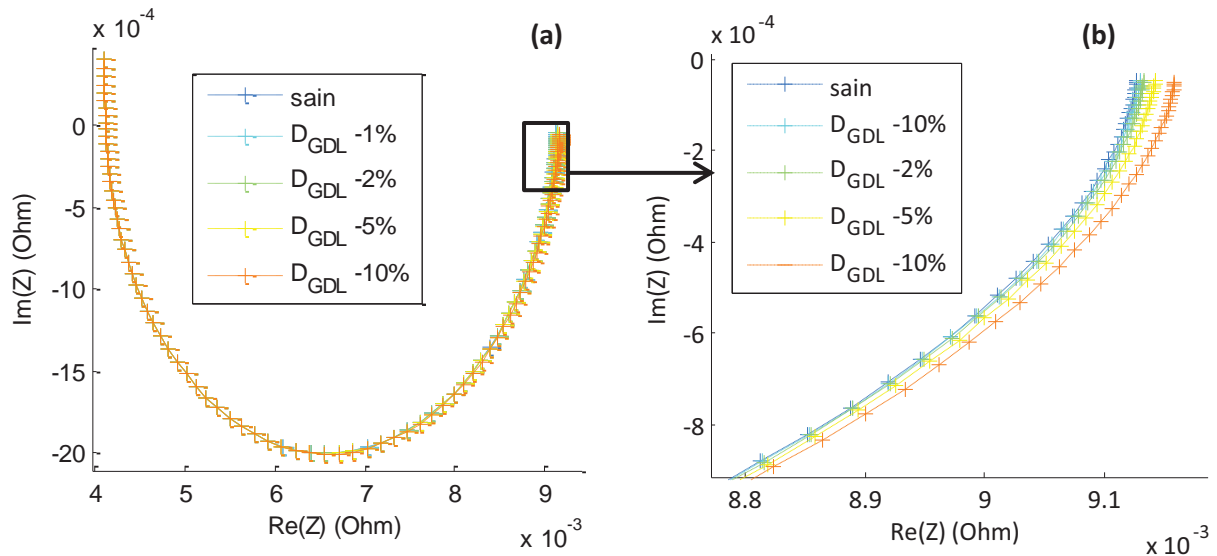


Figure II.69 : Nyquist reconstitués à partir des spectres discrets (40 RC) (a) et zoom sur la partie influencée par le vieillissement (b)

Pour comparer cette méthode à l'algorithme d'extraction du spectre à partir des SIE, nous avons reconstitué les Nyquist à partir des paramètres des modèles identifiés dans les deux cas. Pour plus de clarté, nous avons superposé uniquement les Nyquist « sain » et « D_{GDL} -10% ».

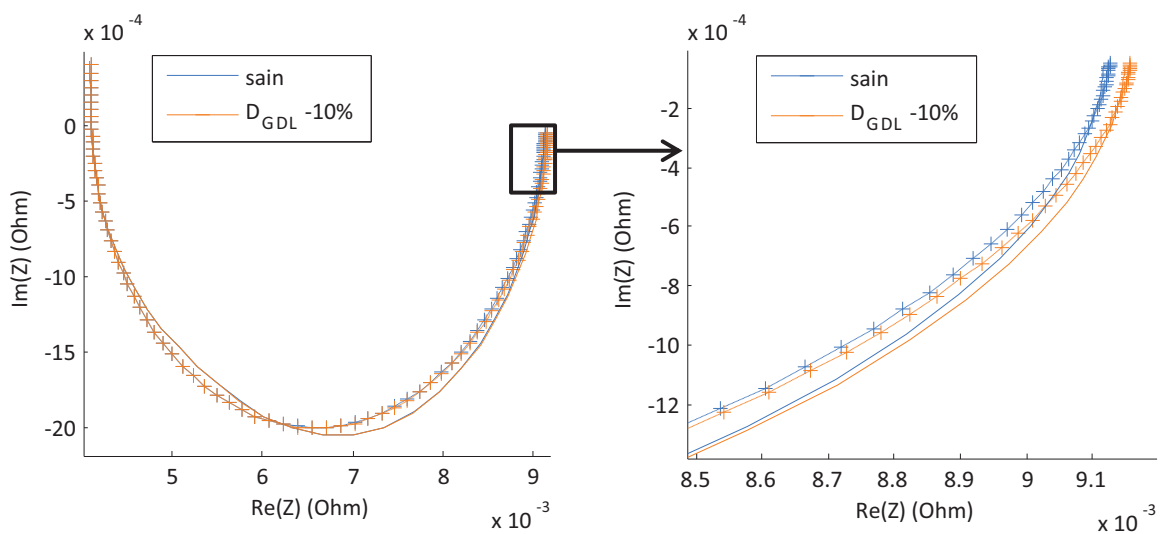


Figure II.70 : Nyquist simulés à partir des modèles identifiés avec les deux méthodes. Traits continus : algorithme d'extraction depuis une SIE ; traits et marqueurs + : déconvolution depuis un échelon

Nous notons une différence significative entre les deux méthodes. Bien que les impédances hautes et basses fréquences soient quasiment identiques dans les deux cas, la dynamique n'est pas respectée pour des fréquences intermédiaires. L'explication de cette différence vient de la résolution de la méthode de déconvolution de l'échelon. Nous avons vu que dans le cas de figure où les constantes du modèle simulé sont très proches, nous ne pouvons pas extraire un spectre capable de reproduire une réponse en tension identique à celle initialement simulée (Figure II.66). Cet exemple montre que **l'algorithme d'extraction du spectre depuis une SIE a une meilleure résolution. Il convient donc mieux à une utilisation de suivi paramétrique que la méthode basée sur des échelons.** Mais nous verrons par la suite que cette dernière méthode peut s'avérer très efficace pour un suivi online dans le cas d'un défaut rapide.

II.2.3. Mise en œuvre expérimentale

L'un des intérêts principaux de la méthode d'extraction du spectre de constantes de temps par échelons de courant réside dans sa mise en œuvre. Contrairement à la spectroscopie d'impédance, il n'est pas nécessaire d'avoir un appareillage spécifique pour générer un signal sinusoïdal, ni d'analyseur de fonctions de transfert. L'échelon de courant peut être fait par la charge active sur laquelle est branchée la PAC, ou par l'adjonction d'un circuit résistif externe et l'acquisition par un enregistreur de signaux de type oscilloscope (Figure II.71) avec un pas d'échantillonnage le plus faible possible (au moins $10\mu\text{s}$).

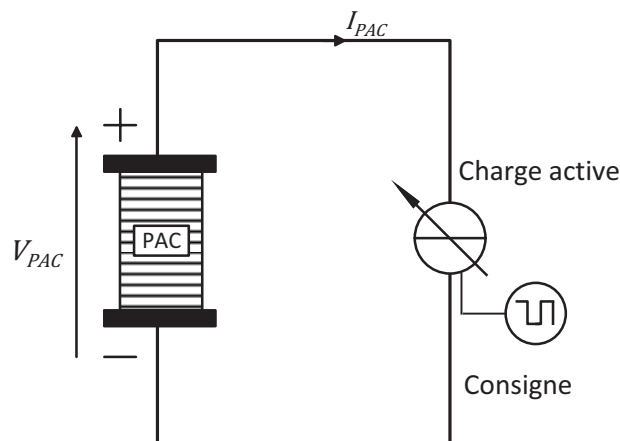


Figure II.71 : Schéma de montage expérimental pour la génération d'échelons de courants

II.2.3.1. Génération d'un échelon et acquisition

L'obtention d'un échelon de bonne qualité est cruciale dans cette méthode. Il faut à la fois qu'il soit rapide, mais aussi avec le moins de dépassement possible. Pour cela, la charge active qui le génère doit être la plus dynamique possible. De plus, l'acquisition doit aussi se faire à la plus haute fréquence possible (au moins à 100 kHz), puisque c'est dans la dynamique de la réponse en tension que réside une grande partie de l'information extraite à travers le spectre de constantes de temps.

Lors des essais de caractérisation des PAC en vieillissement (campagne présentée et étudiée à la fin du chapitre II.1), nous avons utilisé un appareil développé par le LAPLACE et AREVA SE, le Diagnostack, qui permet à la fois de piloter une charge active, de faire l'acquisition des tensions et du courant ainsi que de calculer les Nyquist à partir des SIE générées. Nous avons également utilisé cet appareil pour effectuer des échelons de courant au cours de ces campagnes de caractérisation des

monocellules en vieillissement. Sa fréquence d'acquisition est de 200kHz, ce qui permet d'avoir une précision théorique maximum sur les constantes de temps extraites de $5 \cdot 10^{-6}$ s (beaucoup moins en pratique, car il faut plusieurs points pour caractériser correctement une dynamique). De plus, cette précision est conditionnée par la qualité de l'échelon.

II.2.3.2. Correction d'un échelon imparfait

Un échelon de courant parfait (dynamique instantanée et pas de dépassement) est très difficile à obtenir dans la pratique. Une charge active est utilisée pour imposer le courant, et cette charge possède une certaine dynamique. Elle peut être du type premier ordre (montée en courant progressive, sans dépassement) ou du type deuxième ordre (plus rapide, mais avec un dépassement, voire des oscillations).

Un échelon imparfait conduit à une mauvaise extraction du spectre, faisant apparaître des constantes de temps qui n'existent pas (voir Figure II.73). Cependant, nous avons développé une méthode pour atténuer cet impact négatif. Nous allons l'illustrer par une simulation : nous calculons les réponses en tension d'un modèle de Foster à deux RC avec une résistance électrique en série. Nous choisissons les paramètres RC du premier des deux exemples précédents (II.2.1.2) : $R_1 = 1 \Omega$, $C_1 = 10^{-3}$ F, $\tau_1 = 10^{-3}$ s; $R_2 = 2 \Omega$, $C_2 = 5 \cdot 10^{-5}$ F, $\tau_2 = 10^{-4}$ s.

L'impact de la résistance R_{elec} se traduit par un « saut » de tension à l'instant initial dans le cas d'un échelon parfait. C'est d'ailleurs ainsi que la valeur de R_{elec} serait extraite à partir d'un échelon parfait : le saut de tension ΔV initial est divisé par l'échelon de courant ΔI appliqué. Nous voyons sur la Figure II.72 que dans le cas d'un échelon imparfait de type premier ordre, il n'y a plus ce saut de tension ΔV , mais une montée progressive. L'utilisation de ce signal en l'état pour extraire le spectre de constantes de temps mène à l'obtention de couples RC non représentatifs de la dynamique de la PAC (Figure II.73). Il faut donc s'en affranchir.

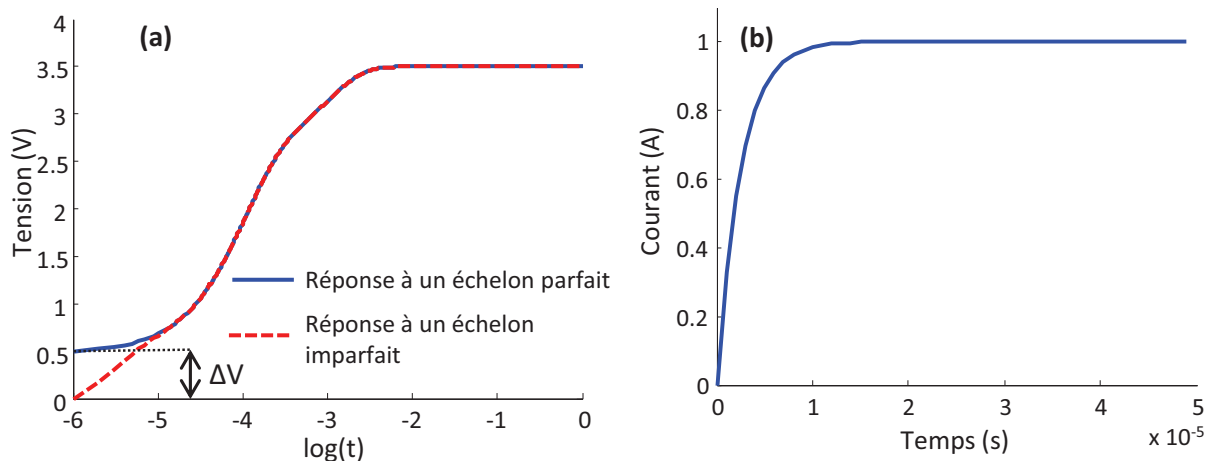


Figure II.72 : (a) Réponses en tensions à un échelon de courant parfait et imparfait de type 1^{er} ordre. (b) : échelon de courant de type premier ordre (pour un circuit à 2 RC en série avec une résistance électrique en série)

La correction de l'échelon imparfait se fait en supprimant la contribution de la résistance électrique à la réponse en tension. Pour cela, nous soustrayons le terme $R_{elec} \cdot I_{PAC}$ à la tension. Il est donc nécessaire de connaître au préalable la valeur de cette résistance pour effectuer la correction (une méthode similaire à celle développée dans la thèse de V. Phlippoteau [PHL-09] peut être utilisée

II.2. Extraction du spectre de constantes de temps par des échelons de courant

partant d'un échelon imparfait). Il faut aussi enregistrer le courant réel I_{PAC} imposé à la pile parallèlement à sa tension.

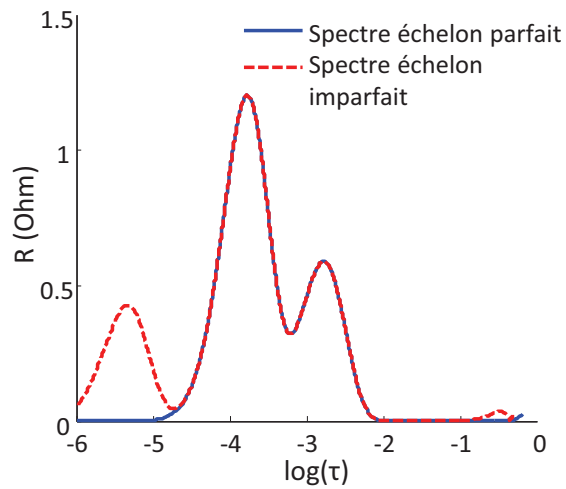


Figure II.73 : Spectres extraits des réponses en tension à des échelons de courant parfait et imparfait

La Figure II.73 montre en effet à quel point il est important de ne pas prendre en compte l'impact de R_{elec} dans l'extraction du spectre : une constante de temps non négligeable apparaît alors, pouvant conduire à une mauvaise interprétation des résultats.

Le deuxième type d'échelon imparfait qu'il est possible d'obtenir est une réponse de type deuxième ordre. Dans ce cas, le courant génère quelques oscillations sur la réponse en tension (Figure II.74). Contrairement à l'échelon précédent, nous avons voulu illustrer celui-ci avec un courant issu de données expérimentales. Nous aurons donc deux effets à corriger : les oscillations de type deuxième ordre et du bruit de mesure.

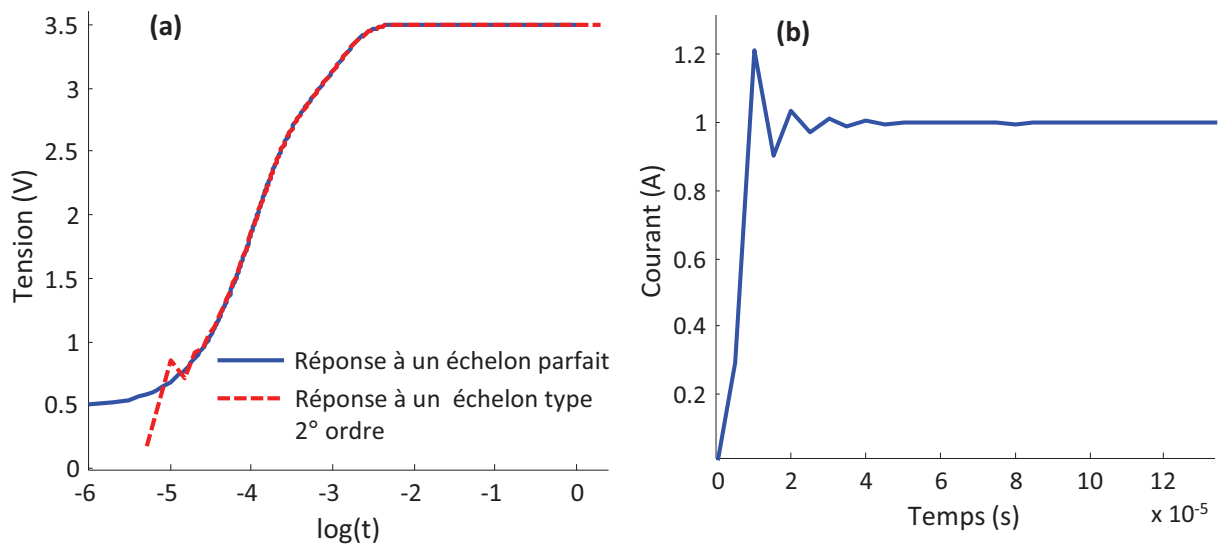


Figure II.74 : Réponses en tensions (a) à un échelon de courant parfait et imparfait de type 2^{er} ordre (b)

La réponse en tension à un échelon imparfait de type deuxième ordre est plus contraignante à traiter que pour un premier ordre. En effet, les quelques oscillations de la tension sont amplifiées par la dérivation, ce qui perturbe énormément le spectre ainsi extrait. Nous soustrayons de la même manière que précédemment la contribution de $R_{elec} \cdot I_{PAC}$ à la tension. Mais contrairement à l'exemple d'un échelon du premier ordre simulé, nous avons ici du bruit de mesure : il est donc nécessaire de filtrer la tension et sa dérivée avant de calculer le spectre de constantes de temps. Nous avons illustré cette correction sur la Figure II.75.

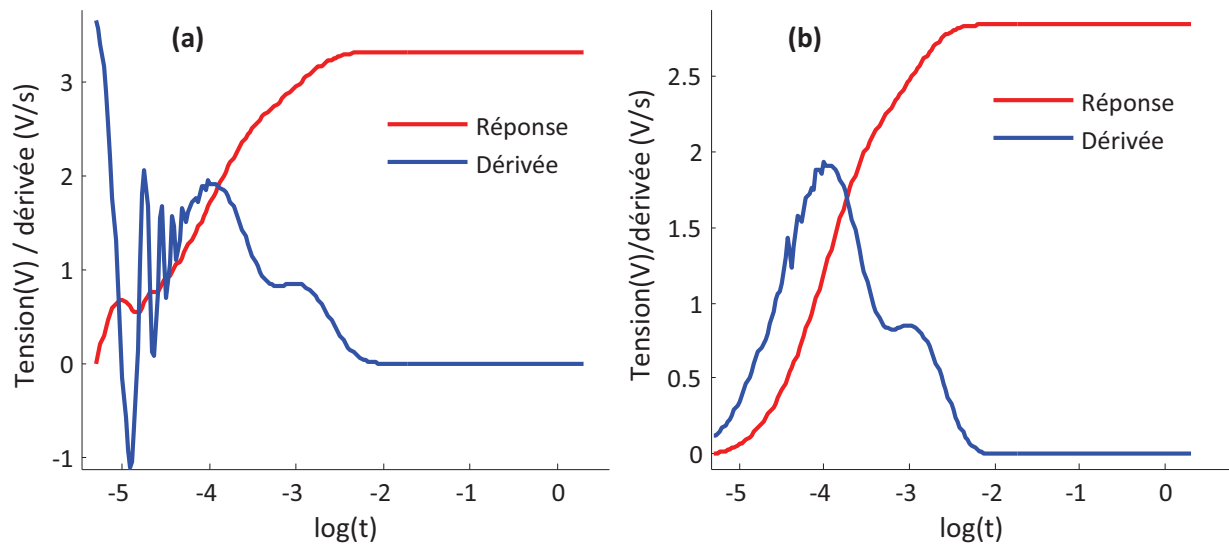


Figure II.75 : Réponse en tension à un échelon de type 2° ordre et sa dérivée. (a) : non traité, (b) : avec soustraction de $R_{elec} \cdot I_{PAC}$ et filtrage

Enfin, nous avons calculé les spectres de constantes de temps pour trois réponses en tension : celle à un échelon parfait, et celles à un échelon de type deuxième ordre, avec ou sans correction.

II.2. Extraction du spectre de constantes de temps par des échelons de courant

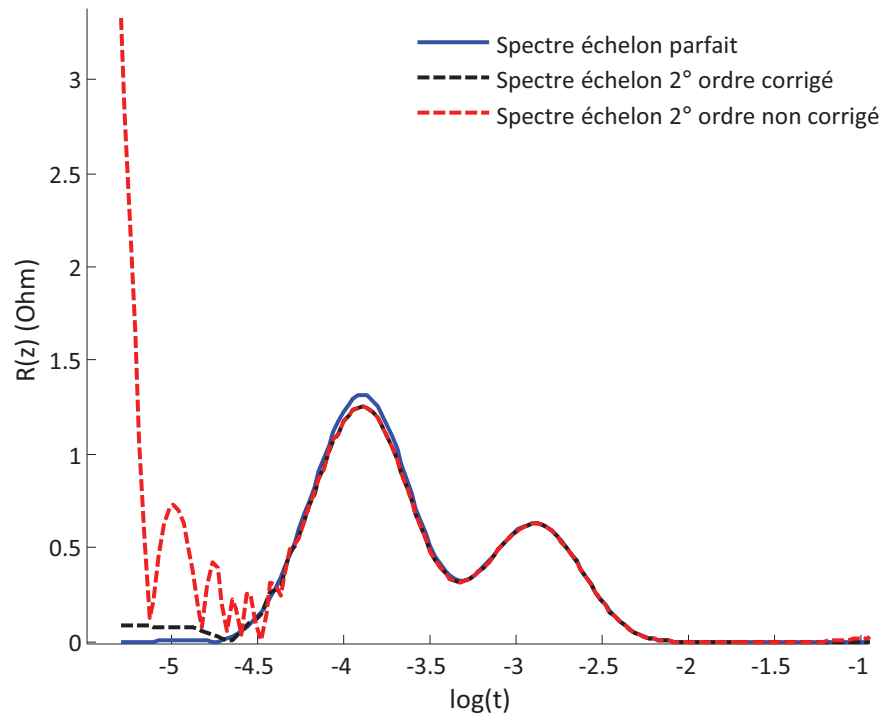


Figure II.76 : Spectres de constantes de temps pour trois réponses en tension à un échelon parfait et imparfait

Nous constatons que les différents spectres divergent notablement à haute fréquence. La correction apportée à la réponse en tension permet toutefois de s'affranchir des oscillations, bien que certaines constantes de temps subsistent à haute fréquence. Il s'agira d'en tenir compte dans les interprétations futures.

II.2.3.3. De l'amplitude de l'échelon

Si nous raisonnons de manière théorique, l'amplitude de l'échelon n'a aucune influence sur l'extraction du spectre de constantes de temps, à partir du moment où le modèle étudié est linéaire. En effet, il suffit de diviser le spectre obtenu par l'amplitude de l'échelon pour retrouver les valeurs des résistances.

Dans le cas d'une application expérimentale, il n'en est pas de même. D'abord, comme une PAC n'a pas un comportement linéaire sur tout son domaine de fonctionnement, il est nécessaire de n'imposer qu'un petit signal pour obtenir un modèle de type RC (de la même manière que la partie AC d'une SIE est de petite amplitude pour permettre l'identification d'un modèle linéaire). Nous pouvons ainsi extraire des paramètres du modèle valables autour d'un point de fonctionnement.

A contrario, l'amplitude de l'échelon doit être suffisamment importante pour permettre de bien distinguer la réponse en tension : le bruit de mesure ne doit pas masquer certains phénomènes de faibles amplitudes.

Dans la suite de ces travaux, des échelons de 1A ou 2A ont été utilisés, mais nous n'avons pas fait une étude plus approfondie sur l'amplitude d'échelon optimale à appliquer. C'est donc une perspective qui reste ouverte pour l'amélioration de cette méthode.

II.2.4. Application : exploitation des données de la campagne de vieillissement

Une application envisageable pour cette méthode des échelons est de faire du suivi paramétrique d'une PAC au cours de sa durée de vie. Tout comme l'exploitation des paramètres d'un modèle d'impédance obtenu grâce à des SIE, nous pouvons envisager l'utilisation du spectre de constantes de temps comme un outil de diagnostic de l'état de santé d'une PAC. Nous allons donc utiliser les données issues de la campagne de vieillissement précédemment décrite (II.1.4.2) au cours de laquelle des caractérisations sont effectuées périodiquement. Ces caractérisations sont composées de SIE, mais aussi d'échelons de courant faits concomitamment.

II.2.4.1. Extraction du spectre de constantes de temps

Dans un premier temps, nous présentons certaines données expérimentales obtenues lors de cette campagne d'essais. Nous allons notamment illustrer les limites de la méthode inhérentes à la qualité de l'échelon. Nous nous basons sur les données de la PAC 1 à t251. Un échelon descendant de 1A a été appliqué en partant de 50A.

Sur la Figure II.77 (a), nous voyons que l'échelon n'est pas parfait, mais de type 2nd ordre avec oscillations. Néanmoins, le saut de tension dû à R_{elec} est ici visible, contrairement à l'exemple, et est exploitable. Nous allons donc soustraire la contribution de R_{elec} à la réponse en tension. Cette résistance R_{elec} peut être estimée grâce à l'échelon : nous divisons le saut de tension ΔV par l'échelon de courant ΔI (comme représentés sur la Figure II.77 (a)). Ce saut de tension ΔV est calculé en faisant des moyennes sur la tension avant et juste après l'échelon (moyenne sur quatre points après l'échelon). Nous obtenons ainsi pour la PAC 1 à t251 et 50A : $R_{elec} = 86m\Omega.cm^2$.

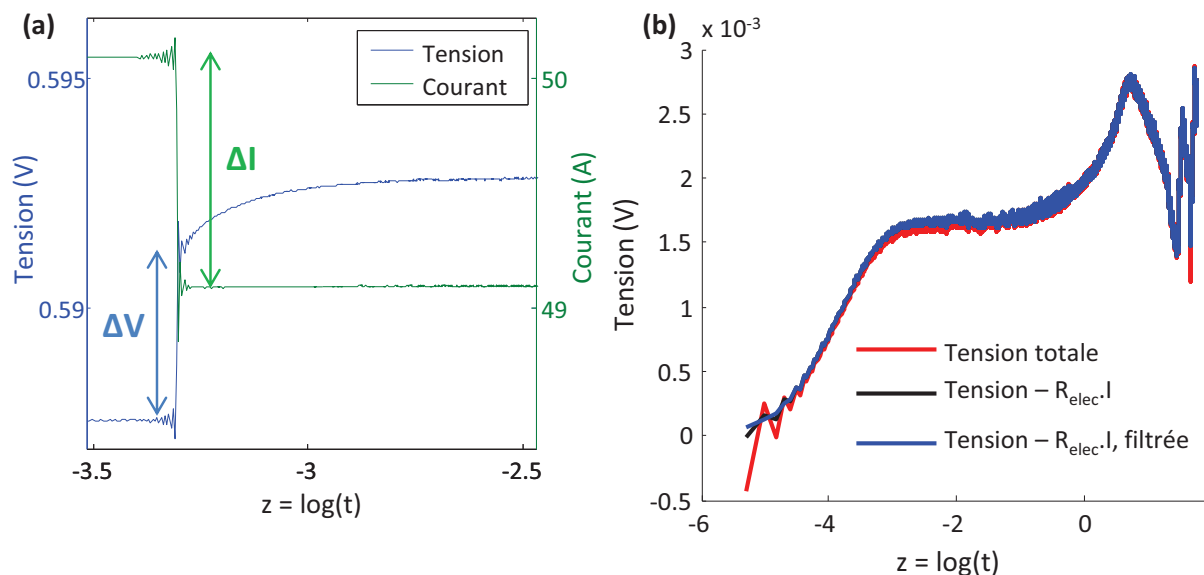


Figure II.77 : Echelon de courant et réponse en tension de la PAC 1 à t251 (a) ; réponse en tension avant et après soustraction de $R_{elec} \cdot I$ (b)

Nous présentons en Figure II.77 (b) la réponse en tension totale et celle obtenue après soustraction de $R_{elec} \cdot I$. Nous constatons qu'une grande partie des oscillations hautes fréquences est atténuée. Comme dans l'exemple précédent (II.2.3.2), il reste une étape de filtrage à appliquer pour

que ce signal soit exploitable. Nous utilisons le filtre numérique « smooth » donné par Matlab, qui réalise un filtrage par l'intermédiaire d'une moyenne à fenêtre glissante. Le paramètre de cette fonction est fixé à 10 : une moyenne glissante est faite sur 10 points consécutifs. Nous filtrons de la même manière la dérivée de la tension (Figure II.78).

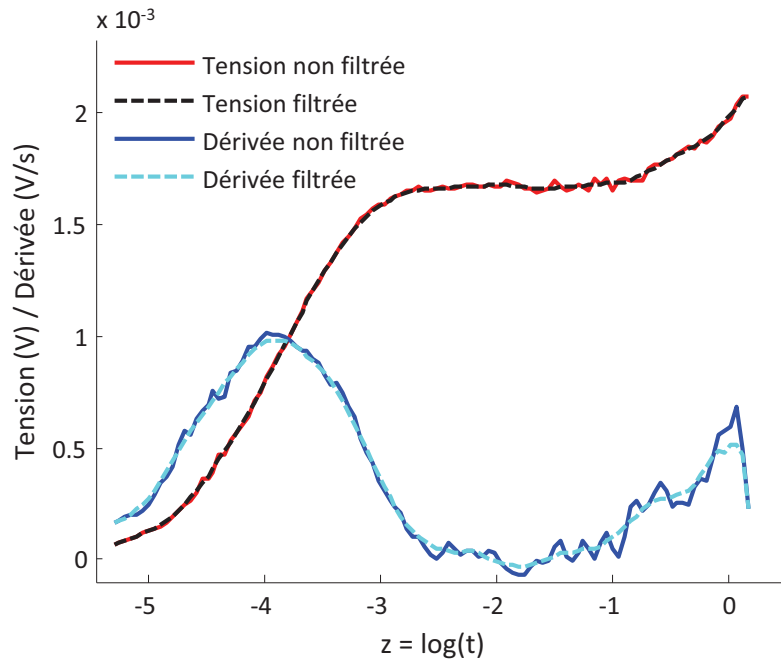


Figure II.78 : Réponse en tension et sa dérivée, filtrées et non filtrées

Enfin, un autre point important à mentionner est l'instabilité de la tension en quasi statique. Sur la Figure II.79, nous pouvons voir une oscillation de la tension d'une amplitude de 1 mV environ. Deux hypothèses peuvent expliquer cette oscillation : soit une mauvaise régulation de la température à cause du double asservissement chauffe/refroidissement, soit un problème de régulation de la fluïdique (débits et/ou pressions). Ce phénomène est particulièrement gênant pour notre approche puisque qu'aucun régime asymptotique stable n'est atteint. De plus, dans nos hypothèses de travail, la réponse à un échelon d'un circuit de type RC ne peut conduire qu'à une croissance de la tension. Or, l'observation de la tension pile montre que cette dernière est parfois décroissante, ce qui n'a pas de réalité physique pour le modèle utilisé avec des R positifs.

II.2. Extraction du spectre de constantes de temps par des échelons de courant

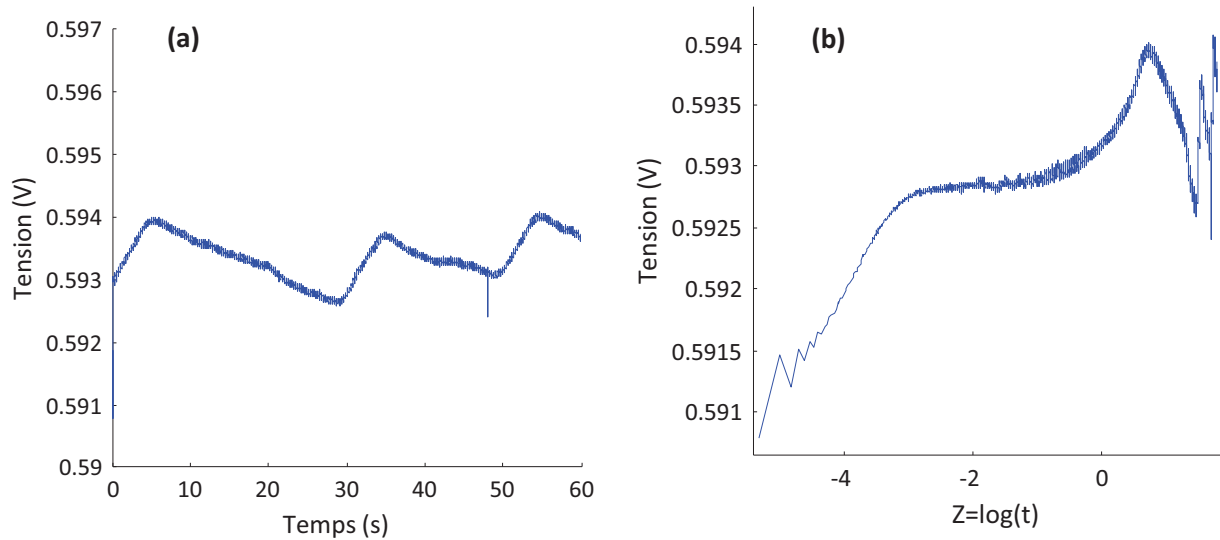


Figure II.79 : Variation de la tension après un échelon de courant (échelle linéaire (a) et échelle logarithmique(b))

Cette instabilité de la tension nous impose de ne récupérer que les premiers instants de la réponse en tension : les données ne sont exploitables que sur une période de 10^{-1} s environ. La conséquence de cette limite de temps est que nous ne pourrions pas bien caractériser les phénomènes les plus lents, dont les constantes de temps ont pour ordre de grandeur quelques dixièmes de seconde.

Le spectre extrait à partir de cette réponse en tension est présenté Figure II.80. En bleu, nous avons tracé le spectre continu. Au-delà de 10^{-2} s, nous constatons un passage du spectre dans les valeurs négatives. En effet, lorsque l'on approche du régime quasi-statique, la méthode de déconvolution génère du bruit, qui se caractérise par des oscillations du spectre. Pour s'affranchir de ce problème, nous décidons de supprimer les valeurs du spectre dès que celui-ci passe en négatif.

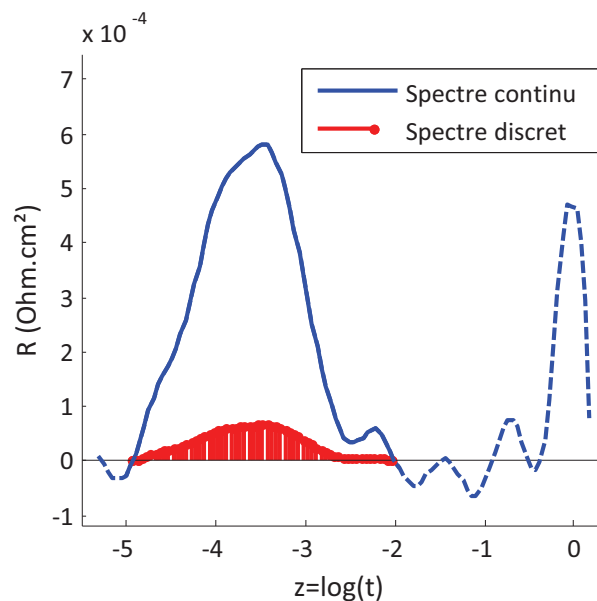


Figure II.80 : Spectre extrait pour la PAC 1 à 50 A et à t251. En bleu, spectre continu (trait plein : partie conservée, pointillés : partie supprimée)

II.2. Extraction du spectre de constantes de temps par des échelons de courant

A cause de la suppression de la partie basse fréquence (non significative ici car bruitée) du spectre de constantes de temps, le modèle obtenu par discrétisation du spectre continu ne modélise pas parfaitement le comportement de la pile. Pour le vérifier, nous simulons la réponse en tension de ce modèle à un échelon de courant (Figure II.81).

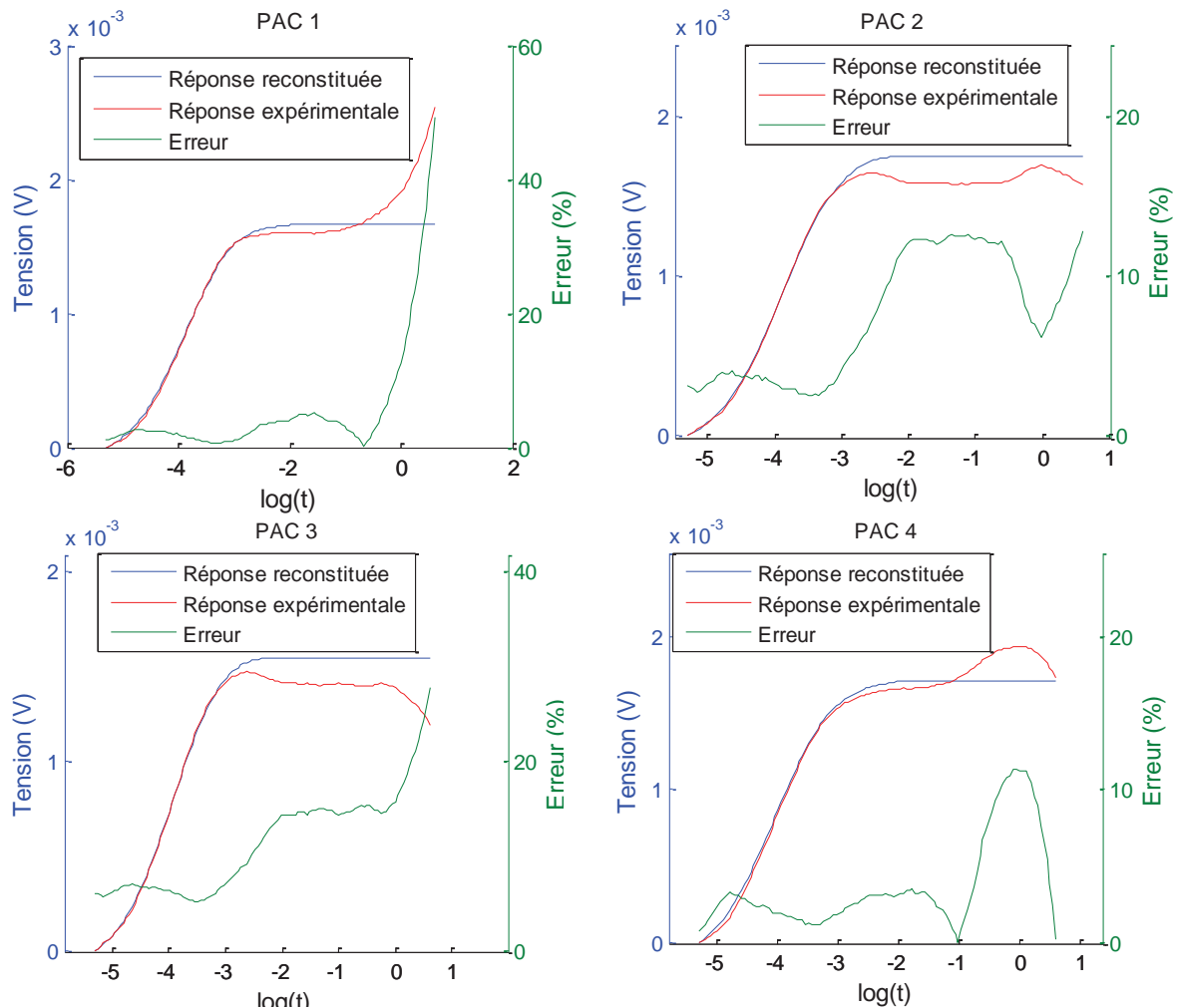


Figure II.81 : Réponses en tension ($-R_{elec} \cdot I$) expérimentales et simulées, pour les quatre PAC à t251

Nous constatons la mauvaise adéquation entre les courbes expérimentales et reconstituées en régime final. En effet, du fait de l'instabilité de la tension lors des essais, il est impossible de décrire parfaitement les phénomènes à basse fréquence. Par contre, pour la montée en tension (phénomènes rapides, inférieurs à 10^{-3} s), les deux courbes se superposent plutôt bien avec une erreur de l'ordre de quelques pourcents.

II.2.4.2. Evolution du spectre de constantes de temps lors de la campagne de vieillissement

Malgré le fait que nous ne soyons pas en mesure de reconstituer parfaitement le spectre de constantes de temps, nous voulons voir comment il évolue lors de la campagne de vieillissement. Nous comparons donc les spectres obtenus pour les quatre piles à 50 A (Figure II.82) entre t251 et t420, à partir d'un échelon de 1A décroissant.

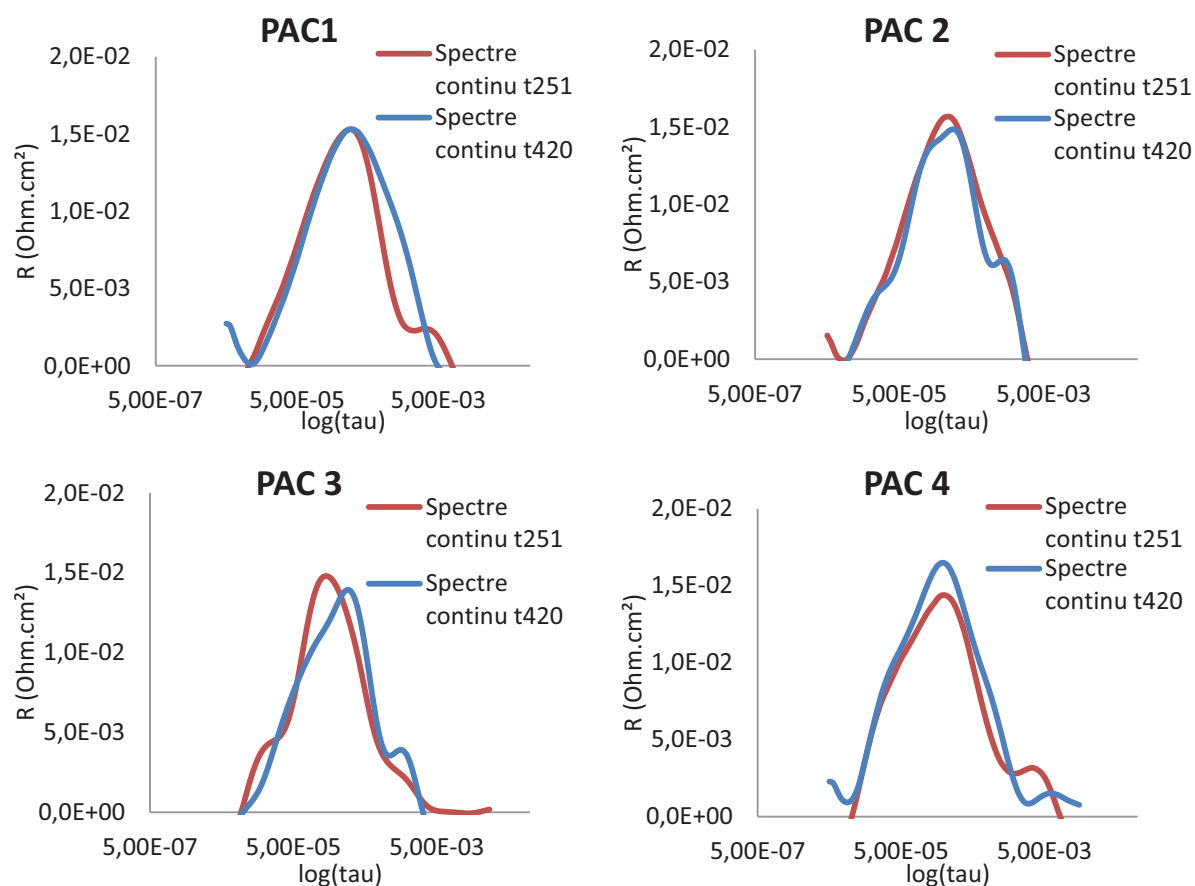


Figure II.82 : Evolution du spectre de constantes de temps entre t251 et t420 pour les quatre PAC 1 à 50 A

Nous constatons une relative adéquation des spectres en termes d'amplitude et de position. Nous ne pouvons cependant pas exploiter ces données avec rigueur pour la raison précédemment citée (instabilité de la tension en régime final).

Il faudra améliorer le protocole de mesure pour s'affranchir de perturbations extérieures (comme la variation de température) qui parasitent le spectre extrait, conduisant à l'apparition de constantes de temps non significatives de phénomènes réels. Alors seulement nous pourrions valider l'utilisation de cette méthode comme outil de suivi du vieillissement.

II.2.5. Application à la détection de l'engorgement d'une pile

Une deuxième application possible de cette méthode d'extraction du spectre de constantes de temps à partir d'échelons de courant est la détection de l'engorgement d'une PAC. Nous allons vérifier la faisabilité de cette méthode sur des essais expérimentaux où une monocellule sera mise en condition de noyage intentionnellement.

II.2.5.1. Moyens et méthodes

Pour la mise en œuvre des essais d'engorgement, nous utilisons une monocellule de 50cm² de la société AREVA SE, fonctionnant en H₂/O₂. Des échelons de courant de 2A lui sont imposés grâce à une charge active pilotable, tandis que la tension et le courant sont enregistrés pendant 10s par un SEFRAM D1400 à une fréquence d'acquisition de 10⁵Hz. L'engorgement est provoqué en bouchant la sortie d'oxygène, tandis que l'anode reste en mode légèrement circulant (Figure II.83).

II.2. Extraction du spectre de constantes de temps par des échelons de courant

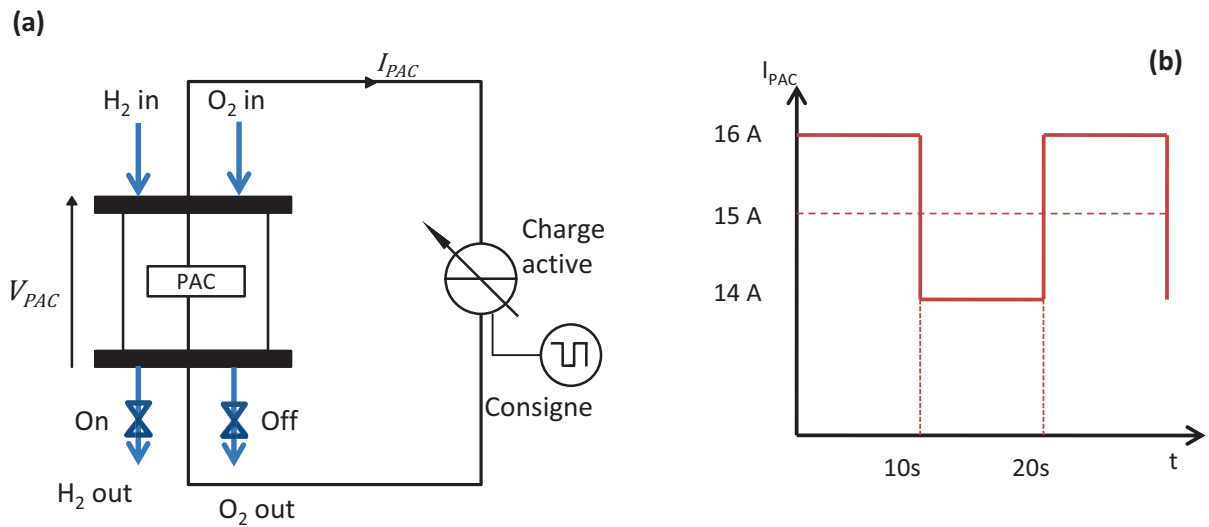


Figure II.83 : Schéma du montage expérimental (a) et profil de courant imposé (b)

La simplicité du banc de tests où ont été effectués ces essais rend impossible le contrôle des débits et pressions pendant l'expérience. Ainsi, la stœchiométrie n'est pas constante entre deux valeurs de courant. Une nouvelle réponse est enregistrée toutes les 30 s environ, et ce jusqu'à ce que la tension atteigne 0,3 V (cf. l'évolution de la tension au cours de l'essai, Figure II.87).

Comme nous l'avons décrit précédemment, l'impact de la résistance de membrane R_{elec} doit être soustrait à la réponse en tension. Pour cela, nous utilisons une valeur de R_{elec} précédemment mesurée, et nous soustrayons le produit $R_{elec} \cdot I_{PAC}$ (I_{PAC} est le courant mesuré). Nous considérons que cette valeur de R_{elec} a été mesurée dans de bonnes conditions hydriques et évolue de façon négligeable lors du noyage : la membrane reste bien hydratée tout au long de l'expérience, ce qui n'affecte pas sa conductivité (contrairement à un assèchement). Ensuite, un filtrage de la courbe est effectué pour s'affranchir au maximum du bruit de mesure. Les courbes obtenues avant et après ce traitement sont représentées Figure II.84. Notons que nous avons utilisé les réponses en tension à un échelon de courant positif, de 14 à 16 A. Pour obtenir le signal de tension traité ($V_{traitée}$), nous avons « retourné » la courbe en effectuant : $V_{traitée} = V_0 - V_{PAC}$ avec V_{PAC} tension mesurée et V_0 tension au début de l'échelon.

II.2. Extraction du spectre de constantes de temps par des échelons de courant

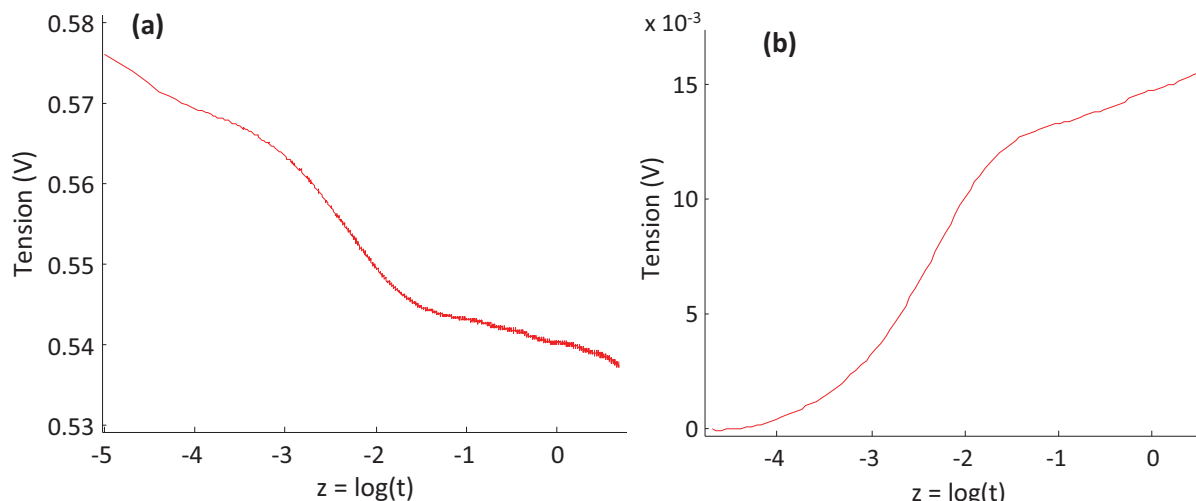


Figure II.84 : Réponse en tension à un échelon de courant de 14A à 16A (a) : avant traitement. (b) : après traitement ; la contribution de R_{elec} a été soustraite et le premier point ramené à 0V

Nous pouvons constater que la PAC n'atteint pas un régime stabilisé à la fin de l'échelon. En effet, nous sommes dans des conditions sévères pour le noyage, en mode bouché à la cathode. Ainsi, la tension de pile chute tout au long de l'essai, ce qui se traduit par l'impossibilité d'atteindre un régime quasi-statique lors des échelons. Cette absence de régime final stable est préjudiciable lors de l'extraction du spectre de constantes de temps : nous voyons apparaître des constantes de temps basses fréquences qui ne sont pas représentatives de phénomènes électrochimiques (cf. Figure II.85).

II.2.5.2. Résultats des essais de noyage

La PAC est complètement noyée au bout de dix minutes. Grâce à une acquisition régulière de la tension et du courant, nous avons pu extraire des spectres tout au long de l'engorgement et ainsi suivre son évolution. Neuf d'entre eux sont tracés en Figure II.85.

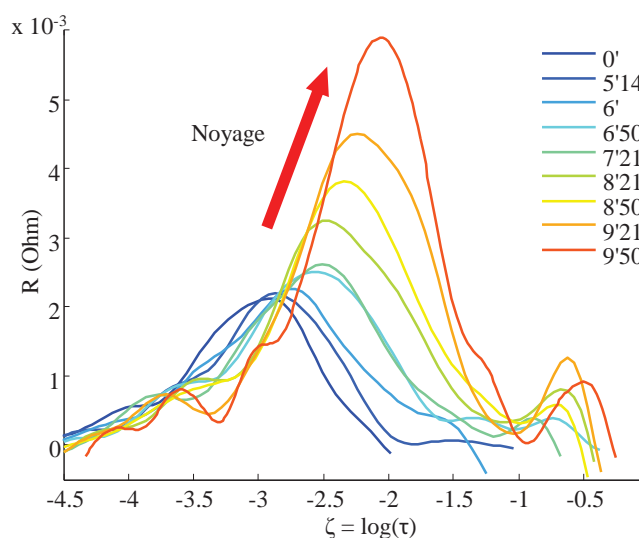


Figure II.85 : Evolution des spectres de constantes de temps au cours du noyage

II.2. Extraction du spectre de constantes de temps par des échelons de courant

Nous constatons que cette pile ne présente qu'un seul pic significatif. Il se peut que les différents phénomènes électrochimiques (activation, diffusion) aient des constantes de temps similaires, ce qui ne permet pas de les dissocier par cette méthode. Ou alors l'acquisition ne se fait pas à une fréquence suffisamment élevée pour extraire de constantes de temps plus rapides. Nous pouvons tout de même voir apparaître d'autres pics sur certains spectres, de plus faibles amplitudes que le premier. Ils correspondent à des constantes de temps de $10^{-0,5}$ et $10^{-3,5}$. Ce ne sont pas des pics significatifs : la méthode génère un certain niveau de bruit pour les faibles valeurs de dérivée de la tension, atteintes au début et à la fin de la réponse en tension. Comme nous l'avons vu, le fait que la tension n'atteigne pas un régime stabilisé peut aussi être à l'origine de pics non significatifs (notamment pour les plus basses constantes de temps).

Quoiqu'il en soit, le pic que nous observons contient de l'information sur les phénomènes de diffusion, et notamment sur la diffusion de l'oxygène à la cathode. En effet, le noyage va rendre progressivement inaccessibles à l'oxygène les sites réactifs situés à l'interface membrane/ couche catalytique, engendrant plus de pertes et donc une amplitude du pic du spectre plus importante. Le phénomène d'activation chimique peut être contenu dans ce seul pic, mais nous n'avons pas de moyen de le dissocier de la diffusion.

Nous pouvons néanmoins suivre l'évolution du noyage à partir du seul pic principal. Pour cela, nous récupérons son amplitude R et sa position $\log(\tau)$. Durant les cinq premières minutes, aucun changement n'est visible sur le spectre. Puis son amplitude et sa constante de temps augmentent au fur et à mesure que l'engorgement progresse.

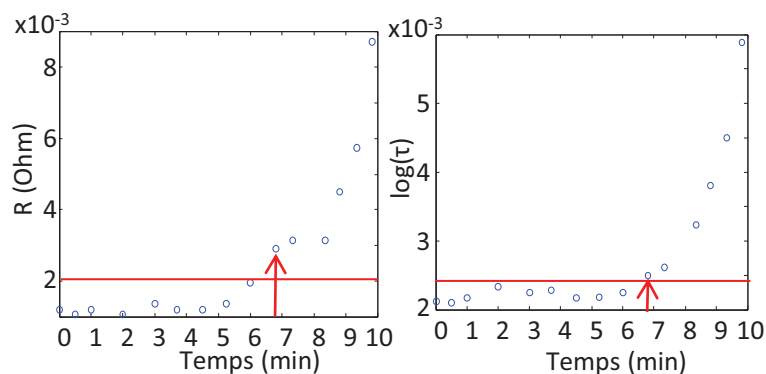


Figure II.86 : Evolution de l'amplitude R du pic et de sa constante de temps τ avec en rouge un seuil à partir duquel le noyage peut être détecté

Comme nous l'illustrons sur la Figure II.86, un suivi dans le temps de l'amplitude et de la position de ce pic peut être mis en place. Leur évolution est un indicateur du noyage : si l'un de ces paramètres dépasse un seuil préalablement défini (représenté en rouge sur la Figure II.86), la pile peut être diagnostiquée comme étant défaillante.

Grâce à ce seuil, nous pouvons **détecter le noyage après sept minutes** dans notre essai. Il est alors possible d'intervenir pour arrêter le processus d'engorgement en augmentant le débit d'air ou en diminuant l'humidification par exemple. Dans ces conditions, nous pouvons voir sur la Figure II.87 que **la chute de tension au moment du diagnostic n'est que de 5%** de la tension avant engorgement, ce qui traduit une **détection rapide du défaut**.

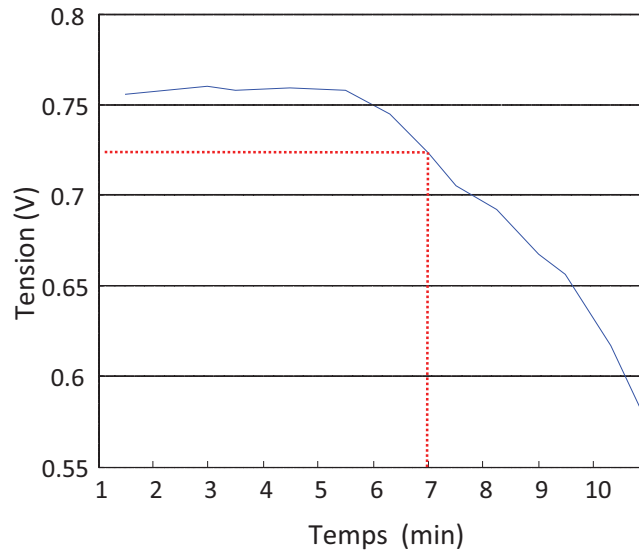


Figure II.87 : Evolution de la tension après chaque échelon au cours du noyage

Nous pouvons envisager de diagnostiquer d'autres défauts après une phase « d'apprentissage ». Cette étape consisterait à assigner une évolution particulière des paramètres R et τ à un type de défaut connu provoqué intentionnellement, comme nous venons de le faire pour l'engorgement.

II.2.6. Conclusion sur la méthode de déconvolution des échelons

A ce stade, cette méthode semble prometteuse pour effectuer du diagnostic « online ». L'acquisition des données durant cette caractérisation ne dure que quelques secondes, contrairement à une SIE, ce qui permet de faire un suivi relativement rapide de défauts sur des conditions opératoires (comme nous l'avons vu avec l'application à la détection de l'engorgement).

Par contre, lorsque nous voulons extraire des informations de manière fine en vue d'un suivi de vieillissement ou pour du dimensionnement, cette technique demande une très grande qualité des données enregistrées. Nous avons vu qu'une mauvaise régulation de la température par exemple génère des perturbations qui rendent difficilement exploitable la réponse en tension. Dans ce cas, le spectre extrait n'apporte une information que sur les phénomènes les plus rapides. Les phénomènes à plus basse fréquence comme la diffusion sont masqués. La SIE est relativement plus robuste dans ce cas puisqu'elle ne fait pas appel à la tension totale, mais juste à la partie AC du signal.

Conclusion générale

Dans cette thèse, nous avons développé un certain nombre d'outils de diagnostic des piles à combustible PEM. Nous avons séparé ces outils en deux grandes thématiques.

Dans un premier temps, nous nous sommes penchés sur le diagnostic des fuites internes (crossover). Plusieurs méthodes issues de la littérature ont été testées sur un stack fuyard, avec des résultats plus ou moins probants. La voltammétrie cyclique (VC) appliquée sur chaque cellule du stack est une méthode efficace, qui permet d'évaluer les niveaux de fuite de toutes les membranes ainsi que la surface active de chaque cellule. Il s'agit pour nous, à ce jour, de la méthode de référence. Cependant, un suivi systématique des fuites internes d'un stack par cette méthode demanderait énormément de temps (15 min par cellule). Nous avons donc exploré d'autres techniques permettant d'effectuer ce suivi de manière plus rapide.

La première alternative est la voltammétrie cyclique appliquée directement aux bornes du stack. Nous avons constaté qu'elle ne permet pas d'obtenir directement les valeurs des crossover des cellules. Cependant, il est possible de construire un abaque liant les tensions des cellules durant cette caractérisation au niveau de fuite des cellules. Une fois cet abaque construit, il est possible de diagnostiquer les fuites internes de toutes les cellules grâce à une unique VC sur stack. Nous avons confirmé cette méthode sur trois stacks ayant des nombres de cellules et des niveaux de fuite différents. Cette méthode aboutit à des résultats concluants malgré une erreur non négligeable sur les cellules ayant des niveaux de fuite intermédiaires. Le principal inconvénient de la méthode est qu'elle requiert, au préalable, la construction d'un abaque à l'aide d'un stack fuyard mettant en œuvre la technologie d'AME que l'on souhaite suivre.

En parallèle, nous avons aussi exploré une nouvelle technique de diagnostic des fuites d'un stack, cette fois en imposant non plus un potentiel comme pour la VC, mais un courant. Nous avons nommé cette technique la Galvanométrie Cyclique (GC). A travers une étude théorique, nous avons montré qu'il est possible d'obtenir une information sur la valeur du crossover de chaque cellule d'un stack. Il faut pour cela disposer des tensions de toutes les cellules ; le courant de crossover d'une cellule peut être estimé lorsque la tension de celle-ci atteint son maximum. Nous avons confirmé cette hypothèse sur les trois stacks précédemment testés. Là encore, la méthode a des limites, notamment lors de la caractérisation de stacks très fuyards. La fuite des cellules les plus dégradées ne peut pas être estimée. Il faut pour cela effectuer une caractérisation directement aux bornes des cellules concernées.

La deuxième partie de ce manuscrit a été dédiée à des méthodes de diagnostic dites « en gaz actifs ». Dans un premier temps, nous avons tenté d'exploiter les diagrammes de Nyquist obtenus par Spectroscopie d'Impédance (SIE) à travers un principe d'identification des paramètres d'un modèle. Cette approche a été menée d'une manière nouvelle pour faire face à une problématique récurrente dans le domaine de l'identification paramétrique de modèles : le choix d'un modèle à identifier. En effet, un modèle doit faire un compromis entre une complexité suffisante pour décrire au mieux les phénomènes existants et une simplicité favorisant, d'une part, la convergence de l'algorithme d'identification, mais d'autre part la reproductibilité du jeu de paramètres obtenu. Un modèle avec trop de degrés de liberté sera très sensible à l'initialisation de l'algorithme, donc

Conclusion générale

risquera de fournir des solutions différentes pour chaque point de départ, et un modèle avec trop peu de paramètres comportera des performances de fitting insuffisantes. De plus, dans le cas d'un suivi de vieillissement, il est d'autant plus difficile de prévoir à l'avance le modèle équivalent électrique qui décrit au mieux la pile testée car l'expérience montre que certains phénomènes peuvent apparaître au cours du vieillissement. Opter dans ces conditions pour un modèle figé semble erroné.

Nous avons donc choisi d'utiliser un modèle utilisant un ensemble de cellules RC sans a priori sur leur nombre. Le modèle est formulé de sorte que seules les résistances R sont à identifier, les valeurs des constantes de temps étant placées automatiquement, ce qui permet de favoriser l'unicité des solutions. Nous avons développé un algorithme permettant la construction automatique de ce modèle par itérations successives et qui aboutit sur une chaîne de dipôles RC de taille variable. Cet algorithme a été testé de manière théorique grâce à des simulations numériques (approche modèle/modèle), puis de manière expérimentale sur des données de vieillissement. Cependant, au stade de vieillissement où sont les piles que nous avons évaluées, il nous est difficile de conclure sur l'utilisation de cet algorithme pour effectuer du suivi paramétrique. Cette méthode a pour inconvénient de ne pas utiliser de modèle physique. Une étape d'analyse des résultats est nécessaire pour les relier chacun à un phénomène physique et ainsi pouvoir exploiter des données expérimentales.

Concomitamment, nous avons aussi étudié une technique alternative à la SIE, basée sur l'exploitation d'échelons de courant. Un spectre de constantes de temps peut être extrait de la réponse en tension de la pile à cette excitation. Nous avons montré par une étude modèle/modèle que cette technique de construction du spectre de constantes de temps peut être une alternative à la SIE, même si sa résolution est moins bonne que le modèle sans a priori issu des SIE. Nous avons tout de même tenté d'appliquer la méthode de déconvolution aux données issues des piles en vieillissement (même campagne d'essais que précédemment). Cependant, étant donné l'instabilité du régime permanent, il nous a été difficile d'exploiter ces données de manière fiable. Par contre, des essais d'engorgement, menés sur monocellule, ont confirmé l'intérêt de cette technique comme outil de diagnostic pour du suivi « online ».

Bien sûr, les méthodes que nous avons proposées dans ces travaux restent à améliorer ; pour cela, nous pouvons distinguer plusieurs pistes de recherches non hiérarchisées.

- **Mise en œuvre expérimentale des échelons de courant**

La méthode des échelons de courant nécessite que l'on se penche sur la façon de générer et d'enregistrer l'échelon. Actuellement, nous utilisons pour cela une charge active pilotable et l'acquisition se fait via un Sefram (enregistreur de signaux). Nous pourrions envisager de générer le signal grâce à une résistance montée en parallèle du circuit PAC/ charge active, que l'on viendrait connecter/déconnecter par un interrupteur de type Mosfet. Dans ce cas, la charge active servirait à maintenir un courant constant, la résistance générerait la partie AC du signal. Nous pourrions ainsi obtenir un échelon de courant de meilleure qualité que celui généré par la charge active seule, ce qui est primordial pour la qualité du spectre de constantes de temps extrait.

Conclusion générale

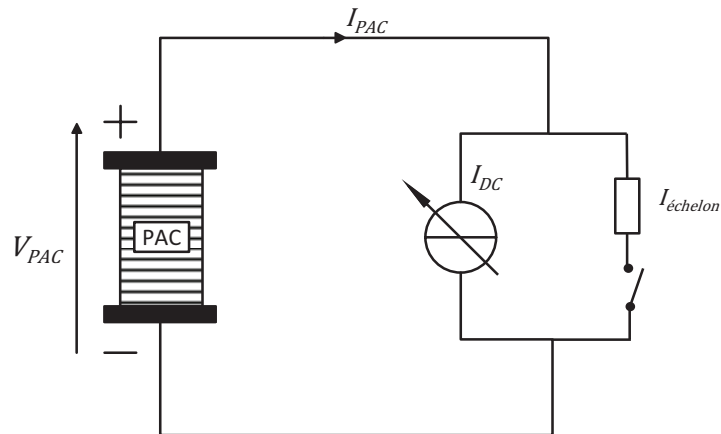


Figure 1 : Schéma de principe pour une génération des échelons de courant par l'intermédiaire d'une résistance

Par ailleurs, les techniques de diagnostic en gaz actifs (échelons de courant ou SIE) nécessitent que la PAC soit parfaitement stabilisée, notamment à basse fréquence pour la SIE ou en régime final pour les échelons. Il faut pour cela que toutes les conditions opératoires soient très bien maîtrisées (températures, débits, humidifications...). S'il est envisageable d'atteindre cet objectif lors de tests sur banc d'essais, qu'en est-il lorsque nous implémenterons cette technique sur un système réel ? Le courant aussi doit être maîtrisé. Pour l'utilisation de la méthode des échelons, deux cas de figure se présentent : soit la charge est flexible et peut temporairement être alimentée par le courant voulu ($I_{DC} + I_{\text{écheleon}}$), soit une hybridation est nécessaire, la pile fournissant par exemple le profil $I_{DC} + I_{\text{écheleon}}$ et la source auxiliaire fournissant le reste du courant demandé par la charge.

- **Protocole entourant la Galvanométrie Cyclique**

Actuellement, la GC est encore dans une phase exploratoire. Nous avons démontré qu'elle possède un potentiel intéressant pour mesurer le courant de crossover de toutes les cellules d'un stack simultanément, mais sa mise en œuvre nécessite d'être simplifiée. En effet, jusqu'à présent nous avons déterminé de manière empirique les paramètres I_{max} et vitesse de balayage imposés au stack. Il faudrait développer une routine permettant de choisir plus facilement ces paramètres pour chaque essai, sachant qu'ils doivent varier en fonction du niveau de fuite du stack. Nous gagnerions ainsi en efficacité lors de l'utilisation de cette technique.

- **Du diagnostic par exploitation directe des spectres de constantes de temps**

Comme nous l'avons constaté avec l'exemple d'un essai d'engorgement (II.2), le spectre de constantes de temps peut fournir une information directe sur l'état de santé d'une PAC. Pour cela, nous avons suivi la position et l'amplitude du pic du spectre et suivi leur dérive au cours du noyage. Il est donc envisageable d'étendre cette technique à d'autres défauts, en créant des indicateurs basés directement sur le spectre de constantes de temps (dans sa totalité ou dans une version réduite). Nous pourrions alors parler de méthodes basées « données », où nous suivrions des indicateurs sans forcément en connaître totalement le sens physique.

- **Du sens physique des spectres de constantes de temps**

L'inconvénient majeur qu'il y a à travailler avec le spectre de constantes de temps (que ce soit avec la méthode exploitant les SIE ou celle utilisant les échelons) est son caractère non-

Conclusion générale

explicitement physique. Bien que nous soyons capables d'effectuer une transformation du réseau de Foster en Cauer, nous aboutissons à un modèle sans a priori, ce qui ne facilite pas l'interprétation des résultats quant aux phénomènes physico-chimiques associés aux cellules RC déterminées par identification. Il faut donc essayer de relier les différentes raies du spectre à des phénomènes physiques associés. Pour cela, des essais à différentes conditions opératoires pourraient être menés, pour stimuler tel ou tel phénomène et ainsi le mettre en évidence dans le spectre. Par exemple, l'essai de noyage a pu mettre en évidence les pertes par diffusion, des SIE à différents courants dans les essais de vieillissement ont pu faire apparaître une évolution des résistances d'activation, etc. Ainsi, une cartographie des différentes pertes et de leur domaine fréquentiel pourrait être dressée facilitant ainsi l'exploitation de données de vieillissement, aidant à affermir le diagnostic, voire à localiser le défaut.

- **Prise en compte de nouveaux phénomènes physico-chimiques dans les modèles d'impédance**

Enfin, il faudra aussi se pencher sur la modélisation des phénomènes plus complexes comme les oscillations dans les canaux, l'oxydation du platine ou la variation de la résistance de membrane (que nous avons mentionnés en partie II). Ces deux derniers phénomènes ont potentiellement un caractère inductif, qui ne peut pas être pris en compte dans le spectre de constantes de temps. Pour les modéliser par un circuit électrique équivalent, il serait donc nécessaire d'ajouter d'une étape d'identification (d'une inductance/résistance... supplémentaires) à l'extraction du spectre.

Au cours de ces travaux nous avons mis en avant que la cause principale de l'arrêt d'une PAC est son niveau de fuites internes, ce qui doit être l'objet d'un contrôle régulier pour garantir la sécurité du système. Nous avons donc cherché à développer des outils pour faire un suivi de cette cause de défaillance. Ce suivi peut être couplé à d'autres caractérisations, comme la SIE ou des échelons de courants, et former un protocole complet pour suivre les différents indicateurs de l'état de santé de la PAC : son courant de crossover, les différentes pertes électrochimiques, fluidiques et ohmiques.

La mise en place d'un protocole de test complet doit permettre de répondre à certain nombre de questions concernant l'étude du vieillissement des PAC. Un des objectifs majeurs est de comprendre l'origine des dégradations d'une PAC, ce qui permettra d'agir en conséquence pour améliorer les conditions opératoires, le choix des matériaux, le design, etc. Pour cela, le suivi simultané de paramètres clés (le crossover, les différentes pertes, la surface active...) est incontournable. Par exemple, nous avons constaté une relation entre l'augmentation du niveau de fuite des cellules et la perte de surface active de celles-ci. Actuellement, nous ne sommes pas en mesure de donner le lien de cause à effet de ces deux dégradations. Ce qui est sûr, c'est que ces défauts ne sont pas homogènes sur toute la surface. Peut-être que le couplage de différentes méthodes de diagnostic effectuées localement (sur chaque cellule, en différents points d'une cellule...) nous permettra de mieux cerner les causes de dégradation des PAC, et, dans une perspective à plus long terme, de bâtir un modèle de vieillissement.

Annexes

I. Impact de la température

Nous voulons montrer que les fuites des cellules 8 et 11 ne peuvent pas être dues à une augmentation de la perméation de la membrane uniquement, mais aussi à un pinhole. Nous menons un raisonnement par l'absurde : l'hypothèse d'une augmentation de la perméation de la membrane (via le coefficient de diffusion de l'hydrogène) amène à une contradiction. Pour cela, nous utilisons la première loi de Fick relative à la diffusion de l'espèce A : le flux est proportionnel à la concentration (Equation 1).

$$\vec{j}_A = -D_A \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C_A \quad \text{Equation 1}$$

Avec :

C_A	Concentration de l'espèce A qui diffuse en un point donné $M(x,y,z)$, à l'instant t
j_A	Densité de flux de l'espèce A (nombre de particules/s/m ²)
D_A	Coefficient de diffusion de l'espèce A dans le milieu B (m ² /s)

Nous considérons que la diffusion ne se fait que de l'anode vers la cathode et qu'il n'y a pas d'H₂ à la cathode (Figure 1).

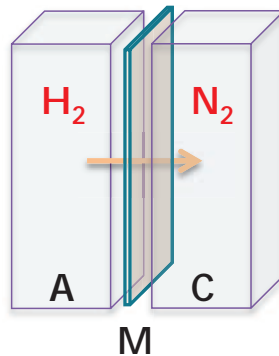


Figure 1 : Schéma de la diffusion d'H₂ à travers la membrane d'une cellule

Sous ces hypothèses, nous pouvons calculer le gradient de concentration entre les deux compartiments (Equation 2).

$$\overrightarrow{\text{grad}} C_{H_2} = \frac{C_{(H_2,C)} - C_{(H_2,A)}}{e_M} = \frac{(P_{(H_2,C)} - P_{(H_2,A)})}{e_M RT} = \frac{-P_{(H_2,A)}}{e_M RT} \quad \text{Equation 2}$$

Avec :

$C_{(H_2,A/C)}$	Concentration en H ₂ à l'anode/cathode (mol/m ³)
$P_{(H_2,A/C)}$	Pression partielle de H ₂ à l'anode/cathode (bar)
e_M	Epaisseur de la membrane (m)

Nous connaissons le flux molaire j_{H_2} , proportionnel au courant de crossover, donc nous pouvons remonter au coefficient de diffusion D_{H_2} .

A température donnée, le coefficient de diffusion ne dépend que des propriétés de la membrane et du gaz. Nous devons donc retrouver ce coefficient pour toutes les cellules, quelle que soit la fuite. La seule variable dans l'hypothèse d'une fuite par perméation est l'épaisseur de la membrane e_M .

	T (K)	$I_{\text{crossover}}$ (A)	j (mol/s/m ²)	grad(C) (mol/m ⁴)	D (m ² /s)	e_M (m)
cellule moyenne saine	323	1,42E-01	5,68E-05	1,86E+06	3,05E-11	2,00E-05
	303	8,67E-02	3,45E-05	1,99E+06	1,74E-11	
cellule 8	323	2,16E-01	8,61E-05	2,82E+06	3,05E-11	1,32E-05
	303	1,59E-01	6,34E-05	3,01E+06	2,11E-11	
cellule 11	323	6,55E-01	2,61E-04	8,56E+06	3,05E-11	4,35E-06
	303	5,86E-01	2,34E-04	9,13E+06	2,56E-11	

Nous avons calculé le coefficient de diffusion pour 9 cellules saines et fait sa moyenne pour chaque température (cellule moyenne saine). Supposons que la fuite est due à un amincissement de la membrane : nous ajustons l'épaisseur de membrane e_M pour les 2 cellules fuyardes jusqu'à atteindre le coefficient de diffusion à 323K des cellules saines. Dans ce cas, le coefficient de diffusion à 303K, censé être le même pour toutes les cellules, ne correspond pas. Nous ne pouvons pas expliquer la fuite des deux cellules 8 et 11 par un seul amincissement de la membrane, il doit y avoir aussi des trous (pinholes).

II. Choix des cellules fuyardes

Dans un premier temps, remontons au débit de fuite des deux cellules fuyardes. Nous connaissons le résultat d'un test de débit de fuite pour le stack de 50 cellules (ΔP de 200 mbar à 23°C) :

$$\text{Débit (stack)} = 330 \text{ ml/h}$$

La moyenne de débit de fuite pour les cellules saines est également connue (valeur de référence obtenue sur plusieurs stack sains) : Débit (cell. saine) = 0.002 ml/h

Sachant qu'il y a seulement deux cellules fuyardes, pour connaître leur fuite, on soustrait la fuite des cellules saines à la fuite totale, soit :

$$\text{Débit (cell. 8 +11)} = 330 - 0.005 \cdot 48 = 230 \text{ mL/h}$$

Sachant que l'une des deux cellules fuit quatre fois plus que l'autre, la fuite se répartit comme suit :

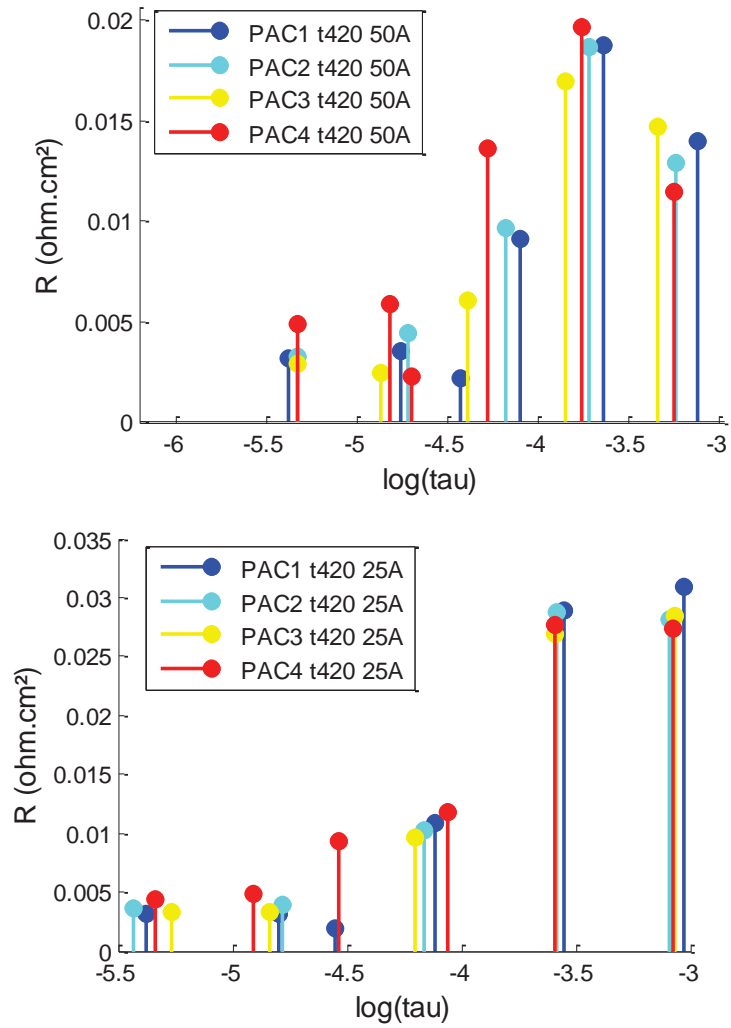
- Cellule 8 : 45 ml/h
- Cellule 11 : 180 mL/h

Enfin, comme nous voulons connaître les fuites équivalentes lors d'un test de fuites par ΔP , nous utilisons une équivalence entre les deux méthodes obtenue de manière empirique. Ce qui nous donne comme résultat équivalent pour un test en ΔP :

- Cellule 8 : 7 mbar
- Cellule 11 : 23 mbar

Nous pouvons donc choisir parmi le stock les cellules ayant une fuite en « ΔP » comprise entre 0 et 23 mbar. Finalement, nous irons jusqu'à une fuite maximale de 30 mbar dans le choix des AME.

III. Comparaison des spectres extraits des SIE par modèle sans a priori à t420 pour les 4 PAC



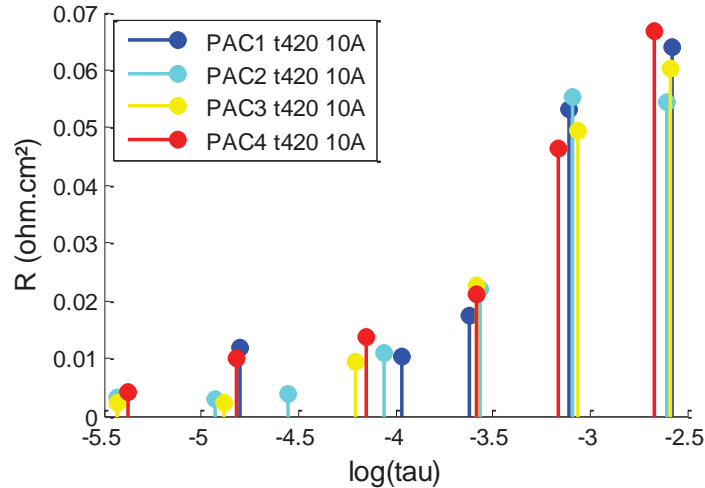


Figure 2 : Spectres extraits à t420 pour les quatre PAC à trois courants différents

IV. Transformation Foster/Cauer

L'objectif de cette transformation est de passer d'un modèle de Foster au modèle a priori plus physique de Cauer. En utilisant une méthode itérative, on va extraire du réseau de Foster les valeurs des capacités et des résistances équivalentes de Cauer permettant de conserver la même impédance.

L'impédance de réseau de Foster est de la forme suivante :

$$Z(p) = \sum_{i=1}^n \frac{R_i}{1 + R_i C_i p} = \frac{n_0 + n_1 p + n_2 p^2 + \dots + n_{N-1} p^{N-1}}{d_0 + d_1 p + d_2 p^2 + \dots + d_N p^N} \quad \text{Equation 1}$$

où les coefficients des deux polynômes n_i et d_i sont des réels et p est la variable de Laplace.

Dans un premier temps, nous allons extraire de $Z(p)$ la capacité en parallèle C_1 .

Si $p \rightarrow \infty$, l'admittance peut être approchée par :

$$Y(p) \sim \frac{d_N}{n_{N-1}} p \quad \text{Equation 2}$$

Or, pour les hautes fréquences (c'est-à-dire $p \rightarrow \infty$), le comportement de réseau de Cauer est identique à celui de la première capacité, c'est-à-dire C_1 (Equation 2). La capacité extraite est donc $C_1 = d_N/n_N$. Nous soustrayons ensuite cette capacité à l'admittance totale du réseau. Durant cette soustraction, l'élément p^N va disparaître et l'admittance se ramène à l'Equation 3.

$$Y^*(p) = Y(p) - C_1 p = \frac{d_0 + d_1 p + d_2 p^2 + \dots + d_N p^N}{n_0 + n_1 p + n_2 p^2 + \dots + n_{N-1} p^{N-1}} - C_1 p \quad \text{Equation 3}$$

$$= \frac{d_0^* + d_1^* p + d_2^* p^2 + \dots + d_{N-1}^* p^{N-1}}{n_0 + n_1 p + n_2 p^2 + \dots + n_{N-1} p^{N-1}}$$

Dans un second temps, on va extraire de $Z^*(p)$ la résistance en série R_1 . Si $p \rightarrow \infty$, l'impédance peut être approchée par :

$$Z^*(p) \sim \frac{n_{N-1}}{d_{N-1}^*} \quad \text{Equation 4}$$

De même, pour les hautes fréquences, nous pouvons approcher la valeur de $Z^*(p)$ par la première résistance de réseau de Cauer R_1 . La résistance extraite est donc $R_1 = n_{N-1}/d_{N-1}^*$. Nous soustrayons ensuite cette résistance à $Z^*(p)$. Durant cette soustraction, l'élément p^{N-1} va disparaître et l'impédance est égale à :

$$Z^{**}(p) = Z^*(p) - R_1 = \frac{n_0^* + n_1^*p + n_2^*p^2 + \dots + n_{N-2}^*p^{N-2}}{d_0^* + d_1^*p + d_2^*p^2 + \dots + d_{N-1}^*p^{N-1}} \quad \text{Equation 5}$$

Nous allons maintenant de nouveau une impédance de même forme que l'Equation 1, mais l'ordre du numérateur et du dénominateur est réduit de 1. En appliquant cette procédure de manière itérative, on va obtenir les valeurs des C_n et R_n . Ainsi, on peut obtenir tous les éléments du réseau de CAUER.

- **Transformation Cauer/ Foster**

Cette transformation permet de passer du réseau de Cauer au réseau de Foster. Soient R_i et C_i les valeurs du réseau de Cauer avec $i=1\dots N$, N est le nombre des cellules du réseau. L'impédance du réseau est égale est donné par l'Equation 6.

$$Z(p) = \frac{1}{pC_1 + \frac{1}{R_1 + \frac{1}{pC_2 + \dots}}} \quad \text{Equation 6}$$

En décomposant l'Equation 1 en éléments simples, on obtient :

$$Z(p) = \sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i}{p - p_i} \quad \text{Equation 7}$$

Où p_i un pôle $Z(p)$.

D'après la même équation, on a $(p) = \sum_{i=1}^n \frac{R_i}{1+R_i C_i p}$. On déduit alors :

$$- \tau_i = R_i C_i = 1/|p_i|$$

$$- R_i = \alpha_i / p_i$$

Ainsi, on peut obtenir le réseau de Foster à partir du réseau de Cauer.

Références bibliographiques

- [AIC-15] Leila Aïchi. "Pollution de l'air : le coût de l'inaction". Rapport pour la commission d'enquête sur le coût économique et financier de la pollution de l'air pour le sénat, n° 610 (2015)
- [ANT-01] Antoine, Olivier, Bultel, Yann and Durand, Robert. "Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion®." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 499.1 (2001): 85-94.
- [ASG-14] Asghari, Saeed, et al. "Leak diagnosis of polymer electrolyte membrane fuel cell stacks." *International Journal of Hydrogen Energy* 39.27 (2014): 14980-14992.
- [BAR-12] Barbir, Frano. *PEM fuel cells: theory and practice*. Academic Press, 2012.
- [BEE-14] de Beer, Chris, et al. "Classification of High Temperature PEM Fuel Cell Degradation Mechanisms Using Equivalent Circuits." (2014).
- [BEE-14] Etienne Beeker. « Y a-t-il une place pour l'hydrogène dans la transition énergétique ? ». France Stratégie, note d'analyse n°15 (Août 2014).
- [BOR-07] Borup, Rod, et al. "Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation." *Chemical reviews* 107.10 (2007): 3904-3951.
- [BOS-13] Bose, A., et al. "Performance of individual cells in polymer electrolyte membrane fuel cell stack under-load cycling conditions." *Journal of Power Sources* 243 (2013): 964-972.
- [BRI-13] Brightman, E., G. Hinds, and R. O'Malley. "In situ measurement of active catalyst surface area in fuel cell stacks." *Journal of Power Sources* 242 (2013): 244-254.
- [BRO-97] Broka, K., and P. Ekdunge. "Oxygen and hydrogen permeation properties and water uptake of Nafion® 117 membrane and recast film for PEM fuel cell." *Journal of Applied Electrochemistry* 27.2 (1997): 117-123.
- [BUC-14] Bucur, R. V. "Structure of the Voltammograms of the Platinum-Black Electrodes: Derivative Voltammetry and Data Fitting Analysis." *Electrochimica Acta* 129 (2014): 76-84.
- [BUC-95] Büchi, Felix N., Alois Marek, and Günther G. Scherer. "In situ membrane resistance measurements in polymer electrolyte fuel cells by fast auxiliary current pulses." *Journal of the Electrochemical Society* 142.6 (1995): 1895-1901.
- [BUL-02] Bultel, Yann, et al. "Modeling impedance diagrams of active layers in gas diffusion electrodes: diffusion, ohmic drop effects and multistep reactions." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 527.1 (2002): 143-155.
- [BUL-05] Bultel, Yann, et al. "Investigation of mass transport in gas diffusion layer at the air cathode of a PEMFC." *Electrochimica Acta* 51.3 (2005): 474-488.
- [CEA-14] Communiqué de presse CEA. « Un rendement de 90% est atteint sur un système d'électrolyse du CEA ». <http://portail.cea.fr/cea-tech/liten/Pages/actualites/systeme-electrolyse-CEA.aspx>

Références bibliographiques

- [CHA-09]** Chaparro, A. M., et al. "Comparative analysis of the electroactive area of Pt/C PEMFC electrodes in liquid and solid polymer contact by underpotential hydrogen adsorption/desorption." *international journal of hydrogen energy* 34.11 (2009): 4838-4846.
- [CHA-13]** Y. Chatillon, "Méthodes électrochimiques pour la caractérisation des piles à combustible de type PEM en empilement", Thèse de doctorat (2013)
- [CHA-14]** Chatillon, Y., C. Bonnet, and F. Lopicque. "Heterogeneous Aging Within PEMFC Stacks." *Fuel Cells* 14.4 (2014): 581-589.
- [CHA-15]** Chandesris, M., et al. "Investigation of the difference between the low frequency limit of the impedance spectrum and the slope of the polarization curve." *Electrochimica Acta* 180 (2015): 581-590.
- [CHE-12]** R. Chen, I. Kaye. "Modular, high-volume fuel cell leak-test suite and process (PHASE I)". U.S. Department of Energy Hydrogen Program (2012)
- [CHE-14]** Chevalier, S., et al. "Detection of Cells State-of-Health in PEM Fuel Cell Stack Using EIS Measurements Coupled with Multiphysics Modeling." *Fuel Cells* 14.3 (2014): 416-429.
- [CLE-03]** Cleghorn, S., J. Kolde, and W. Liu. "Catalyst coated composite membranes." *Handbook of fuel cells* (2003).
- [CLE-06]** Cleghorn, S. J. C., et al. "A polymer electrolyte fuel cell life test: 3 years of continuous operation." *Journal of Power Sources* 158.1 (2006): 446-454.
- [COL-06]** Collier, Amanda, et al. "Degradation of polymer electrolyte membranes." *International Journal of Hydrogen Energy* 31.13 (2006): 1838-1854.
- [COU-12]** Coulon, Romain. "Modélisation de la dégradation chimique de membranes dans les piles à combustibles à membrane électrolyte polymère". Thèse de doctorat. Université de Grenoble, 2012.
- [CUR-04]** Curtin, Dennis E., et al. "Advanced materials for improved PEMFC performance and life." *Journal of power Sources* 131.1 (2004): 41-48.
- [DAM-15]** Damour, Cédric, et al. "A novel non-linear model-based control strategy to improve PEMFC water management—The flatness-based approach." *International Journal of Hydrogen Energy* (2015).
- [DOE-14a]** http://www1.eere.energy.gov/office_eere/pdfs/budget/fuelcells_ataglance_2014.pdf
- [DOE-14b]** http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress14/v_c_1_yandrasits_2014.pdf
- [FCT-13]** Fuel Cell Tech Team. US DRIVE, Fuel cell technical roadmap. (2013)
http://energy.gov/sites/prod/files/2014/02/f8/fctt_roadmap_june2013.pdf
- [FON-05]** G. Fontès. "Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques". Thèse de doctorat, INPT (2005)
pile PEM pour l'étude des interactions
avec les convertisseurs statiques
- [FON-10]** Fontès, Guillaume, Christophe Turpin, and Stéphan Astier. "A Large-Signal and Dynamic Circuit Model of a PEM Fuel Cell: Description, Parameter Identification, and Exploitation." *Industrial Electronics, IEEE Transactions on* 57.6 (2010): 1874-1881.
- [FOU-06]** Fouquet, N., et al. "Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements." *Journal of Power Sources* 159.2 (2006): 905-913.

Références bibliographiques

- [GER-07]** Gerstenmaier, Y. C., W. Kiffe, and G. Wachutka. "Combination of thermal subsystems modeled by rapid circuit transformation." *Thermal Investigation of ICs and Systems*, 2007. THERMINIC 2007. 13th International Workshop on. IEEE, 2007.
- [GOM-05]** Gomadam, Parthasarathy M., and John W. Weidner. "Analysis of electrochemical impedance spectroscopy in proton exchange membrane fuel cells." *International Journal of Energy Research* 29.12 (2005): 1133-1151.
- [HUA-11]** Huang, Bo Tao, et al. "Experimental investigation of pinhole effect on MEA/cell aging in PEMFC." *international journal of hydrogen energy* 38.1 (2013): 543-550.
- [HYU-10]** Kim, Hyun-il, et al. "A simple dynamic model for polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) power modules: Parameter estimation and model prediction." *International journal of hydrogen energy* 35.8 (2010): 3656-3663.
- [IFT-06]** Iftikhar, M. Usman, et al. "Dynamic modeling of proton exchange membrane fuel cell using non-integer derivatives." *Journal of Power Sources* 160.2 (2006): 1170-1182.
- [INA-06]** Inaba, Minoru, et al. "Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells." *Electrochimica Acta* 51.26 (2006): 5746-5753.
- [JUN-11]** Jung, M., M. D. Ashford, and K. A. Williams. "Analysis of a fuel cell system by a step response." *Fuel Cells* 11.2 (2011): 327-338.
- [KEL-14]** Keller, S., A. Popenheim, M. Hempel, K. Gläsker, and Y. Manoli. "Analysis Process for Different Polymere Electrolyte Fuel Cell Stacks to Derive a Control Strategy Based on Impedance Data." *Fuel Cells* 14, no. 5 (2014): 758-768.
- [KOC-06]** Kocha, Shyam S., J. Deliang Yang, and Jung S. Yi. "Characterization of gas crossover and its implications in PEM fuel cells." *AIChE Journal* 52.5 (2006): 1916-1925.
- [KRE-12]** Kreitmeier, Stefan, et al. "Investigation of membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells using local gas permeation analysis." *Journal of Power Sources* 212 (2012): 139-147.
- [KUN-05]** Kundu, Sumit, et al. "Mechanical properties of Nafion™ electrolyte membranes under hydrated conditions." *Polymer* 46.25 (2005): 11707-11715.
- [LAB-15]** Labach, Isabelle et al. "Steady-state semi-empirical model of a single Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) at varying operating conditions ". 6th International Conference on Fundamentals and Development of Fuel Cells, Toulouse, France, 2015.
- [LEE-12]** Lee, Kug-Seung, et al. "Development of a galvanostatic analysis technique as an in-situ diagnostic tool for PEMFC single cells and stacks." *International Journal of Hydrogen Energy* 37.7 (2012): 5891-5900.
- [LEG-12]** Pauline Legrand. "Influence des conditions de fonctionnement de la pile à combustible sur les performances du dispositif et la durabilité de la membrane". Thèse de doctorat. Université de Grenoble, 2012
- [LEP-12]** Lepage, Guillaume. *Caractérisation et optimisation d'une pile à combustible microbienne*. Diss. Grenoble, 2012.
- [LIM-14]** Lim, C., et al. "Membrane degradation during combined chemical and mechanical accelerated stress testing of polymer electrolyte fuel cells." *Journal of Power Sources* 257 (2014): 102-110.

Références bibliographiques

- [MAB-12]** Mabrouk, Walid. "Synthèse et caractérisation de nouvelles membranes protoniques: Applications en pile à combustible à membrane échangeuse de protons". Thèse de doctorat. Conservatoire national des arts et métiers-CNAM; Faculté des sciences de l'université de Tunis El Manar, 2012.
- [MAC-15]** Macauley, Natalia, et al. "Accelerated Membrane Durability Testing of Heavy Duty Fuel Cells." *Journal of The Electrochemical Society* 162.1 (2015): F98-F107.
- [MAR-12]** Maranzana, Gaël, et al. "A proton exchange membrane fuel cell impedance model taking into account convection along the air channel: On the bias between the low frequency limit of the impedance and the slope of the polarization curve." *Electrochimica Acta* 83 (2012): 13-27.
- [MIA-14]** Taleb, Miassa, Emmanuel Godoy, and Olivier Bethoux. "Frequential identification of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) fractional order model." *Industrial Electronics Society, IECON 2014-40th Annual Conference of the IEEE*. IEEE, 2014.
- [MIL-12]** Miller, Martin, and A. Bazylak. "A review of polymer electrolyte membrane fuel cell stack testing." *Journal of Power Sources* 196.2 (2011): 601-613.
- [MIS-13]** Misran, Erni, et al. "Water transport characteristics of a PEM fuel cell at various operating pressures and temperatures." *International Journal of Hydrogen Energy* 38.22 (2013): 9401-9408.
- [MOR-13]** Benoit Morin. Hybridation d'une pile à combustible par des supercondensateurs: vers une solution passive et directe. Thèse de doctorat. Université de Toulouse (2013).
- [MOU-14a]** Mousa, Ghassan, et al. "Detecting proton exchange membrane fuel cell hydrogen leak using electrochemical impedance spectroscopy method." *Journal of Power Sources* 246 (2014): 110-116.
- [MOU-14b]** Mousa, G., J. DeVaal, and F. Golnaraghi. "Diagnosis of hydrogen crossover and emission in proton exchange membrane fuel cells." *International Journal of Hydrogen Energy* 39.36 (2014): 21154-21164.
- [NAK-08]** Nakajima, Hironori, et al. "Electrochemical impedance parameters for the diagnosis of a polymer electrolyte fuel cell poisoned by carbon monoxide in reformed hydrogen fuel." *Journal of fuel cell science and technology* 5.4 (2008): 041013.
- [NIR-15]** Niroumand, Amir M., et al. "In-situ diagnostic tools for hydrogen transfer leak characterization in PEM fuel cell stacks part I: R&D applications." *Journal of Power Sources* 278 (2015): 652-659.
- [OGU-85]** Ogumi, Zempachi, Tohru Kuroe, and Zen-ichiro Takehara. "Gas permeation in SPE method II. Oxygen and hydrogen permeation through Nafion." *Journal of the Electrochemical Society* 132.11 (1985): 2601-2605.
- [PAG-07]** Page, Shannon C., et al. "Test method and equivalent circuit modeling of a PEM fuel cell in a passive state." *Energy Conversion, IEEE Transactions on* 22.3 (2007): 764-773.
- [PAG-98]** Paganin, VA et al. Modelistic interpretation of the impedance response of a polymer electrolyte fuel cell. *Electrochim Acta* 43.24 (1998):3761–3766.
- [PAN-12]** Panha, Karachakorn, et al. "Accelerated durability testing via reactants relative humidity cycling on PEM fuel cells." *Applied Energy* 93 (2012): 90-97.
- [PAR-15]** Park, Jaeman, et al. "A review of the gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells: Durability and degradation." *Applied Energy* 155 (2015): 866-880.

Références bibliographiques

- [PEI-14]** Pei, Pucheng, and Huicui Chen. "Main factors affecting the lifetime of Proton Exchange Membrane fuel cells in vehicle applications: A review." *Applied Energy* 125 (2014): 60-75.
- [PHL-09]** Vincent Phlippoteau. "Outils et Méthodes pour le diagnostic d'un état de santé d'une pile à combustible". Thèse de doctorat, INPT (2009)
- [PLA-11]** Placca, Latevi, and Raed Kouta. "Fault tree analysis for PEM fuel cell degradation process modelling." *International Journal of Hydrogen Energy* 36.19 (2011): 12393-12405.
- [RAG-14]** Raga, Carmen, et al. "Black-box model, identification technique and frequency analysis for pem fuel cell with overshooted transient response." *Power Electronics, IEEE Transactions on* 29.10 (2014): 5334-5346.
- [RAK-94]** Rakotondrainibe, A., B. Beden, and C. Lamy. "Investigation of the early stages of H ads and OH ads adsorption on rhodium in alkaline medium Part I: Approaches from graphical treatments of cyclic voltammograms based on a langmuirian isotherm." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 379.1 (1994): 455-465.
- [RAL-11]** Olivier Rallières. Modélisation et caractérisation de piles à combustible et électrolyseurs PEM. Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2011).
- [REN-04]** M. Rencz, V. Székely, A. Morelli and C. Villa. Determining Partial Thermal Resistances with Transient Measurements, and Using the Method to Detect Die Attach Discontinuities. 18th IEEE SEMI-THERM Symposium, (2004)
- [RIU-03]** Riu, Delphine M., Nicolas M. Retière, and Marcel S. Ivanès. "Induced currents modeling by half-order systems application to hydro-and turbo-alternators." *Energy Conversion, IEEE Transactions on* 18.1 (2003): 94-99.
- [ROS-79]** Ross, Philip N. "Structure sensitivity in the electrocatalytic properties of Pt I. Hydrogen adsorption on low index single crystals and the role of steps." *Journal of The Electrochemical Society* 126.1 (1979): 67-77.
- [ROY-07]** Roy, Sunil K., Mark E. Orazem, and Bernard Tribollet. "Interpretation of low-frequency inductive loops in PEM fuel cells." *Journal of The Electrochemical Society* 154.12 (2007): B1378-B1388.
- [SAI-07]** Sailler, Sébastien, et al. "Modélisation fractionnaire des piles à combustible de type PEMFC." Article de conférence, 18eme congrès Français de Mécanique (2007).
- [SCH-02]** Schichlein, Helge, et al. "Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells." *Journal of Applied Electrochemistry* 32.8 (2002): 875-882.
- [SCH-07]** Schulze, M., et al. "Combined electrochemical and surface analysis investigation of degradation processes in polymer electrolyte membrane fuel cells." *Electrochimica Acta* 52.6 (2007): 2328-2336.
- [SCH-07a]** Schneider, Ingo A., et al. "Oscillations in gas channels Part I. The forgotten player in impedance spectroscopy in PEFCs." *Journal of The Electrochemical Society* 154.4 (2007): B383-B388.
- [SCH-07b]** Schneider, I. A., et al. "Oscillations in gas channels II. Unraveling the characteristics of the low frequency loop in air-fed PEFC impedance spectra." *Journal of the Electrochemical Society* 154.8 (2007): B770-B782.

Références bibliographiques

- [SCH-08] Schneider, I. A., et al. "Impedance response of the proton exchange membrane in polymer electrolyte fuel cells." *Journal of the electrochemical society* 155.8 (2008): B783-B792.
- [SCH-13] Schoemaker, M., et al. "Evaluation of Hydrogen Crossover through Fuel Cell Membranes." *Fuel Cells* 14.3 (2014): 412-415.
- [SET-15] Setzler, Brian P., and Thomas F. Fuller. "A Physics-Based Impedance Model of Proton Exchange Membrane Fuel Cells Exhibiting Low-Frequency Inductive Loops." *Journal of The Electrochemical Society* 162.6 (2015): F519-F530.
- [SOM-07] Sompalli, Bhaskar, et al. "Membrane degradation at catalyst layer edges in PEMFC MEAs." *Journal of The Electrochemical Society* 154.12 (2007): B1349-B1357.
- [STE-03] Stevens, D. A., and J. R. Dahn. "Electrochemical characterization of the active surface in carbon-supported platinum electrocatalysts for PEM fuel cells." *Journal of the Electrochemical Society* 150.6 (2003): A770-A775.
- [SZE-88] V. Székely and T. V. Bien. Fine structure of heat flow path in semiconductor devices: a measurement and identification method. *Solid-State Electronics*, 31.9 (1988), pp 1363-1368
- [SZE-91] V. Székely. On the Representation of Infinite-Length Distributed RC One-Ports. *IEEE Trans*, 45.7(1991), pp 711-719
- [SZE-98] V. Székely. Identification of RC Networks by Deconvolution: chance end limits. *IEEE Trans. Circuits Syst. - I: Fundamental theory and application*, 45.3 (1998), pp 244-258
- [TAN-14] Tant, S., et al. "An algorithm for diagnosis of proton exchange membrane fuel cells by electrochemical impedance spectroscopy." *Electrochimica Acta* 135 (2014): 368-379.
- [THO-09] Thomas, CE Sandy. "Transportation options in a carbon-constrained world: Hybrids, plug-in hybrids, biofuels, fuel cell electric vehicles, and battery electric vehicles." *International Journal of Hydrogen Energy* 34.23 (2009): 9279-9296.
- [TIA-08] Tian, Guangyu, et al. "Diagnosis methods dedicated to the localisation of failed cells within PEMFC stacks." *Journal of Power Sources* 182.2 (2008): 449-461.
- [TIA-10] Tian, Guangyu, et al. "Identification of failed cells inside PEMFC stacks in two cases: Anode/cathode crossover and anode/cooling compartment leak." *International journal of hydrogen energy* 35.7 (2010): 2772-2776.
- [TRA-13] Travassos, Maria Antónia, et al. "Assessing cell polarity reversal degradation phenomena in PEM fuel cells by electrochemical impedance spectroscopy." *International Journal of Hydrogen Energy* 38.18 (2013): 7684-7696.
- [WAG-02] Wagner, N. "Characterization of membrane electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells using ac impedance spectroscopy." *Journal of Applied Electrochemistry* 32.8 (2002): 859-863.
- [WAS-10] Sébastien Wasterlain. *Approches expérimentales et analyse probabiliste pour le diagnostic des piles à combustible de type PEM*. Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté (2010).
- [WAS-11] Wasterlain, Sébastien, et al. "Development of new test instruments and protocols for the diagnostic of fuel cell stacks." *Journal of Power Sources* 196.12 (2011): 5325-5333.
- [WEN-01] Liu, Wen, Kathy Ruth, and Greg Rusch. "The membrane durability in PEM fuel cells." *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 4.4 (2001): 227-232.

Références bibliographiques

- [WIL-65]** Will, Fritz G. "Hydrogen Adsorption on Platinum Single Crystal Electrodes I. Isotherms and Heats of Adsorption." *Journal of the Electrochemical Society* 112.4 (1965): 451-455.
- [WOL-04]** Friede, Wolfgang, Stéphane Raël, and Bernard Davat. "Mathematical model and characterization of the transient behavior of a PEM fuel cell." *Power Electronics, IEEE Transactions on* 19.5 (2004): 1234-1241.
- [WU-08]** Wu, Jinfeng, et al. "A review of PEM fuel cell durability: degradation mechanisms and mitigation strategies." *Journal of Power Sources* 184.1 (2008): 104-119.
- [XIE-04]** Xie, Zhong, and Steven Holdcroft. "Polarization-dependent mass transport parameters for orr in perfluorosulfonic acid ionomer membranes: an EIS study using microelectrodes." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 568 (2004): 247-260.
- [YUA-12]** Yuan, Xiao-Zi, et al. "Degradation of a PEM fuel cell stack with Nafion® membranes of different thicknesses. Part II: Ex situ diagnosis." *Journal of Power Sources* 205 (2012): 324-334.
- [ZEI-11]** Zeidan, Marwan. "Etude expérimentale et modélisation d'une micropile à respiration". Thèse de doctorat, INPT. (2011)
- [ZHA-14]** Zhang, Xinfeng, et al. "The characteristics of voltage degradation of a proton exchange membrane fuel cell under a road operating environment." *International Journal of Hydrogen Energy* 39.17 (2014): 9420-9429.