

Lire la seconde partie de la thèse

ANNEXE A

A.1. Diffusion au sein d'une seule couche

Nous allons traiter la diffusion d'une espèce à travers une couche (Figure A1-1). Nous allons distinguer le cas où l'espèce est produite et évacuée du composant (H₂O pour la pile à combustible, H₂ et O₂ pour l'électrolyseur), de celui où l'espèce est amenée et consommée au sein du composant (H₂ et O₂ pour la pile à combustible, H₂O pour l'électrolyseur).

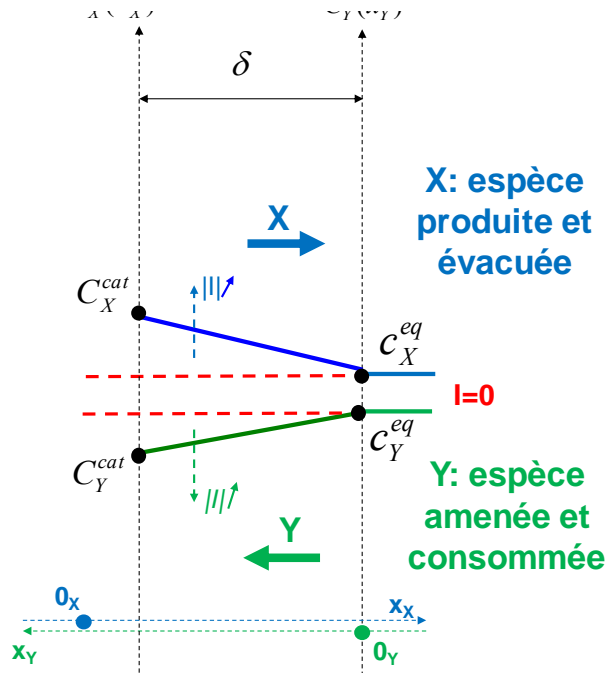


Figure A1-1 : Conventions et notation adoptées pour l'étude de la diffusion à travers une couche

Pour chaque espèce, nous pouvons appliquer la loi de Fick en ne considérant qu'une diffusion dans une seule direction (axe $[0_{X,Y}, x_{X,Y}]$ perpendiculaire à la surface du composant) :

$$\frac{\partial c_{X,Y}}{\partial t} = D_{X,Y}^{eff} \nabla^2 c_{X,Y} \quad (\text{A1-1})$$

$$\frac{\partial c_{X,Y}(x_{X,Y}, t)}{\partial t} = D_{X,Y}^{A,B} \frac{\partial^2 c_{X,Y}(x_{X,Y}, t)}{\partial x^2} \quad (\text{A1-2})$$

Où :

- $c_{X,Y}(x_{X,Y}, t)$ est la concentration de l'espèce X ou Y (mol/m³) en $x_{X,Y}$ et au temps t .
- $D_{X,Y}^{eff}$ est le coefficient de diffusion effectif de l'espèce X ou Y dans la zone A ou la zone B (m²/s). « Effectif » signifie en tenant compte de la circulation d'espèces en sens opposé.
- $x_{X,Y}$ est la coordonnée (m) sur l'axe $[0_{X,Y}, x_{X,Y}]$.
- t : temps (s).

En se plaçant en régime (quasi)stationnaire, c'est-à-dire :

$$\frac{\partial c_{X,Y}(x_{X,Y}, t)}{\partial t} = 0 \quad \text{soit} \quad D_{X,Y}^{eff} \frac{\partial^2 c_{X,Y}(x_{X,Y})}{\partial x^2} = 0 \quad (\text{A1-3})$$

Nous obtenons intermédiairement :

$$\frac{\partial(D_{X,Y}^{eff} c_{X,Y}(x_{X,Y}))}{\partial x} = cste1 = -\frac{|J_{i_{X,Y}}|}{S} = -\frac{\xi_{X,Y}|I|}{2FS} \quad (\text{A1-4})$$

Où :

- $J_{i_{X,Y}}$ est le débit molaire de l'espèce X ou Y (mol/s).
- I est le courant du composant (A).
- $\xi_{X,Y}$ est le coefficient stœchiométrique de l'espèce X ou Y ($\xi_{H_2} = \xi_{H_2O} = 1$; $\xi_{O_2} = \frac{1}{2}$).
- S est la surface du composant (m²)
- F est constante de Faraday (96485 C/mol).

Pour obtenir finalement :

$$c_{X,Y}(x_{X,Y}) = -\frac{\xi_{X,Y}|I|}{2FSD_{X,Y}^{eff}} x_{X,Y} + cste2 \quad (\text{A1-5})$$

Cette formule est générale et peut être appliquée à chaque espèce.

A.1.1. 1^{er} cas : espèces produites et évacuées du composant (H₂ et O₂ pour l'électrolyseur ; H₂O pour la pile à combustible)

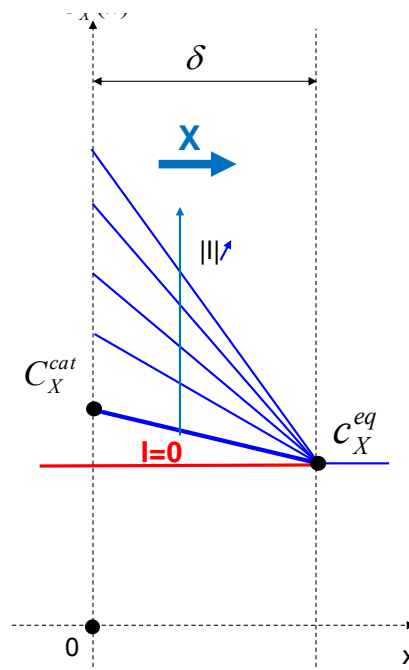


Figure A1-2 : Conventions et notation adoptées pour une espèce X produite et évacuée du composant à travers une couche

La formule générale (A1-5) est applicable pour ce premier cas d'étude. Nous l'appliquons ici à l'espèce X :

$$c_X(x) = -\frac{\xi_X|I|}{2FSD_X^{eff}} x + cste2 \quad (\text{A1-6})$$

L'origine de l'axe [Ox) est prise au niveau du lieu où l'espèce est produite.

Comme l'espèce est produite au sein du composant, nous avons forcément :

$$c_X(x) > c_X^{eq} \quad (\text{A1-7})$$

La valeur de la constante $cste2$ est donnée par la condition aux limites :

$$c_X(\delta) = c_X^{eq} = -\frac{\xi_X |I|}{2FSD_X^{eff}} \delta + cste2 \quad (\text{A1-8})$$

Soit :

$$c_X(x) = -\frac{\xi_X |I|}{2FSD_X^{eff}} (x - \delta) + c_X^{eq} \quad (\text{A1-9})$$

On en déduit la valeur de la concentration en $x=0$ lieu où l'espèce est produite :

$$c_X(0) = \frac{\xi_X \delta}{2FSD_X^{eff}} |I| + c_X^{eq} = c_X^{cat} \quad (\text{A1-10})$$

Soit :

$$\frac{c_X^{cat}}{c_X^{eq}} = 1 + \frac{\xi_X \delta}{2FSD_X^{eff} c_X^{eq}} |I| = 1 + \frac{|I|}{I_{lim_X}} \quad (\text{A1-11})$$

$$I_{lim_X} = \frac{2FSD_X^{eff} c_X^{eq}}{\xi_X \delta} \quad (\text{A1-12})$$

A.1.2. 2^{ème} cas : espèces amenées et consommées au sein du composant (H₂O pour l'électrolyseur ; H₂ et O₂ pour la pile à combustible)

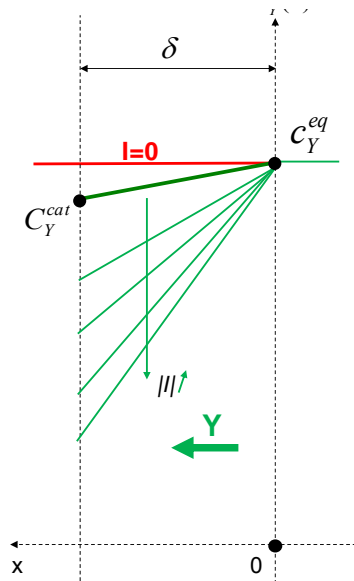


Figure A1-3 : Conventions et notation adoptées pour une espèce Y amenée et consommée au sein du composant à travers une couche

La formule générale (A1-5) est applicable pour ce deuxième cas d'étude. Nous l'appliquons

ANNEXE A

ici à l'espèce Y :

$$c_Y(x) = -\frac{\xi_Y |I|}{2FSD_Y^{eff}} x + cste2 \quad (\text{A1-13})$$

L'origine de l'axe [Ox) est prise au niveau du lieu où l'espèce entre dans le composant.

Comme l'espèce est introduite au sein du composant, nous avons forcément :

$$c_Y(x) < c_Y^{eq} \quad (\text{A1-14})$$

La valeur de la constante cste2 est donnée par la condition aux limites en x=0 :

$$c_Y(0) = c_Y^{eq} = cste2 \quad (\text{A1-15})$$

Soit :

$$c_Y(x) = -\frac{\xi_Y |I|}{2FSD_Y^{eff}} x + c_Y^{eq} \quad (\text{A1-16})$$

On en déduit la valeur de la concentration en x=δ au lieu où l'espèce est consommée :

$$c_Y(\delta) = -\frac{\xi_Y \delta}{2FSD_Y^{eff}} |I| + c_Y^{eq} = c_Y^{cat} \quad (\text{A1-17})$$

Soit :

$$\frac{c_Y^{cat}}{c_Y^{eq}} = 1 - \frac{\xi_Y \delta}{2FSD_Y^{eff} c_Y^{eq}} |I| = 1 - \frac{|I|}{I_{limY}} \quad (\text{A1-18})$$

$$I_{limY} = \frac{2FSD_Y^{eff} c_Y^{eq}}{\xi_Y \delta} \quad (\text{A1-19})$$

A.2. Diffusion au sein de deux couches

Nous allons traiter la diffusion d'une espèce dans deux couches successives notées « zone A » et « zone B » (Figure A1-4). Nous allons distinguer le cas où l'espèce est produite et évacuée du composant (H₂O pour la pile à combustible, H₂ et O₂ pour l'électrolyseur), de celui où l'espèce est amenée et consommée au sein du composant (H₂ et O₂ pour la pile à combustible, H₂O pour l'électrolyseur). La zone A correspond a priori à la couche active, et la zone B a priori à une zone diffusive pure.

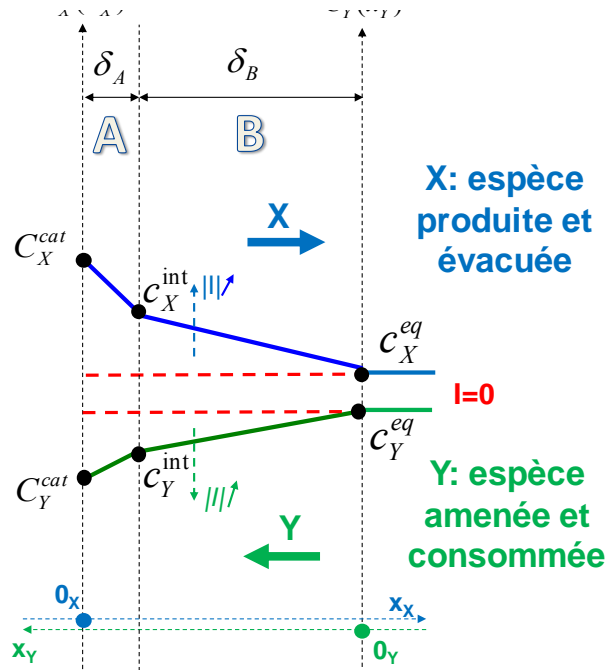


Figure A1-4 : Conventions et notation adoptées pour l'étude de la diffusion à travers deux couches

Pour chaque espèce et chaque zone, nous pouvons appliquer la loi de Fick en ne considérant qu'une diffusion dans une seule direction (axe $[0_{X,Y}, x_{X,Y}]$ perpendiculaire à la surface du composant) :

$$\frac{\partial c_{X,Y}}{\partial t} = D_{X,Y}^{A,B} \nabla^2 c_{X,Y} \quad (\text{A1-20})$$

$$\frac{\partial c_{X,Y}(x_{X,Y}, t)}{\partial t} = D_{X,Y}^{A,B} \frac{\partial^2 c_{X,Y}(x_{X,Y}, t)}{\partial x^2} \quad (\text{A1-21})$$

Où :

- $c_{X,Y}(x_{X,Y}, t)$ est la concentration de l'espèce X ou Y (mol/m³) en $x_{X,Y}$ et au temps t .
- $D_{X,Y}^{A,B}$ est le coefficient de diffusion effectif de l'espèce X ou Y dans la zone A ou la zone B (m²/s). Dans la suite, ce coefficient prendra les notations $D_{A_X}^{eff}$, $D_{B_X}^{eff}$, $D_{A_Y}^{eff}$ et $D_{B_Y}^{eff}$ pour bien attirer l'attention de lecteur qu'il s'agit d'un coefficient effectif (c'est-à-dire tenant compte de la circulation d'espèces en sens opposé).
- $x_{X,Y}$ est la coordonnée (m) sur l'axe $[0_{X,Y}, x_{X,Y}]$.
- t : temps (s).

En se plaçant en régime (quasi)stationnaire, c'est-à-dire :

$$\frac{\partial c_{X,Y}(x_{X,Y}, t)}{\partial t} = 0 \quad \text{soit} \quad D_{X,Y}^{A,B} \frac{\partial^2 c_{X,Y}(x_{X,Y})}{\partial x^2} = 0 \quad (\text{A1-22})$$

Nous obtenons intermédiairement :

$$\frac{\partial(D_{X,Y}^{A,B} c_{X,Y}(x_{X,Y}))}{\partial x} = cste1 = -\frac{|J_{i_{X,Y}}|}{S} = -\frac{\xi_{X,Y}|I|}{2FS} \quad (\text{A1-23})$$

Où :

- $J_{i_{X,Y}}$ est le débit molaire de l'espèce X ou Y (mol/s).
- I est le courant du composant (A).
- $\xi_{X,Y}$ est le coefficient stœchiométrique de l'espèce X ou Y ($\xi_{H_2} = \xi_{H_2O} = 1$; $\xi_{O_2} = \frac{1}{2}$).
- S est la surface du composant (m²)
- F est constante de Faraday (96485 C/mol).

Pour obtenir finalement :

$$c_{X,Y}(x_{X,Y}) = -\frac{\xi_{X,Y}|I|}{2FSD_{X,Y}^{A,B}} x_{X,Y} + cste2 \quad (\text{A1-24})$$

Cette formule est générale et peut être appliquée à chaque espèce et dans chaque zone.

A.2.1. 1^{er} cas : espèces produites et évacuées du composant (H₂ et O₂ pour l'électrolyseur ; H₂O pour la pile à combustible)

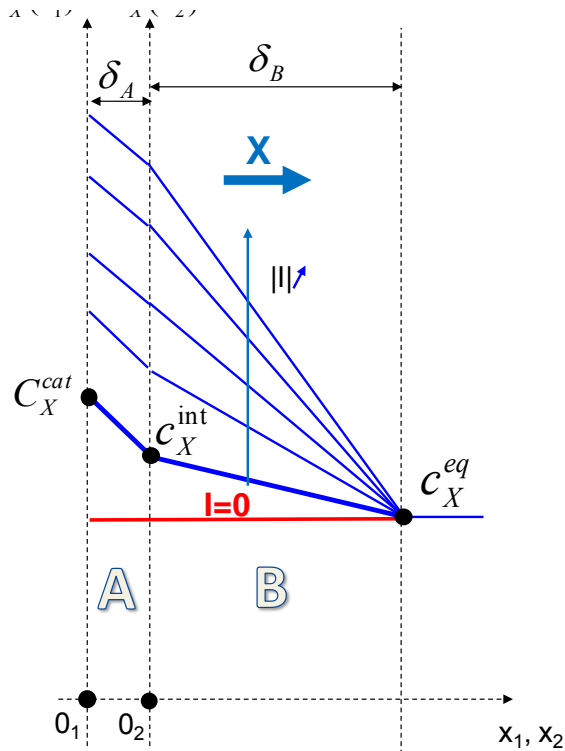


Figure A1-5 : Conventions et notation adoptées pour une espèce X produite et évacuée du composant à travers deux couches

La formule générale (A1-24) est applicable pour ce premier cas d'étude. Nous l'appliquons ici à l'espèce X :

$$c_X(x) = -\frac{\xi_X |I|}{2FSD_X^{A,B}} x + cste2 \quad (\text{A1-25})$$

Nous supposons qu'il y a continuité des flux de l'espèce entre les deux couches :

$$|J_{AX}| = |J_{BX}| = \frac{\xi_X |I|}{2FS} \quad (\text{A1-26})$$

1^{ère} couche dans le sens du déplacement de l'espèce X (zone A) :

L'origine de l'axe $[O_1x_1]$ de cette couche est prise au niveau du lieu où l'espèce est produite.

Comme l'espèce est produite au sein du composant, nous avons forcément :

$$c_X(x_1) > c_X^{int} \quad (\text{A1-27})$$

La valeur de la constante $cste2_1$ est donnée par :

$$c_X(\delta_1) = c_X^{int} = -\frac{\xi_X |I|}{2FSD_{AX}^{eff}} \delta_A + cste2_1 \quad (\text{A1-28})$$

Soit :

$$c_X(x_1) = -\frac{\xi_X |I|}{2FSD_{AX}^{eff}} (x_1 - \delta_A) + c_X^{int} \quad (\text{A1-29})$$

On en déduit la valeur de la concentration en $x_1=0$ lieu où l'espèce est produite :

$$c_X(0) = \frac{\xi_X \delta_A}{2FSD_{AX}^{eff}} |I| + c_X^{int} = c_X^{cat} \quad (\text{A1-30})$$

Soit :

$$\frac{c_X^{cat}}{c_X^{int}} = 1 + \frac{\xi_X \delta_A}{2FSD_{AX}^{eff} c_X^{int}} |I| = 1 + \frac{|I|}{I_{lim_1X}} \quad (\text{A1-31})$$

$$I_{lim_{AX}} = \frac{2FSD_{AX}^{eff} c_X^{int}}{\xi_X \delta_A} \quad (\text{A1-32})$$

2^{ème} couche dans le sens du déplacement de l'espèce X (zone B) :

Pour plus de facilité, on redéfinit l'origine de l'axe $[O_2x_2]$ de cette couche au niveau de l'interface couche 1/ couche2 :

$$c_X(0) = cste2_2 = c_X^{int} \quad (\text{A1-33})$$

On a alors :

$$c_X(x_2) = -\frac{\xi_X |I|}{2FSD_{B_X}^{eff}} x_2 + c_X^{int} \quad (\text{A1-34})$$

On en déduit la valeur de la concentration en $x_2=\delta_B$ en application la condition aux limites :

$$c_X(\delta_B) = -\frac{\xi_X \delta_B}{2FSD_{B_X}^{eff}} |I| + c_X^{int} = c_X^{eq} \quad (\text{A1-35})$$

Soit :

$$\frac{c_X^{int}}{c_X(\delta_B)} = \frac{c_X^{int}}{c_X^{eq}} = 1 + \frac{\xi_X \delta_B}{2FSD_{B_X}^{eff} c_X^{eq}} |I| = 1 + \frac{|I|}{I_{lim_{B_X}}} \quad (\text{A1-36})$$

$$I_{lim_{B_X}} = \frac{2FSD_{B_X}^{eff} c_X^{eq}}{\xi_X \delta_B} \quad (\text{A1-37})$$

Explication du couplage 1^{ère} couche/ 2^{ème} couche :

La chute de concentration est complètement calculable dans la deuxième couche, en revanche, elle ne l'est pas dans la première couche car elle dépend de la concentration à l'interface des couches. Il nous faut en fait injecter c_X^{int} donnée par la résolution dans la deuxième couche dans la résolution de la première couche.

De la résolution dans la deuxième couche (A1-36), nous tirons c_X^{int} :

$$c_X^{int} = c_X^{eq} \left(1 + \frac{\xi_X \delta_B}{2FSD_{B_X}^{eff} c_X^{eq}} |I| \right) \quad (\text{A1-38})$$

Que nous allons injecter dans la résolution de la première couche (A1-31) que nous rappelons :

$$\frac{c_X^{cat}}{c_X^{int}} = 1 + \frac{\xi_X \delta_A}{2FSD_{A_X}^{eff} c_X^{int}} |I| \quad (\text{A1-39})$$

L'injection donne :

$$\frac{c_X^{cat}}{c_X^{int}} = 1 + \frac{\xi_X \delta_A}{2FSD_{A_X}^{eff} c_X^{eq} \left(1 + \frac{\xi_X \delta_B}{2FSD_{B_X}^{eff} c_X^{eq}} |I| \right)} |I| \quad (\text{A1-40})$$

En posant :

$$I_{lim_{A_X}}^{pur} = \frac{2FSD_{A_X}^{eff} c_X^{eq}}{\xi_X \delta_A} \quad (\text{A1-41})$$

Et en réutilisant les notations posées par (A1-32) et (A1-37), l'expression (A1-40) devient :

$$\frac{c_X^{cat}}{c_X^{int}} = 1 + \frac{|I|}{I_{lim_{AX}}^{pur} \left(1 + \frac{|I|}{I_{lim_{BX}}} \right)} = 1 + \frac{|I|}{I_{lim_{AX}}} \quad (\text{A1-42})$$

Le terme « pur » se veut désigner le résultat qui aurait été obtenu s'il n'y avait eu que la première couche. Cette expression est naturellement formellement identique à celle de $I_{lim_{AX}}$ obtenue dans la résolution de la première couche qui devient :

$$I_{lim_{AX}} = I_{lim_{AX}}^{pur} \left(1 + \frac{|I|}{I_{lim_{BX}}} \right) \quad (\text{A1-43})$$

Le courant limite de diffusion de la première couche dépend du courant limite de diffusion de la deuxième couche et du point de fonctionnement.

Bilan pour les espèces produites et évacuées du composant :

1^{ère} couche dans le sens du déplacement de l'espèce X (zone A) :

$$\frac{c_X^{cat}}{c_X^{int}} = 1 + \frac{|I|}{I_{lim_{AX}}} \quad (\text{A1-44})$$

2^{ème} couche dans le sens du déplacement de l'espèce X (zone B) :

$$\frac{c_X^{int}}{c_X^{eq}} = 1 + \frac{|I|}{I_{lim_{BX}}} \quad (\text{A1-45})$$

Avec :

$$I_{lim_{AX}} = I_{lim_{AX}}^{pur} \left(1 + \frac{|I|}{I_{lim_{BX}}} \right) \quad (\text{A1-46})$$

$$I_{lim_{AX}}^{pur} = \frac{2FSD_{AX}^{eff} c_X^{eq}}{\xi_X \delta_A} \quad (\text{A1-47})$$

$$I_{lim_{BX}} = \frac{2FSD_{BX}^{eff} c_X^{eq}}{\xi_X \delta_B} \quad (\text{A1-48})$$

A.2.2. 2^{ème} cas : espèces amenées et consommées au sein du composant (H₂O pour l'électrolyseur ; H₂ et O₂ pour la pile à combustible)

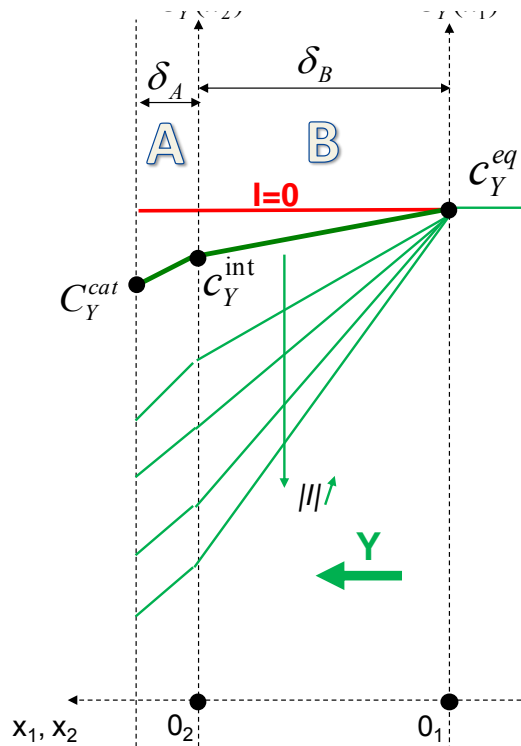


Figure A1-6 : Conventions et notation adoptées pour une espèce Y amenée et consommée au sein du composant à travers deux couches

La formule générale (A1-24) est applicable pour ce deuxième cas d'étude. Nous l'appliquons ici à l'espèce Y :

$$c_Y(x) = -\frac{\xi_Y |I|}{2FSD_Y^{A,B}} x + cste2 \quad (\text{A1-49})$$

Nous supposons qu'il y a continuité des flux de l'espèce entre les deux couches :

$$|J_{AY}| = |J_{BY}| = \frac{\xi_Y |I|}{2FS} \quad (\text{A1-50})$$

1^{ère} couche dans le sens du déplacement de l'espèce Y (zone B) :

L'origine de l'axe [O₁x₁] de cette couche est prise au niveau du lieu où l'espèce entre dans le composant.

Comme l'espèce est introduite au sein du composant, nous avons forcément :

$$c_Y(x_1) < c_Y^{int} \quad (\text{A1-51})$$

La valeur de la constante cste2₁ est donnée par la condition aux limites en x₁=0 :

$$c_Y(0) = c_Y^{eq} = cste2_1 \quad (\text{A1-52})$$

Soit :

$$c_Y(x_1) = -\frac{\xi_Y |I|}{2FSD_{BY}^{eff}} x_1 + c_Y^{eq} \quad (\text{A1-53})$$

On en déduit la valeur de la concentration en $x_1=\delta_B$ à l'interface des deux couches :

$$c_Y(\delta_B) = -\frac{\xi_Y \delta_B}{2FSD_{BY}^{eff}} |I| + c_Y^{eq} = c_Y^{int} \quad (\text{A1-54})$$

Soit :

$$\frac{c_Y^{int}}{c_Y^{eq}} = 1 - \frac{\xi_Y \delta_B}{2FSD_{BY}^{eff} c_Y^{eq}} |I| = 1 - \frac{|I|}{I_{lim_{BY}}} \quad (\text{A1-55})$$

$$I_{lim_{BY}} = \frac{2FSD_{BY}^{eff} c_Y^{eq}}{\xi_Y \delta_B} \quad (\text{A1-56})$$

2^{ème} couche dans le sens du déplacement de l'espèce Y (zone A) :

Pour plus de facilité, on redéfinit l'origine de l'axe $[O_2x_2)$ de cette couche au niveau de l'interface couche 1/ couche2 :

$$c_Y(0) = cste2_2 = c_Y^{int} \quad (\text{A1-57})$$

On a alors :

$$c_Y(x_2) = -\frac{\xi_Y |I|}{2FSD_{AY}^{eff}} x_2 + c_Y^{int} \quad (\text{A1-58})$$

On en déduit la valeur de la concentration en $x_2=\delta_A$ lieu où sera consommée l'espèce :

$$c_Y(\delta_A) = -\frac{\xi_Y \delta_A}{2FSD_{AY}^{eff}} |I| + c_Y^{int} = c_Y^{cat} \quad (\text{A1-59})$$

Soit :

$$\frac{c_Y(\delta_A)}{c_Y^{int}} = \frac{c_Y^{cat}}{c_Y^{int}} = 1 - \frac{\xi_Y \delta_A}{2FSD_{AY}^{eff} c_Y^{int}} |I| = 1 - \frac{|I|}{I_{lim_{AY}}} \quad (\text{A1-60})$$

$$I_{lim_{AY}} = \frac{2FSD_{AY}^{eff} c_Y^{int}}{\xi_Y \delta_A} \quad (\text{A1-61})$$

Explicitation du couplage 1^{ère} couche/ 2^{ème} couche :

La chute de concentration est complètement calculable dans la première couche, en revanche, elle ne l'est pas dans la deuxième couche car elle dépend de la concentration à l'interface des couches. Il nous faut en fait injecter c_Y^{int} donnée par la résolution dans la première couche dans la résolution de la deuxième couche.

De la résolution dans la première couche (A1-55), nous tirons c_Y^{int} :

$$c_Y^{int} = c_Y^{eq} \left(1 - \frac{\xi_Y \delta_B}{2FSD_{BY}^{eff} c_Y^{eq}} |I| \right) \quad (\text{A1-62})$$

Que nous allons injecter dans la résolution de la deuxième couche (A1-60) que nous rappelons :

$$\frac{c_Y^{cat}}{c_Y^{int}} = 1 - \frac{\xi_Y \delta_A}{2FSD_{AY}^{eff} c_Y^{int}} |I| \quad (\text{A1-63})$$

L'injection donne :

$$\frac{c_Y^{cat}}{c_Y^{int}} = 1 - \frac{\xi_Y \delta_A}{2FSD_{AY}^{eff} c_Y^{eq} \left(1 - \frac{\xi_Y \delta_B}{2FSD_{BY}^{eff} c_Y^{eq}} |I| \right)} |I| \quad (\text{A1-64})$$

En posant comme pour le premier cas (A.1.) :

$$I_{lim_{AY}}^{pur} = \frac{2FSD_{AXY}^{eff} c_Y^{eq}}{\xi_Y \delta_A} \quad (\text{A1-65})$$

Et en réutilisant les notations posées par (A1-56) et (A1-61), l'expression (A1-64) devient :

$$\frac{c_Y^{cat}}{c_Y^{int}} = 1 - \frac{|I|}{I_{lim_{AY}}^{pur} \left(1 - \frac{|I|}{I_{lim_{BY}}} \right)} = 1 - \frac{|I|}{I_{lim_{AY}}} \quad (\text{A1-66})$$

Le terme « pur » se veut désigner le résultat qui aurait été obtenu s'il n'y avait eu que la deuxième couche. Cette expression est naturellement formellement identique à celle de $I_{lim_{AY}}$ obtenue dans la résolution de la deuxième couche qui devient :

$$I_{lim_{AY}} = I_{lim_{AY}}^{pur} \left(1 - \frac{|I|}{I_{lim_{BY}}} \right) \quad (\text{A1-67})$$

Le courant limite de diffusion de la deuxième couche dépend du courant limite de diffusion de la première couche et du point de fonctionnement.

Signalons que ce résultat (A1-67), déjà obtenu dans [FON-2005], a été remis en cause à tort dans [PHL-2009].

Bilan pour les espèces amenées et consommées au sein du composant :

1^{ère} couche dans le sens du déplacement de l'espèce Y (zone B) :

$$\frac{c_Y^{int}}{c_Y^{eq}} = 1 - \frac{|I|}{I_{lim_{BY}}} \quad (\text{A1-68})$$

2^{ème} couche dans le sens du déplacement de l'espèce Y (zone A) :

$$\frac{c_Y^{cat}}{c_Y^{int}} = 1 - \frac{|I|}{I_{lim_{AY}}} \quad (\text{A1-69})$$

Avec :

$$I_{lim_{AY}} = I_{lim_{AY}}^{pur} \left(1 - \frac{|I|}{I_{lim_{BY}}} \right) \quad (\text{A1-70})$$

$$I_{lim_{AY}}^{pur} = \frac{2FSD_{AY}^{eff} c_Y^{eq}}{\xi_Y \delta_A} \quad (\text{A1-71})$$

$$I_{lim_{BY}} = \frac{2FSD_{BY}^{eff} c_Y^{eq}}{\xi_Y \delta_B} \quad (\text{A1-72})$$

A.3. Du transport des protons

La Figure A1-7 propose la vision que nous avons à ce jour du transport des protons au sein d'un électrolyseur et d'une pile à combustible. La réalité est bien entendu plus complexe.

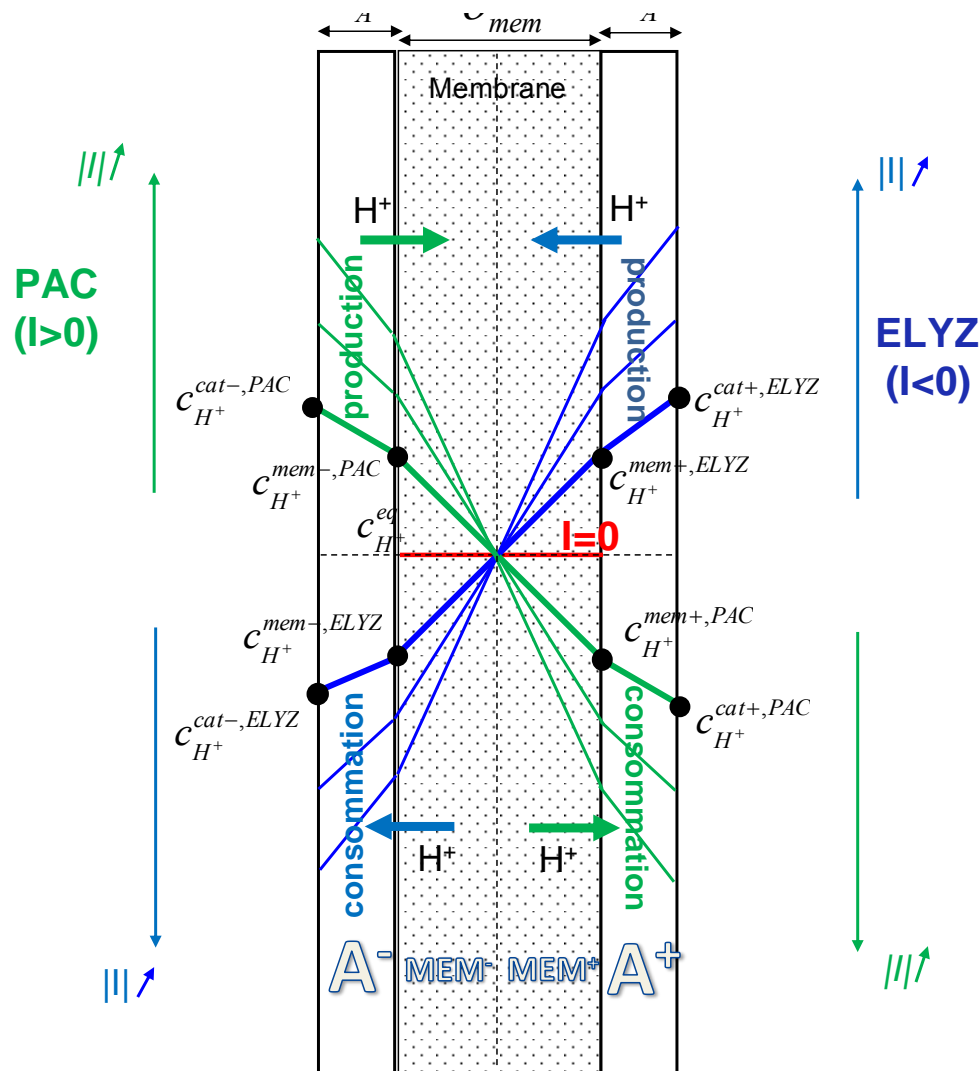


Figure A1-7 : Profils de concentration des protons au sein du composant

Les protons sont synthétisés au niveau des sites catalytiques dans la couche active d'une électrode, ensuite transportés dans l'interface électrode/électrolyte, puis transportés dans la membrane, pour enfin être transportés au sein de l'autre interface électrode/électrolyte et rejoindre les sites catalytiques de la couche active de l'autre électrode et être consommés.

Le transport dans la membrane se traduit au niveau de la tension aux bornes du composant par une chute de tension (PAC) ou une surtension (ELYZ) :

$$\eta_{membrane} = R_{membrane} \cdot I \quad (A1-73)$$

Où :

- $R_{membrane}$ est la résistance de la membrane à la conduction protonique (Ω)

- I est le courant du composant (positif en PAC ; négatif en ELYZ)

Au moins pour la pile à combustible, plusieurs travaux comme [THA-2000] approchent le calcul théorique de R_{membrane} par une approche du transport des protons au sein de la membrane en fonction de la quantité d'eau en son sein en prenant en compte la rétrodiffusion de l'eau (de l'électrode positive vers l'électrode négative) et le phénomène d'électro-osmose (les protons entraînent des molécules d'eau dans leur sillage de l'électrode négative vers l'électrode positive).

Nous n'avons pas connaissance de tels travaux dans le cas de l'électrolyseur. Le phénomène d'électro-osmose est inversé : de l'électrode positive vers l'électrode négative. La rétrodiffusion est plus délicate à appréhender puisqu'elle dépend de comment est mis en œuvre l'électrolyseur (eau-eau à chaque électrode ou H₂-eau).

Dans les zones interfaciales électrode/électrolyte, le transport des protons va se faire dans l'eau.

Comme cela est bien rappelé dans [ZEI-2011], le transport des protons dans l'eau est un mécanisme très complexe. Ils ne se déplacent pas dans l'eau liquide comme les autres ions. Leur vitesse de déplacement est anormalement plus élevée dans l'eau.

Le « mécanisme de Grothuss », qui semble avoir évolué depuis sa formulation initiale par Theodor Grothuss en 1806, en propose une explication complexe que l'on résumera de manière très approximative en reprenant la description faite dans [ZEI-2011] : un proton s'associe à une molécule d'eau pour former un ion hydronium H₃O⁺. En « s'appropriant » une des deux liaisons hydrogène de l'atome d'oxygène de cette molécule d'eau, le proton en chasse un autre. Celui-ci va alors devoir s'associer à une autre molécule d'eau, très proche dans un liquide, sur laquelle il va provoquer le même mécanisme. Le proton semble ainsi « sauter » instantanément d'une molécule à l'autre, et son « déplacement » d'un point à un autre point du liquide est très rapide. Ce saut est souvent décrit comme un saut quantique, par effet tunnel, du proton.

Cette théorie est très complexe et peu adaptée à notre besoin.

Comme cela a été fait dans [ZEI-2011] inspiré par [WAN-2007], il est possible d'approximer le comportement du proton à celui d'un ion standard en utilisant l'équation de Nernst-Planck qui s'exprime en monodimensionnel :

$$\frac{\partial C_{H^+}}{\partial t} = D_{H^+}^{eff} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C_{H^+}}{\partial x} + C_{H^+} \frac{F}{RT} \frac{\partial V}{\partial x} \right) \quad (\text{A1-74})$$

Où :

- C_{H^+} la concentration en protons en x à l'instant t (mol/m³)
- $\partial V / \partial x$ est la variation de potentiel le long du chemin que devra emprunter le proton dans l'eau liquide (V/m).
- $D_{H^+}^{eff}$ est le coefficient de diffusion effectif des protons (m²/s).
- R et F respectivement les constantes des gaz parfaits et de Faraday.

- T la température du composant (K).
- t le temps (s).

L'équation de Nernst-Planck suppose deux mécanismes de transport : la diffusion par gradient de concentration et la migration par gradient de potentiels.

Dans nos travaux, tout comme dans ceux de [ZEI-2011] qui se sont déroulés en parallèle, nous ferons l'hypothèse que seul le mécanisme de diffusion intervient dans le transport des protons dans les zones interfaciales électrode/électrolyte A^+ et A^- :

$$\frac{\partial C_{H^+}}{\partial t} = D_{H^+}^{A^+,A^-} \frac{\partial^2 C_{H^+}}{\partial x^2} \quad (\text{A1-75})$$

Au sein de la membrane, nous proposons, dans une vision simplifiée, d'aborder également le transport des protons avec la même approche que pour les zones interfaciales électrode/électrolyte, en supposant que le coefficient de diffusion effectif au sein de la membrane rend compte de l'état hydrique de la membrane, de la rétrodiffusion et de l'électro-osmose :

$$\frac{\partial C_{H^+}}{\partial t} = D_{H^+}^{mem} \frac{\partial^2 C_{H^+}}{\partial x^2} \quad (\text{A1-76})$$

Observons à nouveau la Figure A1-7. Nous constatons que nous avons scindé la membrane en deux zones MEM^+ et MEM^- symétriques. Ainsi, pour l'électrolyseur par exemple, **nous pouvons alors appliquer la même démarche qu'au A.2**, plus exactement celle de A.2.1 **pour les zones A^+ et MEM^+** où les protons sont en excès par rapport à la concentration d'équilibre, et celle de A.2.2 **pour les zones A^- et MEM^-** où les protons sont en défaut par rapport à la concentration d'équilibre. Pour la pile à combustible, les rôles sont inversés entre les zones A^+ et MEM^+ et les zones A^- et MEM^- .

Cas de l'électrolyseur ($\xi_{H^+} = 2$) :

En décomposant les quatre zones, nous obtenons :

$$\frac{C_{H^+}^{cat-,ELYZ}}{C_{H^+}^{cat+,ELYZ}} = \frac{C_{H^+}^{cat-,ELYZ}}{C_{H^+}^{mem-,ELYZ}} \frac{C_{H^+}^{mem-,ELYZ}}{C_{H^+}^{eq}} \frac{C_{H^+}^{eq}}{C_{H^+}^{mem+,ELYZ}} \frac{C_{H^+}^{mem+,ELYZ}}{C_{H^+}^{cat+,ELYZ}} \quad (\text{A1-77})$$

$$\frac{C_{H^+}^{cat-,ELYZ}}{C_{H^+}^{cat+,ELYZ}} = \left(1 - \frac{|I|}{I_{lim_{H^+}}^{-,ELYZ}}\right) \left(1 - \frac{|I|}{2I_{lim_{H^+}}^{mem}}\right) \left(1 + \frac{|I|}{2I_{lim_{H^+}}^{mem}}\right) \left(1 + \frac{|I|}{I_{lim_{H^+}}^{+,ELYZ}}\right) \quad (\text{A1-78})$$

Avec :

$$I_{lim_{H^+}}^{+,ELYZ} = \frac{2FSD_{H^+}^{+,ELYZ} C_{H^+}^{eq}}{\xi_{H^+} \delta_{A^+}} \left(1 + \frac{|I|}{2I_{lim_{H^+}}^{mem}}\right) \quad (\text{A1-79})$$

$$I_{lim_{H^+}}^{-,ELYZ} = \frac{2FSD_{H^+}^{-,ELYZ} C_{H^+}^{eq}}{\xi_{H^+} \delta_{A^-}} \left(1 - \frac{|I|}{2I_{lim_{H^+}}^{mem}}\right) \quad (\text{A1-80})$$

$$I_{lim_{H^+}}^{mem} = \frac{2FSD_{H^+}^{mem} C_{H^+}^{eq}}{\xi_{H^+} \delta_{mem}} \quad (\text{A1-81})$$

Rem 1 : dans les formules (A1-79) et (A1-80), le « 2 » du produit $2I_{lim_{H^+}}^{mem}$ provient du fait que la diffusion s'opère sur $\delta_{mem}/2$ dans chacune des zones MEM^+ et MEM^- et non sur δ_{mem} pour laquelle $I_{lim_{H^+}}^{mem}$ est défini.

Rem 2 : $c_{H^+}^{eq}$ va rester a priori constante car il y a toujours consommation de tous les protons qui sont produits. C'est une valeur peu évoquée dans la littérature [ZEI-2011].

Cas de la pile à combustible ($\xi_{H^+} = 2$) :

En décomposant les quatre zones, nous obtenons :

$$\frac{c_{H^+}^{cat+,PAC}}{c_{H^+}^{cat-,PAC}} = \frac{c_{H^+}^{cat+,PAC}}{c_{H^+}^{mem+,PAC}} \frac{c_{H^+}^{mem+,PAC}}{c_{H^+}^{eq}} \frac{c_{H^+}^{eq}}{c_{H^+}^{mem-,PAC}} \frac{c_{H^+}^{mem-,PAC}}{c_{H^+}^{cat-,PAC}} \quad (A1-82)$$

$$\frac{c_{H^+}^{cat+,PAC}}{c_{H^+}^{cat-,PAC}} = \left(1 - \frac{|I|}{I_{lim_{H^+}}^{+,PAC}}\right) \left(1 - \frac{|I|}{2I_{lim_{H^+}}^{mem}}\right) \left(1 + \frac{|I|}{2I_{lim_{H^+}}^{mem}}\right) \left(1 + \frac{|I|}{I_{lim_{H^+}}^{-,PAC}}\right) \quad (A1-83)$$

Avec :

$$I_{lim_{H^+}}^{+,PAC} = \frac{2FSD_{H^+}^{+,PAC} c_{H^+}^{eq}}{\xi_{H^+} \delta_{A^+}} \left(1 - \frac{|I|}{2I_{lim_{H^+}}^{mem}}\right) \quad (A1-84)$$

$$I_{lim_{H^+}}^{-,PAC} = \frac{2FSD_{H^+}^{-,PAC} c_{H^+}^{eq}}{\xi_{H^+} \delta_{A^-}} \left(1 + \frac{|I|}{2I_{lim_{H^+}}^{mem}}\right) \quad (A1-85)$$

$$I_{lim_{H^+}}^{mem} = \frac{2FSD_{H^+}^{mem} c_{H^+}^{eq}}{\xi_{H^+} \delta_{mem}} \quad (A1-86)$$

Rem : voir remarques du cas électrolyseur.

Les formules obtenues (A1-78) et (A1-83) sont complexes... même dans une approche simplifiée. Nous proposons dans la suite nos réflexions pour tenter de simplifier ces résultats.

Simplification pour la pile à combustible :

Dans [ZEI-2011] qui étudiait une micro pile à combustible H2/air (respiration), il avait été considéré que la zone où le transport des protons était susceptible de rencontrer des difficultés était la zone A^+ (couche active de l'électrode positive). En effet, le risque d'assèchement, dû à une atmosphère ambiante asséchante, touchait en premier lieu cette électrode. Ainsi, la loi retenue était du type :

$$\frac{c_{H^+}^{PAC}}{c_{H^+}^{ref,PAC}} = 1 - \frac{|I|}{I_{lim_{H^+}}^{PAC}} \quad (A1-87)$$

C'est au final la vision d'une limitation potentielle dans l'approvisionnement en « protons réactifs » qui avait été retenue.

Simplification pour l'électrolyseur :

Dans nos travaux sur l'électrolyseur PEM, nous nous sommes beaucoup interrogés. A priori, la zone où le transport des protons peut rencontrer des difficultés reste, selon nous, également la zone A⁺ (couche active de l'électrode positive) car c'est le lieu de la consommation de l'eau. La loi à retenir devrait donc logiquement être du type :

$$\frac{c_{H^+}^{ELYZ}}{c_{H^+}^{ref+,ELYZ}} = 1 + \frac{|I|}{I_{lim_{H^+}}^{ELYZ}} \quad (\text{A1-88})$$

Avec cette approche, une limitation diffusive des protons pourra apparaître si le coefficient de diffusion effectif $D_{H^+}^{eff}$ se dégrade avec une diminution de la quantité d'eau locale.

Mais, au final, c'est la vision d'une limitation potentielle dans l'approvisionnement en « protons réactifs » que nous retiendrons ici, comme nous le faisons pour les autres espèces dans le chapitre I, et comme nous l'avons fait précédemment pour la pile à combustible :

$$\frac{c_{H^+}^{ELYZ}}{c_{H^+}^{ref-,ELYZ}} = 1 - \frac{|I|}{I_{lim_{H^+}}^{ELYZ}} \quad (\text{A1-89})$$

A.4. Loi de Butler-Volmer « globalisée »

Les références sur lesquelles nous appuyons initialement sont [DIA-1996] et [LEF-2009].

A l'électrode négative, la loi Bulter-Volmer s'écrit en convention générateur :

$$I^- = I_0^{-,PAC} \frac{C_{H_2}^{cat-,PAC}}{C_{H_2}^{eq,PAC}} e^{\frac{2\alpha^- F}{RT} \eta_{act}^-} - I_0^{-,ELYZ} \frac{C_{H^+}^{cat-,ELYZ}}{C_{H^+}^{mem-,ELYZ}} e^{-\frac{2\beta^- F}{RT} \eta_{act}^-} = I \quad (A1-90)$$

A l'électrode positive, la loi Bulter-Volmer s'écrit en convention générateur :

$$\begin{aligned} I^+ &= I_0^{+,ELYZ} \frac{C_{H_2O}^{cat+,ELYZ}}{C_{H_2O}^{eq,ELYZ}} e^{\frac{2\alpha^+ F}{RT} \eta_{act}^+} - I_0^{+,PAC} \frac{C_{O_2}^{cat+,PAC}}{C_{O_2}^{eq,PAC}} \frac{C_{H^+}^{cat+,PAC}}{C_{H^+}^{mem+,PAC}} e^{-\frac{2\beta^+ F}{RT} \eta_{act}^+} \\ &= -I \end{aligned} \quad (A1-91)$$

En fonctionnement pile à combustible ($I > 0$) :

Sous l'hypothèse de Tafel ($I \gg I_0^-$), nous pouvons écrire :

A l'électrode négative :

$$I^- \approx I_0^{-,PAC} \frac{C_{H_2}^{cat-,PAC}}{C_{H_2}^{eq,PAC}} e^{\frac{2\alpha^- F}{RT} \eta_{act}^-} = I \quad (A1-92)$$

D'où :

$$\eta_{act}^- \approx \frac{RT}{2\alpha^- F} \ln \left(\frac{I}{I_0^{-,PAC}} \right) - \frac{RT}{2\alpha^- F} \ln \frac{C_{H_2}^{cat-,PAC}}{C_{H_2}^{eq,PAC}} \quad (A1-93)$$

A l'électrode positive :

$$I^+ \approx -I_0^{+,PAC} \frac{C_{O_2}^{cat+,PAC}}{C_{O_2}^{eq,PAC}} \frac{C_{H^+}^{cat+,PAC}}{C_{H^+}^{mem+,PAC}} e^{-\frac{2\beta^+ F}{RT} \eta_{act}^+} = -I \quad (A1-94)$$

D'où :

$$\eta_{act}^+ \approx -\frac{RT}{2\beta^+ F} \ln \left(\frac{I}{I_0^{+,PAC}} \right) + \frac{RT}{2\beta^+ F} \ln \left(\frac{C_{O_2}^{cat+,PAC}}{C_{O_2}^{eq,PAC}} \right) + \frac{RT}{2\beta^+ F} \ln \left(\frac{C_{H^+}^{cat+,PAC}}{C_{H^+}^{mem+,PAC}} \right) \quad (A1-95)$$

La totalisation s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \eta_{act}^- - \eta_{act}^+ &\approx \frac{RT}{2\alpha^- F} \ln \left(\frac{I}{I_0^{-,PAC}} \right) - \frac{RT}{2\alpha^- F} \ln \frac{C_{H_2}^{cat-,PAC}}{C_{H_2}^{eq,PAC}} + \frac{RT}{2\beta^+ F} \ln \left(\frac{I}{I_0^{+,PAC}} \right) \\ &\quad - \frac{RT}{2\beta^+ F} \ln \left(\frac{C_{O_2}^{cat+,PAC}}{C_{O_2}^{eq,PAC}} \right) - \frac{RT}{2\beta^+ F} \ln \left(\frac{C_{H^+}^{cat+,PAC}}{C_{H^+}^{mem+,PAC}} \right) \end{aligned} \quad (A1-96)$$

Si nous faisons l'hypothèse courante que les pertes d'activation pures à l'électrode négative sont négligeables devant celles de l'électrode positive, c'est-à-dire $I_0^{-,PAC} \ll I_0^{+,PAC}$, et que nous posons $\beta^+ = \alpha^- = \alpha$, alors on obtient :

$$\eta_{act}^- - \eta_{act}^+ \approx \frac{RT}{2\alpha F} \ln \left(\frac{I}{I_0^{+,PAC}} \right) - \frac{RT}{2\alpha F} \ln \frac{C_{H_2}^{cat-,PAC}}{C_{H_2}^{eq,PAC}} - \frac{RT}{2\alpha F} \ln \left(\frac{C_{O_2}^{cat+,PAC}}{C_{O_2}^{eq,PAC}} \right) - \frac{RT}{2\alpha F} \ln \left(\frac{C_{H^+}^{cat+,PAC}}{C_{H^+}^{mem+,PAC}} \right) \quad (A1-97)$$

On obtiendra bien une chute de tension en faisant :

$$U_{composant} = E_{rev} - (\eta_{act}^- - \eta_{act}^+) \quad (A1-98)$$

En fonctionnement électrolyseur ($I < 0$) :

Sous l'hypothèse de Tafel ($|I| \gg I_0^+$), nous pouvons écrire :

A l'électrode négative :

$$I^- = -I_0^{-,ELYZ} \frac{C_{H^+}^{cat-,ELYZ}}{C_{H^+}^{mem-,ELYZ}} e^{-\frac{2\beta^- F}{RT} \eta_{act}^-} = I \quad (A1-99)$$

D'où :

$$\eta_{act}^- = -\frac{RT}{2\beta^- F} \ln \left(\frac{-I}{I_0^{-,ELYZ}} \right) + \frac{RT}{2\beta^- F} \ln \left(\frac{C_{H^+}^{cat-,ELYZ}}{C_{H^+}^{mem-,ELYZ}} \right) \quad (A1-100)$$

A l'électrode positive :

$$I^+ \approx I_0^{+,ELYZ} \frac{C_{H_2O}^{cat+,ELYZ}}{C_{H_2O}^{eq,ELYZ}} e^{\frac{2\alpha^+ F}{RT} \eta_{act}^+} = -I \quad (A1-101)$$

D'où :

$$\eta_{act}^+ \approx \frac{RT}{2\alpha^+ F} \ln \left(\frac{-I}{I_0^{+,ELYZ}} \right) - \frac{RT}{2\alpha^+ F} \ln \left(\frac{C_{H_2O}^{cat+,ELYZ}}{C_{H_2O}^{eq,ELYZ}} \right) \quad (A1-102)$$

La totalisation s'écrit alors :

$$\eta_{act}^- - \eta_{act}^+ \approx -\frac{RT}{2\beta^- F} \ln \left(\frac{-I}{I_0^{-,ELYZ}} \right) + \frac{RT}{2\beta^- F} \ln \left(\frac{C_{H^+}^{cat-,ELYZ}}{C_{H^+}^{mem-,ELYZ}} \right) - \frac{RT}{2\alpha^+ F} \ln \left(\frac{-I}{I_0^{+,ELYZ}} \right) + \frac{RT}{2\alpha^+ F} \ln \left(\frac{C_{H_2O}^{cat+,ELYZ}}{C_{H_2O}^{eq,ELYZ}} \right) \quad (A1-103)$$

Si nous faisons l'hypothèse courante que les pertes d'activation pures à l'électrode négative sont négligeables devant celles de l'électrode positive, c'est-à-dire $I_0^{-,ELYZ} \ll I_0^{+,ELYZ}$ et que nous posons $\alpha^+ = \beta^- = \beta$, alors on obtient :

$$\eta_{act}^- - \eta_{act}^+ \approx -\frac{RT}{2\beta F} \ln \left(\frac{-I}{I_0^{+,ELYZ}} \right) + \frac{RT}{2\beta F} \ln \left(\frac{C_{H^+}^{cat-,ELYZ}}{C_{H^+}^{mem-,ELYZ}} \right) + \frac{RT}{2\beta F} \ln \left(\frac{C_{H_2O}^{cat+,ELYZ}}{C_{H_2O}^{eq,ELYZ}} \right) \quad (A1-104)$$

On obtiendra bien une surtension en faisant :

$$U_{composant} = E_{rev} - (\eta_{act}^- - \eta_{act}^+) \quad (\text{A1-105})$$

Notre objectif est de proposer une loi de Butler-Volmer « globalisée » compatible avec une approche où nous ne dissocions par la contribution des électrodes. Notre proposition revient à associer tous les réactifs d'un mode de fonctionnement à un terme exponentiel :

$$I = I_0^{PAC} \frac{C_{H_2}^{cat-,PAC}}{C_{H_2}^{eq,PAC}} \frac{C_{O_2}^{cat+,PAC}}{C_{O_2}^{eq,PAC}} \frac{C_{H^+}^{cat+,PAC}}{C_{H^+}^{mem+,PAC}} e^{\frac{2\alpha F}{RT}\eta_{act}} - I_0^{ELYZ} \frac{C_{H_2O}^{cat+,ELYZ}}{C_{H_2O}^{eq,PAC}} \frac{C_{H^+}^{cat-,ELYZ}}{C_{H^+}^{mem-,ELYZ}} e^{-\frac{2\beta F}{RT}\eta_{act}} \quad (\text{A1-106})$$

Le premier terme correspond finalement au fonctionnement pile à combustible et le second terme au fonctionnement électrolyseur.

En fonctionnement pile à combustible ($I > 0$) et avec l'hypothèse de Tafel ($I \gg I_0^{PAC}$), on obtient à partir de (A1-106) :

$$\eta_{act} \approx \frac{RT}{2\alpha F} \ln\left(\frac{I}{I_0^{PAC}}\right) - \frac{RT}{2\alpha F} \ln\left(\frac{C_{H_2}^{cat-,PAC}}{C_{H_2}^{eq,PAC}}\right) - \frac{RT}{2\alpha F} \ln\left(\frac{C_{O_2}^{cat+,PAC}}{C_{O_2}^{eq,PAC}}\right) - \frac{RT}{2\alpha F} \ln\left(\frac{C_{H^+}^{cat+,PAC}}{C_{H^+}^{mem+,PAC}}\right) \quad (\text{A1-107})$$

En fonctionnement électrolyseur ($I < 0$) et avec l'hypothèse de Tafel ($|I| \gg I_0^{ELYZ}$), on obtient à partir de (A1-106) :

$$\eta_{act} \approx -\frac{RT}{2\beta F} \ln\left(\frac{-I}{I_0^{ELYZ}}\right) + \frac{RT}{2\beta F} \ln\left(\frac{C_{H^+}^{cat-,ELYZ}}{C_{H^+}^{mem-,ELYZ}}\right) + \frac{RT}{2\beta F} \ln\left(\frac{C_{H_2O}^{cat+,ELYZ}}{C_{H_2O}^{eq,ELYZ}}\right) \quad (\text{A1-108})$$

Ces deux formules sont identiques respectivement à (A1-97) et (A1-104) si nous posons $I_0^{PAC} = I_0^{+,PAC}$ et $I_0^{ELYZ} = I_0^{+,ELYZ}$.

Concernant la validité des hypothèses $\alpha^- = \beta^+ = \alpha$ et $\alpha^+ = \beta^- = \beta$, ce n'est pas un réel problème puisque nous réaffecterons à chaque terme diffusif un nouveau coefficient β_{diff}^X que nous identifions expérimentalement.

Réaffecter les coefficients liés aux termes de diffusion est en fait équivalent à affecter des non linéarités à la dépendance aux concentrations des différentes espèces comme suit par exemple :

$$I = I_0^{PAC} \left(\frac{C_{H_2}^{cat-,PAC}}{C_{H_2}^{eq,PAC}} \right)^{\gamma_{H_2}} \left(\frac{C_{O_2}^{cat+,PAC}}{C_{O_2}^{eq,PAC}} \right)^{\gamma_{O_2}} \left(\frac{C_{H^+}^{cat+,PAC}}{C_{H^+}^{mem+,PAC}} \right)^{\gamma_{H^+,PAC}} e^{\frac{2\alpha F}{RT}\eta_{act}} - I_0^{ELYZ} \left(\frac{C_{H_2O}^{cat+,ELYZ}}{C_{H_2O}^{eq,PAC}} \right)^{\gamma_{H_2O}} \left(\frac{C_{H^+}^{cat-,ELYZ}}{C_{H^+}^{mem-,ELYZ}} \right)^{\gamma_{H^+,ELYZ}} e^{-\frac{2\beta F}{RT}\eta_{act}} \quad (A1-109)$$

En fonctionnement pile à combustible ($I > 0$) et avec l'hypothèse de Tafel ($I \gg I_0^{PAC}$), on obtient à partir de (A1-109) :

$$\eta_{act} \approx \frac{RT}{2\alpha F} \ln \left(\frac{I}{I_0^{PAC}} \right) - \frac{RT}{2\beta_{H_2}^{diff} F} \ln \left(\frac{C_{H_2}^{cat-,PAC}}{C_{H_2}^{eq,PAC}} \right) - \frac{RT}{2\beta_{O_2}^{diff} F} \ln \left(\frac{C_{O_2}^{cat+,PAC}}{C_{O_2}^{eq,PAC}} \right) - \frac{RT}{2\beta_{H^+,PAC}^{diff} F} \ln \left(\frac{C_{H^+}^{cat+,PAC}}{C_{H^+}^{mem+,PAC}} \right) \quad (A1-110)$$

En posant :

$$\beta_{H_2}^{diff} = \alpha / \gamma_{H_2} \quad (A1-111)$$

$$\beta_{O_2}^{diff} = \alpha / \gamma_{O_2} \quad (A1-112)$$

$$\beta_{H^+,PAC}^{diff} = \alpha / \gamma_{H^+,PAC} \quad (A1-113)$$

En fonctionnement électrolyseur ($I < 0$) et avec l'hypothèse de Tafel ($|I| \gg I_0^{ELYZ}$), on obtient à partir de (A1-109) :

$$\eta_{act} \approx -\frac{RT}{2\beta F} \ln \left(\frac{-I}{I_0^{ELYZ}} \right) + \frac{RT}{2\beta_{H^+,ELYZ}^{diff} F} \ln \left(\frac{C_{H^+}^{cat-,ELYZ}}{C_{H^+}^{mem-,ELYZ}} \right) + \frac{RT}{2\beta_{H_2O}^{diff} F} \ln \left(\frac{C_{H_2O}^{cat+,ELYZ}}{C_{H_2O}^{eq,ELYZ}} \right) \quad (A1-114)$$

En posant :

$$\beta_{H_2O}^{diff} = \beta / \gamma_{H_2O} \quad (A1-115)$$

$$\beta_{H^+,ELYZ}^{diff} = \beta / \gamma_{H^+,ELYZ} \quad (A1-116)$$

En conclusion, nous avons réussi à obtenir avec (A1-109) une formulation « globalisée » de la loi de Butler-Volmer. Les hypothèses sous-jacentes sont que les pertes d'activation à l'électrode négative sont négligeables devant celles de l'électrode positive et que le couplage activation « pure »/ transport des espèces est non linéaire.

ANNEXE B

Dans cette annexe nous déroulons toute la méthodologie élaborée dans le chapitre IV pour exploiter quantitativement la campagne de caractérisation à différentes températures pour une plage de densité de courant allant de 0 à 0,5 A/cm². Pour chaque température nous commencerons par une analyse multi spectres d'impédances puis injecterons les paramètres dans le modèle de la courbe de polarisation. Nous répéterons la méthode pour les quatre températures.

Nous avons appliqués les grandes règles suivantes :

- Le potentiel réversible sera calculé suivant la loi de Nernst pour chaque température
- La valeur de la résistance électrique sera la valeur moyenne des identifications multi spectres

Les courants limites seront pris, comme énoncé précédemment à des valeurs fixes :

- $I_{limH^+} = I_{limH^+}$ à 0,1 A/cm² issu des spectroscopies d'impédances multi spectres
- $I_{limdiff} = I_{limdiff}$ à 0,5 A/cm² issu des spectroscopies d'impédances multi spectres
- $I_{limdiffle} = I_{limdiffle}$ à 0,5 A/cm² issu des spectroscopies d'impédances multi spectres

Les paramètres I_0 et I_n seront directement identifiés par le modèle de la courbe de polarisation.

Toute l'étude sera faite en convention récepteur ($I > 0$).

B.1. Relevés à 40°C et 5 barg

Sur la Figure B1-1 est présentée l'analyse multi spectres pour la température de 40°C et 5 barg sur une plage de 0 à 0,5 A/cm². Le Tableau B1-1 et le tableau B1-2 donnent les paramètres identifiés.

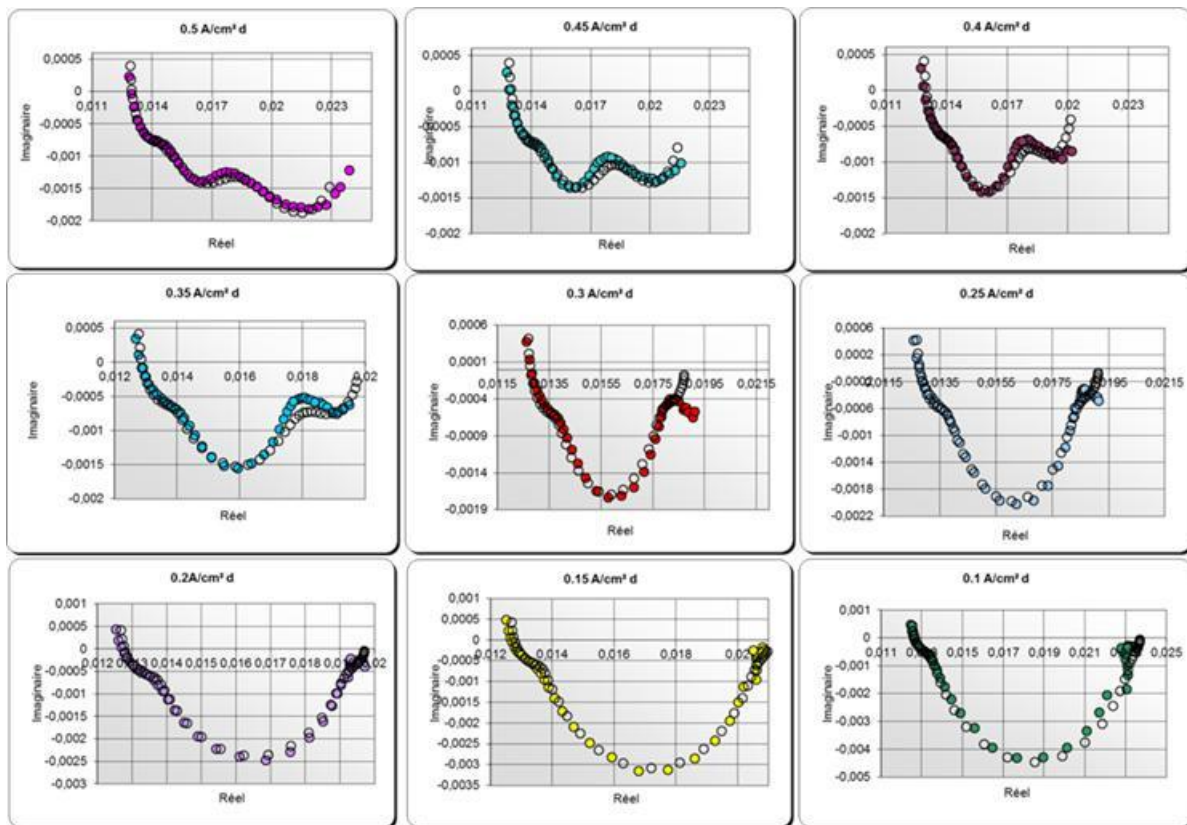


Figure B1-1 : Analyse multi spectres à 40°C et 5 barg

J (A/cm ²)	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5
Relec (Ω)	0,01240	0,01250	0,01250	0,01250	0,01250	0,01260	0,01270	0,01270	0,01270
Ilim H+ (A)	140,0	125,0	120,0	120,0	120,0	115,0	110,0	100,0	100,0
Ilim diff (A)	110,0	110,0	110,0	110,0	110,0	110,0	110,0	110,0	110,0
Ilim diflle (A)	150,0	150,0	150,0	120,0	110,0	60,0	52,0	40,0	32,0

Tableau B1-1 : Paramètres fonction du courant identifiés 40°C 5 barg

β	0,63
Cdc (F)	1,50E+00
β diff	0,16
Cdiff (F)	5
β H+	0,1
CH+ (F)	0,2
pne_act	0,86
pne_diff	1
pne_H+	0,5
Lelec (H)	6,00E-09
β diflle	0,1
Chdiflle (F)	1000
pne_diflle	3,00E-01

Tableau B1-2 : Paramètres identifiés 40°C 5 barg

Le modèle proposé, comme attendu, donne de bons résultats. Nous injectons les paramètres dans le modèle de la courbe de polarisation.

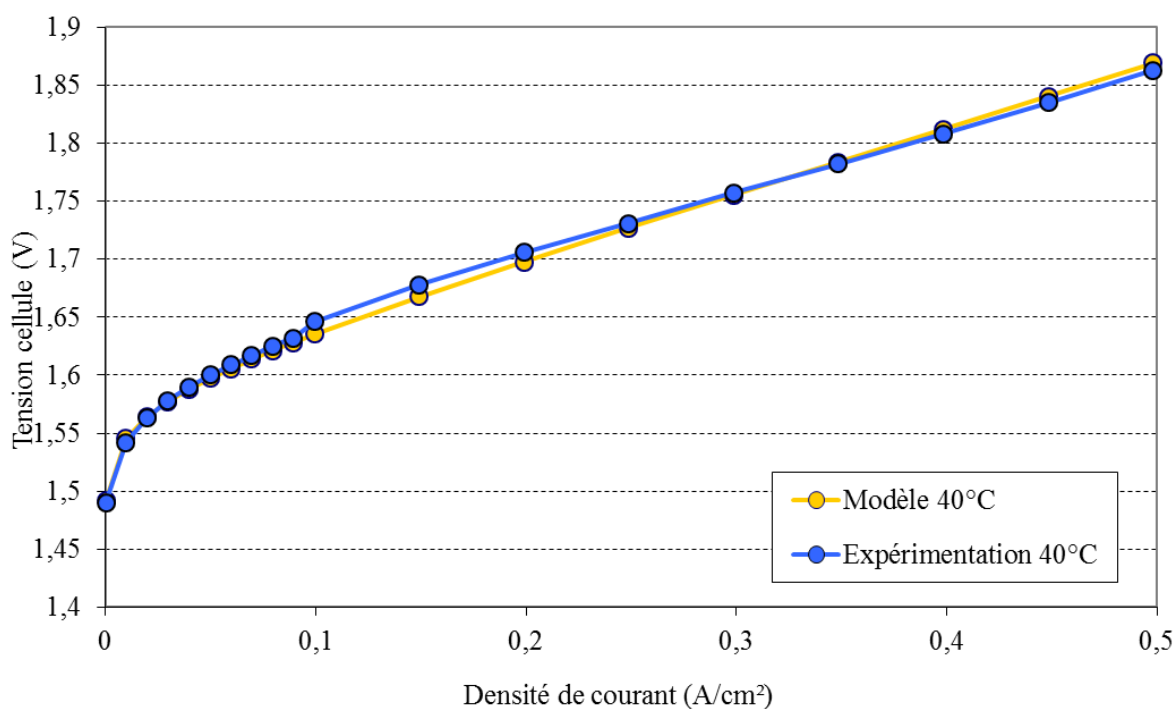


Figure B1-2 : Identification du modèle de polarisation avec les paramètres du multi spectres à 40°C et 5 barg

ANNEXE B

Cette méthode donne de très bon résultat et nous sommes capables de prévoir le comportement de la courbe de polarisation avec les paramètres identifiés par l'analyse multispectres.

Les paramètres I_0 et I_n identifiés sont donnés dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** B1-3.

I_0 (A)	I_n (A)
5 E-7	0,02

Tableau B1-3 : Identification de I_0 et I_n à 40°C et 5 barg

B.2. Relevés à 50°C et 5 barg

Sur la Figure B2-1 est présentée l'analyse multi spectres pour la température de 50°C et 5 barg sur une plage de 0 à 0.5 A/cm². Le Tableau B2-1 et le Tableau B2-2 donnent les paramètres identifiés.

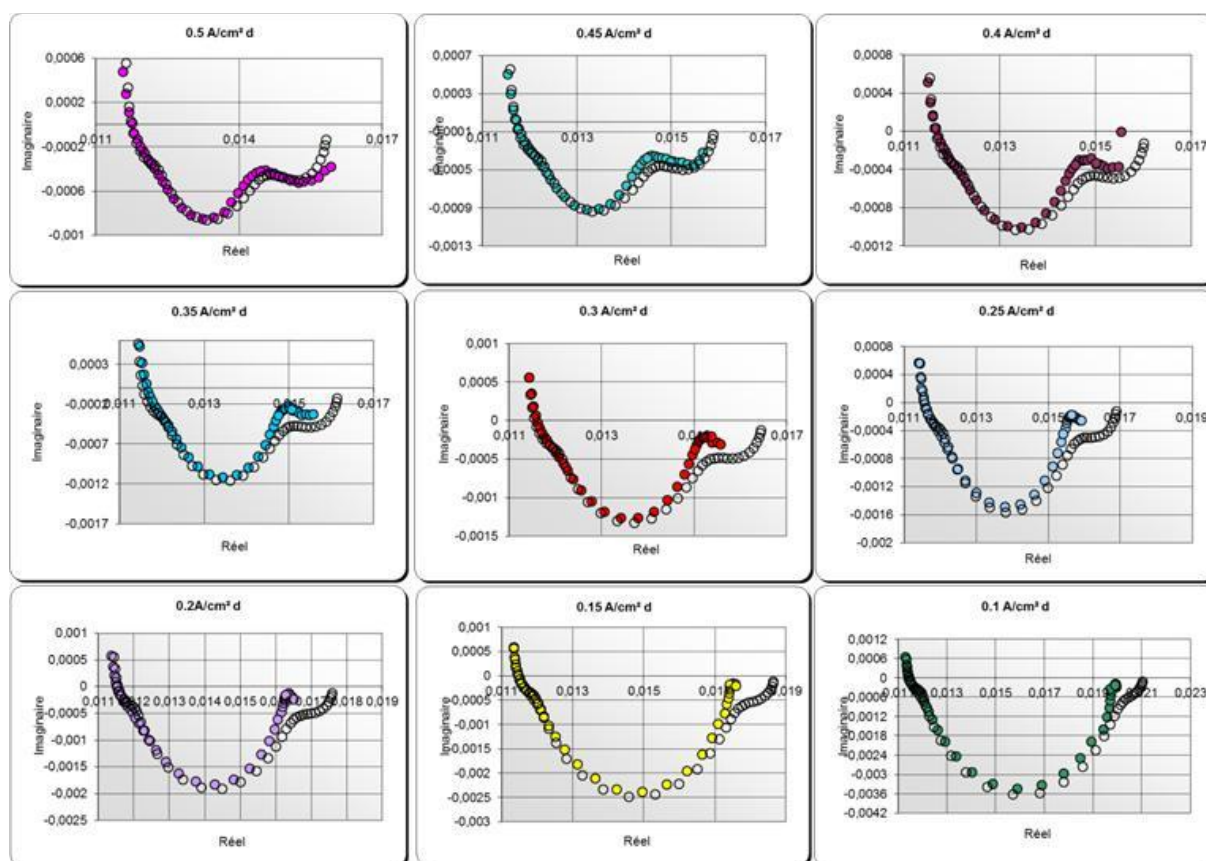


Figure B2-1 : Analyse multi spectres à 50°C et 5 barg

J (A/cm ²)	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5
Relec (Ω)	0,01120	0,01120	0,01130	0,01130	0,01130	0,01130	0,01140	0,01145	0,01150
Ilim H+ (A)	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0
Ilim diff (A)	250,0	250,0	250,0	250,0	250,0	250,0	250,0	250,0	250,0
Ilim difflc (A)	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0

Tableau B2-1 : Paramètres fonction du courant identifiés 50°C 5 barg

β	0,78
Cdc (F)	1,50E+00
β diff	0,16
Cdiff (F)	5
β H+	0,1
CH+ (F)	0,2
pne_act	0,86
pne_diff	1
pne_H+	0,5
Lelec (H)	7,00E-09
β diffl	0,1
Chdiffl (F)	1000
pne_diffl	3,00E-01

Tableau B2-2 : Paramètres identifiés 50°C 5 barg

Le modèle proposé donne de bons résultats. Seul le coefficient de transfert et les paramètres fonctions du courant ont été ajustés. Nous injectons les paramètres dans le modèle de la courbe de polarisation.

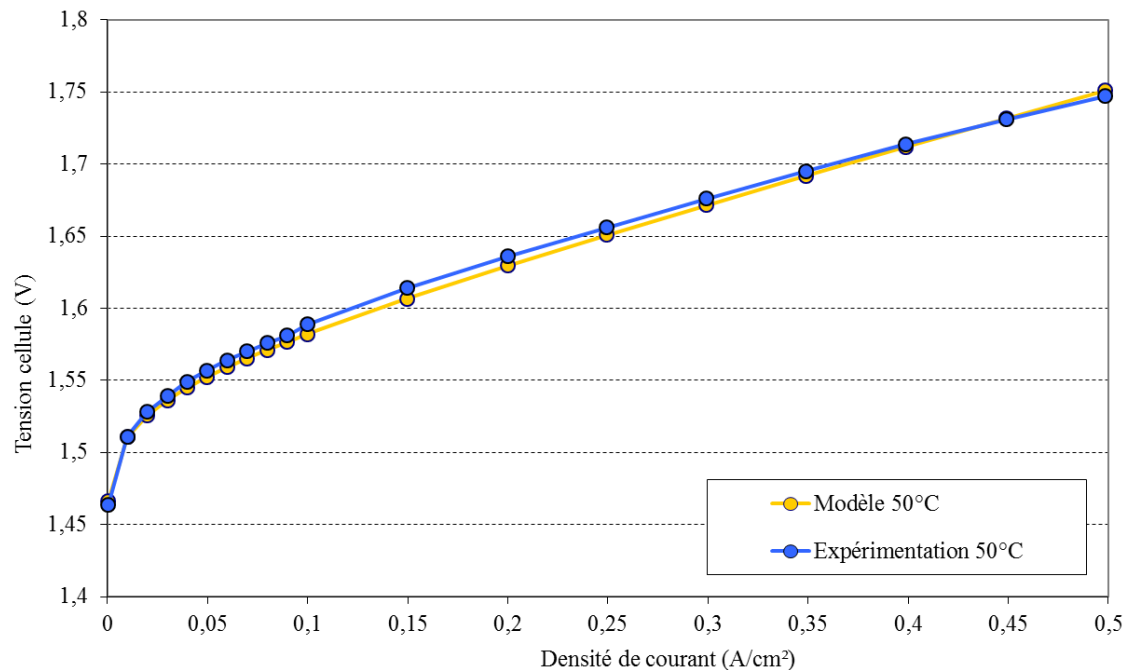


Figure B2-2 : Identification du modèle de polarisation avec les paramètres du multispectres à 50°C et 5 barg

Cette méthode donne de très bons résultats et nous sommes capables de prévoir le comportement de la courbe de polarisation avec les paramètres identifiés par l'analyse multi spectres.

Les paramètres I_0 et I_n identifiés sont donnés dans le Tableau B2-3.

I_0 (A)	I_n (A)
1,5 E-7	0,02

Tableau B2-3 : Identification de I_0 et I_n à 50°C et 5 barg

B.3. Relevés à 60°C et 5 barg

Sur la Figure B3-1 est présentée l'analyse multi spectres pour la température de 60°C et 5 barg sur une plage de 0 à 0.5 A/cm². Le Tableau B3-1 et le Tableau B3-2 donnent les paramètres identifiés.

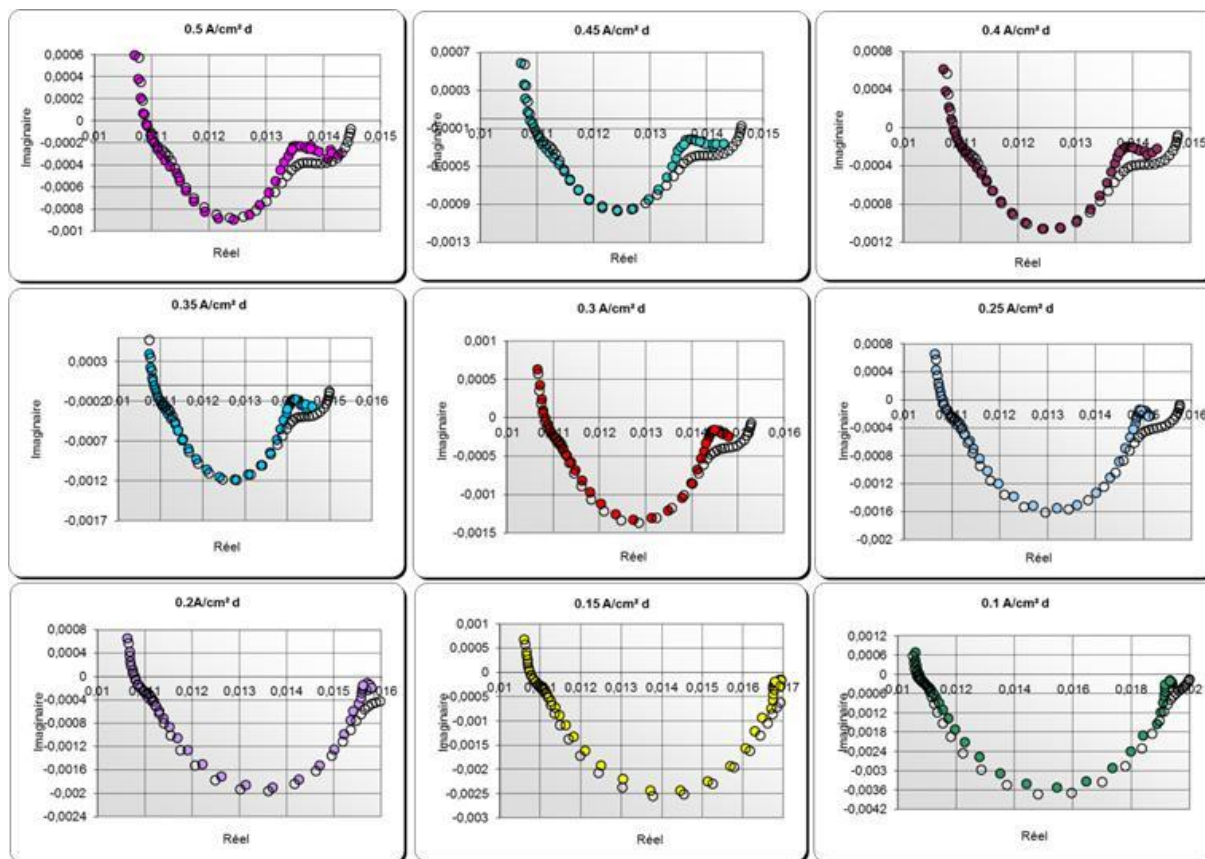


Figure B3-1 : Analyse multi spectres à 60°C et 5 barg

J (A/cm ²)	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5
Relec (Ω)	0,01040	0,01050	0,01052	0,01055	0,01055	0,01060	0,01063	0,01065	0,01065
Ilim H+ (A)	250,0	250,0	250,0	250,0	250,0	250,0	250,0	250,0	250,0
Ilim diff (A)	230,0	230,0	230,0	230,0	230,0	230,0	230,0	230,0	230,0
Ilim difflc (A)	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0

Tableau B3-1 : Paramètres fonction du courant identifiés 60°C 5 barg

β	0,78
Cdc (F)	1,50E+00
β diff	0,16
Cdiff (F)	5
β H+	0,1
CH+ (F)	0,2
pne_act	0,86
pne_diff	1
pne_H+	0,5
Lelec (H)	7,00E-09
β diffl	0,1
Chdiffl (F)	1000
pne_diffl	3,00E-01

Tableau B3-2 : Paramètres identifiés 60°C 5 barg

Le modèle proposé donne de bons résultats. Seuls les paramètres fonction du courant ont été ajustés. Nous injectons les paramètres dans le modèle de la courbe de polarisation.

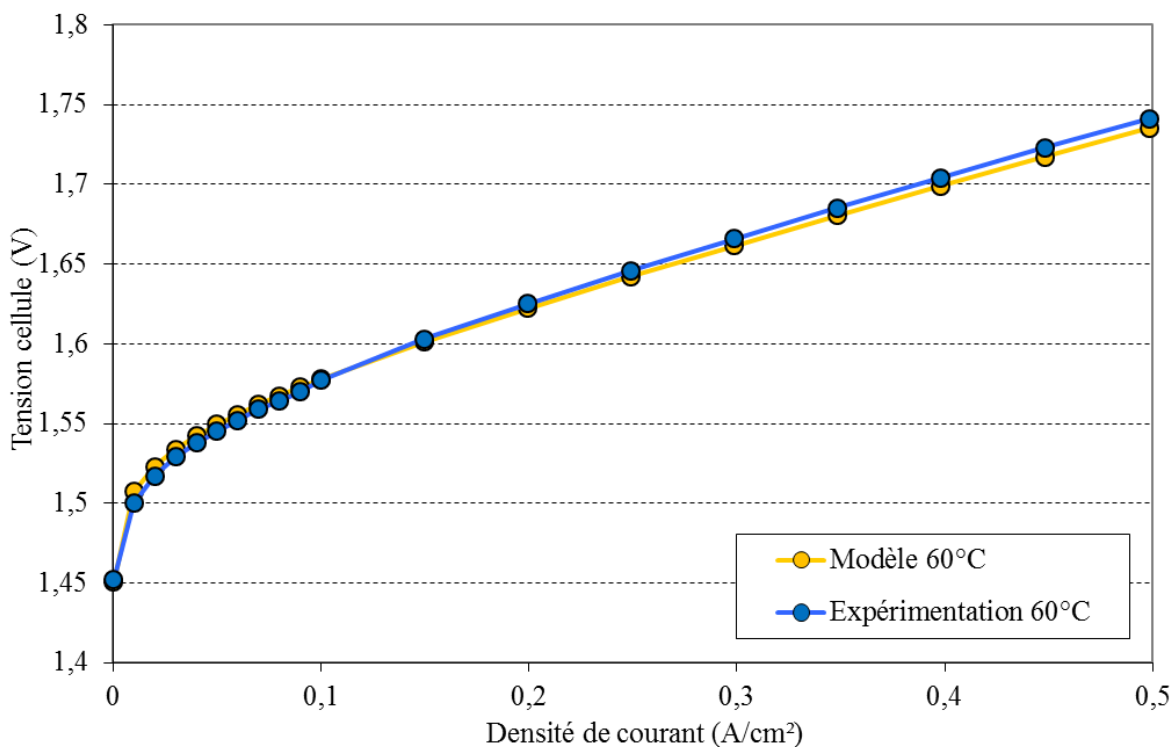


Figure B3-2 : Identification du modèle de polarisation avec les paramètres du multi spectres à 60°C et 5 barg

Cette méthode donne de très bon résultat et nous sommes capables de prévoir le comportement de la courbe de polarisation avec les paramètres identifiés par l'analyse multispectres.

Les paramètres I_0 et I_n identifiés sont donnés dans le Tableau B3-3.

I_0 (A)	I_n (A)
1,7 E-7	0,01

Tableau B3-3 : Identification de I_0 et I_n à 60°C et 5 barg

B.4. Relevés à 70°C et 5 barg

Sur la Figure B4-1 est représentée l'analyse multi spectres pour la température de 60°C et 5 barg sur une plage de 0 à 0,5 A/cm². Le tableau B4-1 et le Tableau B4-2 donnent les paramètres identifiés.

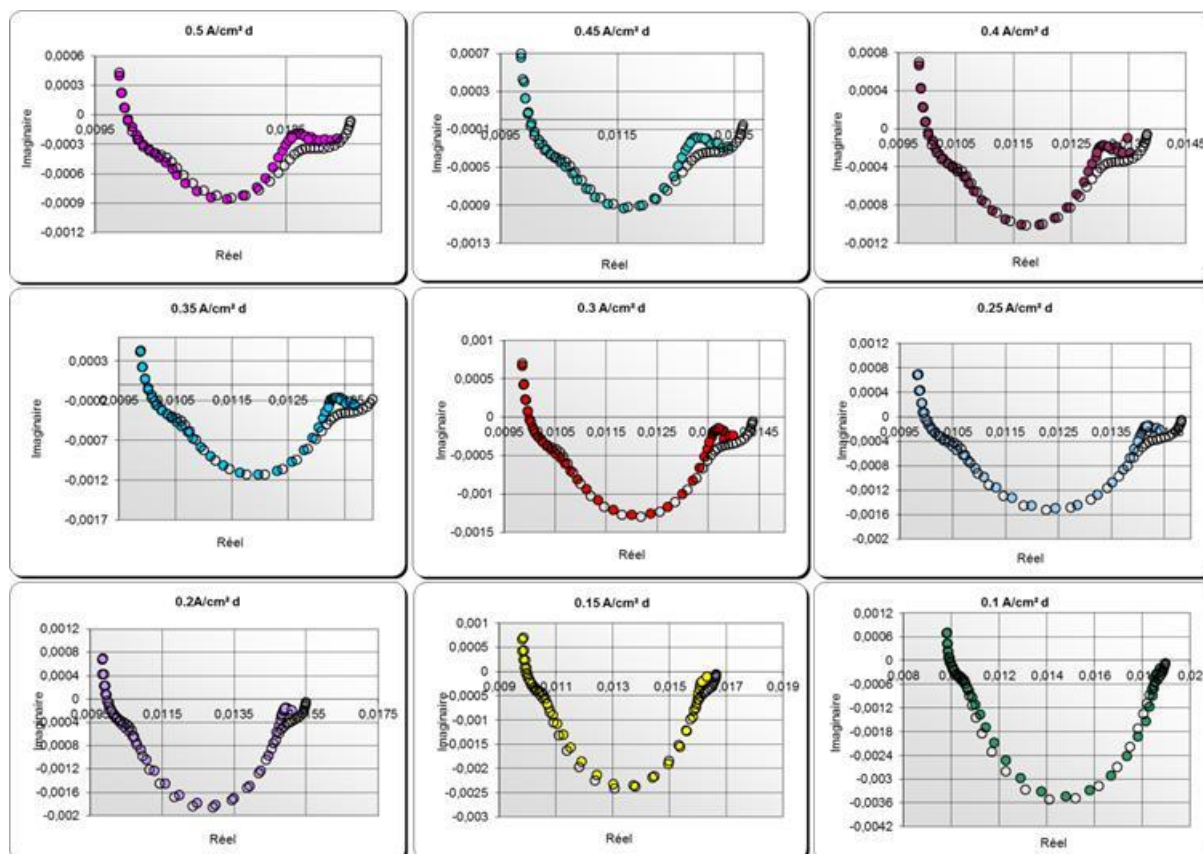


Figure B4-1 : Analyse multispectres à 70°C et 5 barg

J (A/cm ²)	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5
Relec (Ω)	0,00968	0,00970	0,00970	0,00970	0,00970	0,00970	0,00970	0,00970	0,00970
Ilim H+ (A)	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
Ilim diff (A)	260,0	260,0	260,0	260,0	260,0	260,0	260,0	260,0	260,0
Ilim diffe (A)	140,0	140,0	140,0	140,0	140,0	140,0	140,0	140,0	140,0

Tableau B4-1 : Paramètres fonction du courant identifiés 70°C 5 barg

β	0,85
Cdc (F)	1,50E+00
β diff	0,16
Cdiff (F)	5
β H+	0,1
CH+ (F)	0,2
pne_act	0,86
pne_diff	1
pne_H+	0,5
Lelec (H)	8,50E-09
β diffl	0,1
Chdiffl (F)	1000
pne_diffl	3,00E-01

Tableau B4-2 : Paramètres identifiés 70°C 5 barg

Le modèle proposé donne de bons résultats. Seuls le coefficient de transfert et les paramètres fonctions du courant ont été ajustés. Nous injectons les paramètres dans le modèle de la courbe de polarisation.

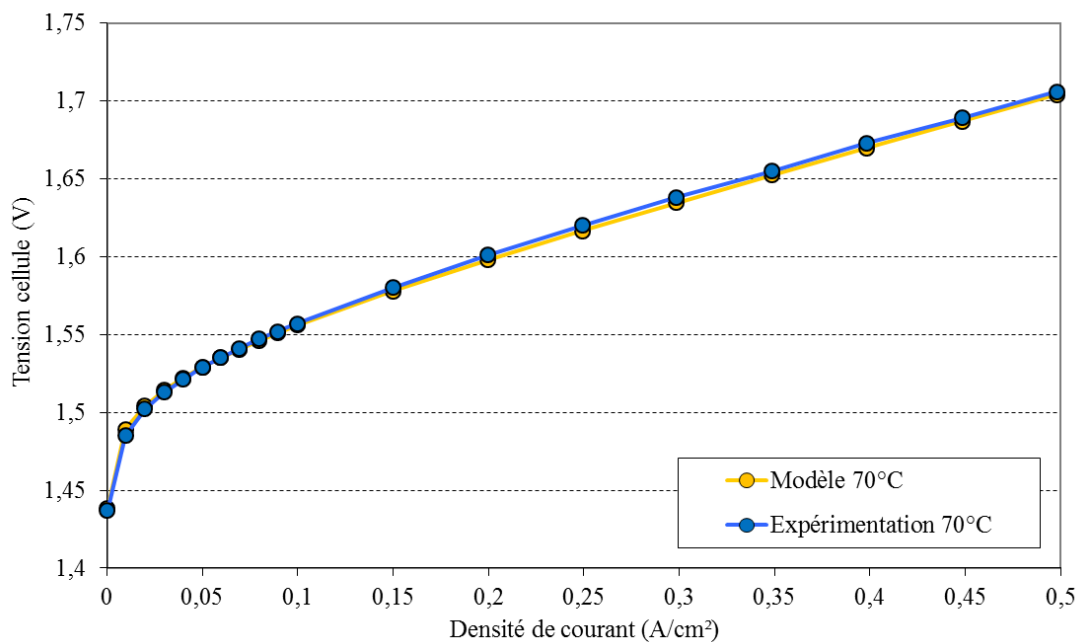


Figure B4-2 : Identification du modèle de polarisation avec les paramètres du multi spectres à 70°C et 5 barg

Cette méthode donne de très bons résultats et nous sommes capables de prévoir le comportement de la courbe de polarisation avec les paramètres identifiés par l'analyse multi spectres.

Les paramètres I_0 et I_n identifiés sont donnés dans le Tableau B4-3.

I_0 (A)	I_n (A)
1,3 E-7	0,015

Tableau B4-3 : Identification de I_0 et I_n à 70°C et 5 barg

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [AGB-2000] K. Agbossou, R. Chahine, J. Hamelin, F. Laurencelle, A. Anouar, J.-M. St Arnaud, T.K. Bose. Renewable energy system based on hydrogen for remote applications. *Journal of Power Sources* 96 (168-172). 2000.
- [AGB-2011] K.S. Agbli, M.C. Pera, D. Hissel, O. Rallières, C. Turpin, I. Doumbia. Multiphysics simulation of a PEM electrolyser : Energetic Macroscopic Representation approach. *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (1382-1398). 2011.
- [ASS-2007] B. Asse. Etat de l'art des électrolyseurs d'eau. Probatoire CNAM. IPST. 2007.
- [ASS-2008] B. Asse. Contribution à la conception et à la mise en oeuvre d'installations couplant générateurs photovoltaïques, piles à combustible et électrolyseurs. Mémoire d'ingénieur CNAM. Décembre 2008.
- [ATL-2011] O. Atlam, M. Kolhe. Equivalent electrical model for a proton exchange membrane (PEM) electrolyser. *Energy Conversion and Management* 52 (2952-2957). 2011.
- [BAH-2006] V. Baheux. Programmation de la plateforme de contrôle d'un banc de piles à combustible. Mémoire d'ingénieur CESI de Toulouse. Mai 2006.
- [BAR 2004] F. Barbir, H. Gorgun, X. Wang. Relationship between pressure drop and cell resistance as a diagnostic tool for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources* 141 (96-101). 2004.
- [BAR1-2005] F. Barbir, H. Gorgun, X. Wang. Relationship between pressure drop and cell resistance as a diagnostic tool for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources* 141 (96-101). 2005.
- [BAR2-2005] F. Barbir. PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. *Solar Energy* 78 (661-669). 2005.
- [BAU-2004] M. Bautista. Etude des piles à combustible PEM en fonctionnement. Thèse de l'INP Grenoble. 2004.
- [BEC-2009] S. Becker, V. Karri. Predictive models for PEM-electrolyzer performance using adaptive neuro-fuzzy inference systems. *International Journal of Hydrogen Energy*.(1-10). 2009.
- [BER-2005] E. Bernier, J. Hamelin, K. Agbossou, T.K. Bose. Electric round-trip efficiency of hydrogen and oxygen-based energy storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (105-111). 2005.
- [BET-2009] O. Bethoux, M. Hilairret, T. Azib (University of Paris - FRANCE) "A new on-line state-of-health monitoring technique dedicated to PEM fuel cell", *Industrial Electronics*, 2009. IECON '09. 35th Annual Conference of IEEE - Page(s): 2745 – 2750

Références Bibliographiques

- [BIL-2006] A. Bilodeau, K. Agbossou. Control analysis of renewable energy system with hydrogen storage for residential applications. *Journal of Power Sources* 162 (757-764). 2006.
- [BOI-2008] P. Boillat, D. Kramer, B.C. Seyfang, G. Frei, E. Lehmann, G.G. Scherer, A. Wokaun, Y. Ichikawa, Y. Tasaki, K. Shinohara. In situ observation of the water distribution across a PEMFC using high resolution neutron radiography. *Electrochemistry Communications* 10 (546-550). 2008.
- [BUA-2008] F. Buaud, D. Lelandais, B. Auvity. Evidence of a non-dimensional parameter controlling the flooding of PEMFC stack. *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2765-2773). 2008.
- [BUS-2003] S. Busquet. Etude d'un système autonome de production d'énergie couplant un champ photovoltaïque, un électrolyseur et une pile à combustible : Réalisation d'un banc d'essai et modélisation. Thèse de l'Ecole des Mines de Paris. 2003.
- [CHE-2008] D. Chen, W. Li, H. Peng. An experimental study and model validation of a membrane humidifier for PEM fuel cell humidification control. *Journal of Power Sources* 180 (461-467). 2008.
- [CHO-2010] J. Choi, H. Cha, B-M Han. A Three-Phase Interleaved DC-DC Converter With Active Clamp for Fuel Cells. *IEEE Transactions on Power Electronics*, VOL. 25, Issue 8. March 2010.
- [CLE-2006] S.J.C. Cleghorn, D.K. Mayfield, D.A. Moore, G. Rusch, T.W. Sherman, N.T. Sisofo, U. Beusher. A polymer electrolyte fuel cell life test: 3 years of continuous operation. *Journal of Power Sources* 158 (2006) 446-454.
- [CON-1999] B. E. Conway. *Electrochemical supercondensators - Scientific fundamentals and technological applications*. Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 4^{ème} édition. 1999.
- [COS-2007] V. Costan. *Convertisseurs Parallèles Entrelacés : Etude des Pertes Fer dans les Transformateurs Inter-cellules*. Thèse de l'INP-Toulouse. 2007.
- [DAR-2010] C. Darras, C. Thibault, M. Muselli, P. Poggi, S. Melscoet, J.C. Hoguet, E. Pinton, F. Gailly, C. Turpin. Load and weather profile, and time simulation impacts for the pepitePV/H₂ project. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (10138-10147). 2010.
- [DIA-1996] J. P. Diard, B. L. Gorrec et C. Montella. *Cinétique électrochimique*. Hermann, Paris, 1996.
- [FON-2004] G. Fontes, C. Turpin, R. Saisset, T. Meynard, S. Astier. Interactions between fuel cells and power converters influence of current harmonics on a fuel cell stack. *IEEE 35th Annual Power Electronics Specialists Conference PESC 04*. Volume: 6 - Page(s): 4729 – 4735. 2004.

Références Bibliographiques

- [FON-2005] G. Fontès. Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques. Thèse de l'INP-Toulouse. 2005.
- [FON-2007] G. Fontes, C. Turpin, S. Astier, T. Meynard "Interactions between Fuel Cells and power Converters : Influence of Current Harmonics on a Fuel cell Stack", Power Electronics, IEEE Transactions on – Volume: 22 , Issue: 2-2007 , Page(s): 670-678
- [FON-2010] G. Fontès, C. Turpin, S. Astier. A Large-Signal and Dynamic Circuit Model of a H₂/O₂PEM Fuel Cell: Description, Parameter Identification, and Exploitation. IEEE Transactions on Industrial Electronics, VOL. 57,NO.6. June 2010.
- [FOU1-2006] N. Fouquet. Caractérisation de l'état de fonctionnement d'une pile PEM par spectroscopie d'impédance électrochimique. Application à la surveillance en temps réel du contenu en eau de l'assemblage membrane électrode. Thèse de l'école centrale de Lille et l'université des sciences et Technologie de Lille. 2006.
- [FOU2-2006] N. Fouquet, C. Doulet, C. Nouillant, G. Dauphin-Tanguy, B. Ould-Bouamama. Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements. Journal of Power Sources 159 (905-913). 2006.
- [GEN-2011] T. Génévé. Diagnostic des piles à combustible PEMFC. Stage de fin d'études d'ingénieur de l'INP-Toulouse. 2011.
- [GER-2010] M. Gérard. "Etude des interactions pile/système en vue de l'optimisation d'un générateur pile à combustible : interactions cœur de pile/ compresseur - interactions cœur de pile/convertisseur. Thèse de l'Université de Franche Comté. 2010.
- [GRI-2005] S.A. Grigoriev, V.I. Poremsky, V.N. Fateev. Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy. International Journal of Hydrogen Energy 31 (171-175). 2006.
- [GRI-2011] S.A. Grigoriev, V.I. Poremskiy, S.V. Korobtsev, V.N. Fateev, F. Auprêtre, P. Millet. High-pressure PEM water electrolysis and corresponding safety issues. International Journal of Hydrogen Energy 36 (2721-2728). 2011.
- [HIN1-2009] M. Hinaje, D. Nguyen, S. Raël, B. Davat, C. Bonnet, F. Lapique. Impact of defective single cell on the operation of polymer electrolyte membrane fuel cell stack. International Journal of Hydrogen Energy 34 (6364-6370). 2009.
- [HIN2-2009] M. Hinaje, I. Sadli, J.P. Martin, P. Thounthong, S. Rael, B. Davat (University of Nancy – FRANCE) "Online humidification diagnosis of a PEMFC using a static DC-DC converter", International Journal of Hydrogen Energy, 34 (6), p.2718-2723, March 2009

Références Bibliographiques

- [HIN-2011] M. Hinaje, D.A. Nguyen, C. Bonnet, F. Lopicque, S. Raël, B. Davat. 2D modeling of a defective PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (10884-10890). 2011.
- [HOL-2009] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today* 139 (244-260). 2009.
- [IFT-2006] M. Usman Iftikhar, D. Riu, F. Druart, S. Rosini, Y. Bultel, N. Retière. Dynamic modeling of proton exchange membrane fuel cell using non-integer derivatives. *J. Power Sources* 160 (2006) 1170–1182.
- [INA-2006] M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umabayashi, A. Tasaka, Z. Ogumi. Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta* 51 (2006) 5746–5753.
- [ITO-2008] K. Ito, K. Ashikaga, H. Masuda, T. Oshima, Y. Kakimoto, K. Sasaki. Estimation of flooding in PEMFC gas diffusion layer by differential pressure measurement. *Journal of Power Sources* 175 (732-738). 2008.
- [JEM-2004] S. Jemei. Modélisation d'une pile à combustible de type PEM par réseaux de neurones. Thèse de doctorat de l'université de Franche Comté. 2004.
- [KAR-2009] N. Karst. Gestion de l'eau dans les micropiles à combustible. Thèse de doctorat INP Grenoble. 2009.
- [KEN-2006] Y. Kenarangui, S. Wang, B. Fahimi (University of Texas – USA) "On the impact of fuel cell system response on power electronic converter design", *Vehicule Power and Propulsion Conference, 2006. VPPC '06. IEEE* : Page(s): 1-6
- [KIM-2008] T.J. Kim, C.M. Sim, M.H. Kim. Research on water discharge characteristic of PEM fuel cells by using neutron imaging technology at the NRF, HANARO. *Applied Radiation and Isotopes* 66 (593-605). 2008.
- [KIM-2009] T. Kim, J. Kim, C.M. Sim, S.W. Lee, M. Kaviany, S.Y. Son, M.H. Kim. Experimental approaches for distribution and behavior of water in PEMFC under flow direction and differential pressure using neutron imaging technique. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 600 (325-327). 2009.
- [KNI-2004] S.D. Knights, K.M. Colbow, J. St-Pierre, D.P. Wilkinson. Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC. *Journal of Power Sources* 127 (127-134). 2004.
- [KUN-2008] S. Kundu, M. Fowler, L.C. Simon, R. Abouatallah. Reversible and irreversible degradation in fuel cells during Open Circuit Voltage durability testing. *Journal of Power Sources* 182 (2008) 254-258.
- [LAB-2006] J. Labbé. L'hydrogène électrolytique comme moyen de stockage d'électricité pour systèmes photovoltaïques isolés. Thèse de l'Ecole des Mines de Paris. 2006.

Références Bibliographiques

- [LAR-2003] J. Larminie, A. Dicks. Fuel Cell Systems Explained, 2nd Edition. Edition Wiley. ISBN: 978-0-470-84857-9. 428 pages. April 2003.
- [LEB-2009] M.E. Lebbal, S.Lecœuche. Identification and monitoring of a PEM electrolyser based on dynamical modelling. International Journal of Hydrogen Energy, Vol 34, N°14, pp. 5992-5999, July 2009.
- [LEE1-2009] Y. Lee, B. Kim, Y. Kim. An experimental study on water transport through the membrane of a PEFC operating in the dead-end mode. International Journal of Hydrogen Energy 34 (7768-7779). 2009.
- [LEE2-2009] Y. Lee, B. Kim, Y. Kim. Effects of self-humidification on the dynamic behavior of polymer electrolyte fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy 34 (1999-2007). 2009.
- [LEF-2009] C. Lefrou, P. Fabry, J.-C. Electrochimie: approche des fondamentaux. ISBN 9782759804252. Collection Grenoble Sciences. Editeur Broché - Edp Sciences. Septembre 2009.
- [LEG-2008] B. Legros, P.-X. Thivel, R. Noguiera, F. Druart, J. Deseure, Y. Bultel. Diagnostic des PEMFC. Journées thématiques SFT-CEA, 2-3 avril 2008, Grenoble.
- [LEV-1999] R. de Levie. The electrolysis of water. Journal of Electroanalytical Chemistry 476 (92-93). 1999.
- [LIU-2006] X. Liu, H. Guo, C.F. Ma. Water flooding and two-phase flow in cathode channels of proton exchange membrane fuel cells. Journal of Power Sources 156 (267-280). 2006.
- [LOP-2009] F. da Costa Lopes, E.H. Watanabe. Expérimental and theoretical development of a PEM electrolyzer model applied to energy storage systems. IEEE. 2009.
- [LUD-2006] D.J. Ludlow, C.M. Calebrese, S.H. Yu, C.S. Dannehy, D.L. Jacobson, D.S. Hussey, M. Arif, M.K. Jensen, G.A. Eisman. PEM fuel cell membrane hydration measurement by neutron imaging. Journal of Power Sources 162 (271-278). 2006.
- [MA-2006] H.P. Ma, H.M. Zhang, J. Hu, Y.H. Cai, B.L. Yi. Diagnostic tool to detect liquid water removal in the cathode channels of proton exchange membrane fuel cells. Journal of Power Sources 162 (469-473). 2006.
- [MAR-2007] Marquezini Diego Dias, Machado Ricardo Quadros, Farret Felix Alberto "Interaction between PEM Fuel Cells and Converters for AC Integration", Power Engineering and Electrical Drives, 2007.POWERENG 2007. International Conference on – Page(s): 359-21

Références Bibliographiques

- [MER-2002] J. van de Merwe. Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cell : Installation, Testing and Modelling. Mémoire de Diplôme de Recherche Universitaire (DRU)(mini-thèse de 18 mois) de l'INP-Toulouse. Juin 2002.
- [MIL-2007] P. Millet. Electrolyseurs de l'eau à membrane acide. Technique de l'ingénieur J4810. 2007.
- [MIN-2006] Kevin R. Minard, Vilatanur V. Viswanathan, Paul D. Majors, Li-Qiong Wang, Peter C. Rieke. Magnetic resonance imaging (MRI) of PEM dehydration and gas manifold flooding during continuous fuel cell operation. Journal of Power Sources 161 (856-863). 2006.
- [NAR-2008] A. Narjiss, D. Depernet, D. Candusso, F. Gustin, D. Hissel (University of Belfort – FRANCE) “Online diagnosis of PEM Fuel Cell”, Power Electronics and Motion Control Conference, 2008. EPE-PEMC 2008 - Page(s): 734 – 739
- [NEW-2008] M. Newborough. Electrolyser Technologies and Trends. H₂Net Meeting at Heriot – Watt university. Edinburgh. 2008.
- [OUS] A. Oustaloup, X. Moreau et B. Mathieu. Commande CRONE : Principe et exemple d'applications. Techniques de l'ingénieur.
- [PAL-2006] L. Palma, M. Harfman-Todorovic, P. Enjetti, Sewan Choi “Analysis of DC-DC Converter Stability in Fuel Cell Powered Portable Electronic Systems”, Power Electronics Specialists Conference, 2006. PESC'06. 37th IEEE – Page(s):1-6.
- [PAR-2008] J. Park, X. Li, D. Tran, T. Abdel-Baset, D.S. Hussey, D.L. Jacobson, M. Arif. Neutron imaging investigation of liquid water distribution in and the performance of a PEM fuel cell. International Journal of Hydrogen Energy 33 (3373-3384). 2008.
- [PET-2011] F. Petipas, A. Brisse, C. Bouallou. Development of a high temperature electrolyser model for system integration purposes. Fundamentals and Developments of Fuel Cells Conference. Grenoble. 2011.
- [PHL-2009] V. Phlippoteau. Outils et Méthodes pour le diagnostic d'un état de santé d'une pile à combustible. Thèse de l'INP-Toulouse. Juillet 2009.
- [PUR-2009] A. Purvins, O. Krievs, I. Steiks, L. Ribickis. Influence of the current ripple on the hydrogen fuel cell powered inverter system efficiency. 13th European Conference on Power Electronics and Applications EPE '09. Page(s): 1 – 7. 2009.
- [RAB-2008] S. Rabih. Contribution à la modélisation de systèmes réversibles de type électrolyseur et pile à hydrogène en vue de leur couplage aux générateurs photovoltaïques. Thèse de l'INP-Toulouse. 2008.

Références Bibliographiques

- [RAL-2011] O. Rallières, C. Turpin, Y. Hammadi, V. Phlippoteau, C. Bidault, S. Astier. Impedance modeling of a proton exchange membrane (PEM) electrolyzer by an original multispectral analysis to understand the quasi steady state behavior. Conférence Fundamentals and Developments of Fuel Cells FDFC 2011. Grenoble, France. Janvier 2011.
- [RAM-2010] C.A. Ramos-Paja, R. Giral, L. Martinez-Salamero, J. Romano, A. Romero, G. Spagnuolo. A PEM Fuel-Cell Model Featuring Oxygen-Excess-Ratio Estimation and Power-Electronics Interaction. IEEE Transactions on Industrial Electronics, Volume: 57, Issue: 6 - Page(s): 1914 – 1924. 2010.
- [RAM-2011] C.A. Ramos-Paja, E. Arango, R. Giral, A.J. Saavedra-Montes, C. Carrejo. DC/DC pre-regulator for input current ripple reduction and efficiency improvement. Electric Power System Research 81, 2048-2055. 2011.
- [RAPCNRS-2009] D. Hissel, C. Turpin. Influence des harmoniques de courant générés par le CONVERTISSEUR statique de sortie de Pile A Combustible PEM sur sa durée de vie. Rapport final du projet exploratoire CNRS CONPAC. 2009.
- [RAPCNRS-2011] J. Mulot, O. Rallières, D. Hissel, C. Turpin. CO-CONception d'un cœur de Pile A Combustible PEM associé à son convertisseur statique. Rapport final du projet exploratoire CNRS CO-CONPAC. 2011.
- [RAS-2001] E. Rasten. Electrocatalysis in water electrolysis with solid polymer electrolyte. PhD Norwegian. 2001.
- [ROU-2009] J. O'Rourke, M. Ramani, M. Arcak. In situ detection of anode flooding of a PEM fuel cell. International Journal of Hydrogen Energy 34 (6765-6770). 2009.
- [RUB-2009] M.A. Rubio, A. Urquia, S. Dormido. Diagnosis of performance degradation phenomena in PEM fuel cells. International journal of Hydrogen Energy 35 (2586-2590). 2010.
- [SAI-2004] R. Saïssset. Contribution à l'étude systémique de dispositifs énergétiques à composants électrochimiques. Formalisme Bond Graph appliqué aux piles à combustible, accumulateurs Lithium-Ion, Véhicule Solaire. Thèse de l'INP-Toulouse. Mai 2004.
- [SAI-2007] S. Sailler, M. U. Iftikhar, F. Druart, D. Riu, Y. Bultel, N. Retière. Modélisation fractionnaire des piles à combustible de type PEMFC. Article de conférence, 18ème congrès Français de Mécanique, 2007.
- [SAN-2006] M.G. Santarelli, M.F. Torchio and P. Cochis. Parameters estimation of a PEM fuel cell polarization curve and analysis of their behaviour with temperature. J. Power Sources 159 (2006), p. 824.
- [SAT-2003] R. Satija, D.L. Jacobson, M. Arif, S.A. Werner. In situ neutron imaging technique for evaluation of water management systems in operating PEM fuel cells. Journal of Power Sources 129 (238-245). 2004.

Références Bibliographiques

- [SCH1-2005] L. Schindele, M. Braun, H. Spath “The influence of Power Electronic Dynamics on PEM Fuel Cell-System”, Power Electronics and Applications, 2005 European Conference
- [SCH2-2005] L. Schindele, H. Spath, J. Scholta (University of Karlsruhe – GERMANY) “PEM-FC control using power-electronic quantities”, Twenty-first worldwide international battery, hybrid and fuel cell electric vehicle symposium and exhibition EVS’05. Monaco; April 2005
- [SHE-2011] M. Shen, N. Bennett, Y. Ding, K. Scott. A concise model for evaluating water electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy 36 (14335-14341). 2011.
- [SIE-2010] N.S. Siefert, S. Litster. Voltage loss and fluctuation in proton exchange membrane fuel cells: The role of cathode channel plurality and air stoichiometric ratio. Journal of Power Sources 196 (1948-1954). 2011.
- [SMO-2010] T. Smolinka, S. Rau, C; Hebling. Polymer Electrolyte Membrane (PEM) Water Electrolysis. Hydrogen and Fuel cells: Fundamentals, Technologies and applications. Page 273. 2010.
- [SOL-2009] B. Soldi, I. Gökalp, A. Zeroual, A. Aymard. Modélisation d’une électrolyse d’eau à membrane polymère pour la production d’hydrogène. Revue des énergies renouvelables Vol 12 N°2 (201-214). 2009.
- [SU-2006] A. SU, F.B. Weng, C.Y. Hsu, Y.M. Chen. Studies on flooding in PEM fuel cell cathode channels. International Journal of Hydrogen Energy 31 (1031-1039). 2006.
- [THA-2000] T. Thampan, S. Malhotra, H. Tang, R. Datta. Modeling of Conductive Transport in Proton-Exchange Membranes for Fuel Cells. J. Electrochem. Soc., 147 (9) 3242-3250 (2000).
- [THO-2008] P. Thounthong, P. Sethakul, S. Rael, B. Davat. Modeling and control of a fuel cell current control loop of a 4-phase interleaved step-up converter for DC distributed system. 39th Annual Conference of IEEE PESC 08, Island of Rhodes (Grèce).
- [TRA- 1999] S. Trasatti. Water electrolysis : who first ?. Journal of Electroanalytical Chemistry 476 (90-91). 1999.
- [TSU-2005] S. Tsushima, K. Teranishi, K. Nishida, S. Hirai. Water content distribution in a polymer electrolyte membrane for advanced fuel cell system with liquid water supply. Magnetic Resonance Imaging 23 (255-258). 2005.
- [TSU-2011] S. Tsushima, S. Hirai. In situ diagnostics for water transport in proton exchange membrane fuel cells. Progress in Energy and Combustion Science 37 (204-220). 2011.

Références Bibliographiques

- [TUB-2003] K. Tüber, D. Pócza, C. Hebling. Visualization of water buildup in the cathode of a transparent PEM fuel cell. *Journal of Power Sources* 124 (403-414). 2003.
- [TUR-2008] C. Turpin. Piles à combustible et composants électrochimiques de stockage : caractérisation, modélisation et mise en œuvre dans des systèmes énergétiques. HDR INP-Toulouse. Janvier 2008.
- [WAH-2008] B. Wahdame, L. Girardot, D. Hissel, F. Harel, X. Francois, D. Candusso, M.C. Pera, L. Dumercy “Impact of power converter current ripple on the durability of a fuel cell stack”, *Industrial Electronics*, 2008. ISIE 2008. IEEE International symposium on – Page(s): 1495-1500
- [WAN-2006] S. Wang, Y. Kenarangui, B. Fahimi. Impact of Boost Converter Switching Frequency on Optimal Operation of Fuel Cell Systems. IEEE 2006.
- [WAN-2007] Q. Wang, M. Eikerling, D. Song, Z.-S. Liu. Modeling of Ultrathin Two-Phase Catalyst Layers in PEMFCs. *J. Electrochem. Soc.*, 154 (6) F95-F101 (2007).
- [WAS-2010] S. Wasterlain. Approche expérimentales et analyse probabiliste pour le diagnostic de pile à combustible de type PEM. Thèse de l’université de Franche-Comté. 2010.
- [WEBBRO] <http://www.bronkhorst.fr>
- [WEBGORE] http://www.gore.com/en_xx/products/electronic/fuelcells/primea_57_mea_datasheet.html
- [WEBHAL] <http://www.althytude.info/>
- [WEBHEL] <http://www.helion-hydrogen.com/>
- [WEBHYD] <http://www.hydrogen.energy.gov/>
- [WEBPRA] <http://www.pragma-industries.com>
- [WEBWIK] http://en.wikipedia.org/wiki/Solid_oxide_electrolyser_cell
- [WEN-2006] F.B. Weng, A. Su, C.Y. Hsu, C.Y. Lee. Study of water-flooding behaviour in cathode channel of a transparent proton-exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* 157 (674-680). 2006.
- [WU-2008] J. Wu, X. Zi Yuan, H. Wang, M. Blanco, J.J. Martin, J. Zhang. Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part II Physical/chemical methods.
- [YOU-2008] N. Yousfi-Steiner, P. Moçoteguy, D. Candusso, D. Hissel, A. Hernandez, A. Aslanides. A review on PEM voltage degradation associated with water management: Impacts, influent factors and characterization. *Journal of Power Sources* 183 (2008) 260-274.

Références Bibliographiques

- [YOU-2011] N. Yousfi Steiner, D. Hissel, Ph. Moçotéguy, D. Candusso. Diagnosis of polymer electrolyte fuel cells failure modes (flooding& drying out) by neural networks modeling. *International Journal of HydrogenEnergy* 36 (3067-3075). 2011.
- [ZEI-2011] M. Zeidan. Etude expérimentale et modélisation d'une micropile à combustible à respiration. Thèse de doctorat INP Toulouse. Janvier 2011.
- [ZEL-2010] A. Zeller, O. Rallières, J.Régnier, C.Turpin. Diagnosis of a hydrogen/air fuel cell by a statistical model-based method. *IEEE VPPC 2010 Vehicle Power and Propulsion Conference*. September 1-3, 2010 — Lille, France. 2010.
- [ZHA-2006] J. Zhang, D. Kramer, R. Shimoï, Y. Ono, E. Lehmann, A. Wokaun, K. Shinohara and G. Scherer. In situ diagnostic of two-phase flow phenomena in polymer electrolyte fuel cells by neutron imaging, Part B. Material variations. *Electrochim.Acta* 51 (2715-2727). 2006.