

Intérêt des PE
pour la
modélisation
physique

Chapitre VI

Intérêt des PE pour la modélisation physique

VI.1 INTRODUCTION

Ce chapitre constitue une ouverture vers des travaux de recherche futurs qui pourraient être menés en utilisant la méthodologie des plans d'expérience (MPE) dans le domaine des PàC et en particulier dans l'optique du développement de modèles de connaissance. Nous pensons en effet que la MPE peut être très utile pour définir et organiser les essais destinés à obtenir des données permettant le calage et la validation de modèles physiques. La technique des PE doit aussi offrir une aide tout à fait pertinente afin de juger du niveau utile de complexité à adopter lors de l'élaboration ou lors du choix d'un modèle physique de pile ou de système pile, en vue d'une application donnée.

Dans ce chapitre, nous montrons à travers trois exemples différents, comment la MPE peut être mise en œuvre pour caractériser des zones physiques particulières de la PàC, à savoir : les plaques bipolaires distribuant les gaz et les pertes de charges associées au passage des réactifs en leur sein, puis la membrane polymère et sa résistivité qui varie en fonction des conditions d'humidification. En dernier lieu, nous nous intéressons à nouveau à l'aspect vieillissement des PàC.

VI.2 ANALYSE DES PERTES DE CHARGES DANS DES PLAQUES BIPOLAIRES DISTRIBUANT LES GAZ

VI.2.1 INTRODUCTION

Dans le but de modéliser un générateur PàC, ses différents éléments et actionneurs assurant le passage et le conditionnement des gaz, le L2ES et l'INRETS ont développé une modélisation dynamique de type monophasique (chaque réactif est pris sous la seule forme d'un mélange gazeux ; la présence d'eau liquide n'est pas prise en compte), basée sur une analogie électricité – fluide [Chn05a] [Chn05b] [Chn04]. Chaque organe ou canalisation est représenté par un circuit RC (Résistance Capacité) qui permet de décrire d'une part les pertes de charges liées aux fluides, d'autre part le volume occupé par le mélange gazeux. Ce type de représentation macroscopique permet en génie électrique d'appréhender et de représenter de manière relativement aisée des mécanismes simples issus de la mécanique des fluides. Cette approche permet également de résoudre les problèmes de causalité rencontrés dans la phase de la modélisation multi-physique, correspondant au choix des variables d'entrée et de sortie pour les sous-modèles.

Les lignes air et hydrogène de deux bancs d'essais (1kW et 10kW) disponibles sur la plateforme de Belfort ont ainsi été modélisées dans l'environnement Matlab-Simulink. Le calage et la validation des modèles ont été effectués à partir d'essais réalisés en statique et sur des profils de mission temps - courant. Des stratégies de pilotage des fluides ont ensuite été élaborées, implantées et testées en simulation [Chn04].

Lors du mouvement d'un fluide dans une installation, la variation de la pression due à une restriction ou à un organe (canalisation, débitmètre, vanne, détendeur...) conduit à une perte de charge. Une expression possible des pertes de charge est donnée ci-dessous :

$$\Delta P = R_f \cdot Q^2 \quad (\text{VI- 1})$$

avec :

- ΔP : la perte de charge en [bar]
- Q : le débit massique du fluide en [Nm³/h] ou [Nl/min]
- R_f : la résistance fluide (ou « hydraulique »)

Le principe de la modélisation retenue repose essentiellement sur l'analogie suivante :

ΔV : Différence de potentiel	Par analogie →	ΔP : Perte de charge
I : Courant électrique	Par analogie →	Q : Débit fluide
R_e : Résistance électrique	Par analogie →	R_f : Résistance fluide

Ainsi, dans le cas d'une conduite représentée par un organe de volume V et une résistance fluide R_f , les frottements liés aux pertes de charges sont pris en compte par le biais d'une résistance électrique tandis que le volume de gaz est représenté par une capacité. Les canaux d'une plaque distributrice (anode ou cathode) peuvent également être représentés d'une manière analogue.

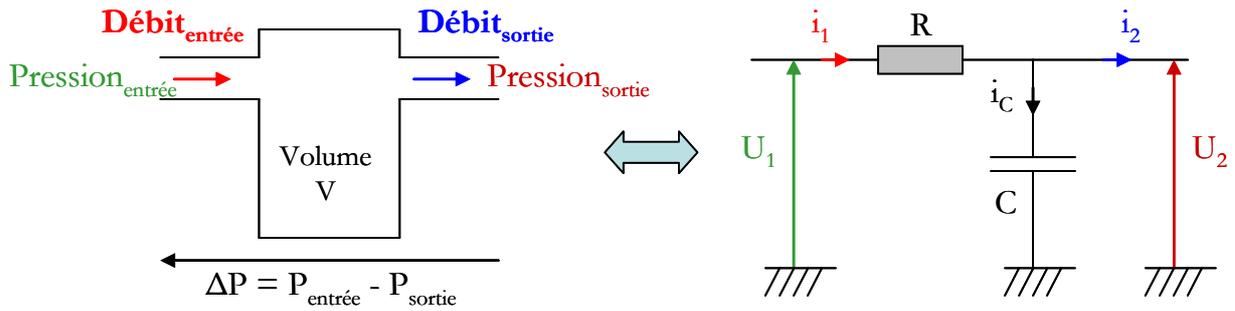


Figure VI- 1 : Représentation d'une conduite de volume V et de résistance R_f

Nous avons souhaité savoir dans quelle mesure l'approche monophasique s'avérerait satisfaisante en considérant le cas particulier de la détermination des pertes de charge côté cathode et anode d'un stack ne débitant aucun courant. Un plan d'expériences a donc été défini, à partir de différents facteurs : température de pile, température de rosée de l'air et hygrométrie relative en entrée de stack. Cette étude doit permettre de montrer comment réaliser le calage des modèles élémentaires fluidiques utilisés pour représenter les pertes de charge occasionnées par les plaques distributrices de gaz réactifs.

VI.2.2 ETUDE PAR LA MPE

L'étude a été réalisée sur une pile de puissance nominale 500W, acquise auprès du constructeur allemand ZSW. Ce type de pile a déjà été utilisé lors des travaux décrits dans le chapitre III. Les plaques bipolaires sont en graphite usiné. Le stack est alimenté en hydrogène sec et en air humidifié ; il fonctionne à pression atmosphérique, avec une surpression autorisée jusqu'à 500mbars. Des informations supplémentaires sur le dispositif de test peuvent être trouvées dans le chapitre III. Le contrôle de la température de rosée est assuré au moyen d'un humidificateur à bulles couplé à un échangeur air/ eau froide [Mor03] [Har03rapport INRETS]. Le contrôle de l'humidité relative en amont du stack est effectué grâce à un réchauffeur.

L'objectif du PE est donc de parvenir à mieux cerner les influences de la température de pile, de la température de rosée de l'air, de l'hygrométrie relative en entrée de stack et du débit d'air sur les pertes de charges amont - aval du stack, à l'anode et à la cathode.

VI.2.3 ETUDE DES PERTES DE CHARGES DANS LE COMPARTIMENT CATHODIQUE

Les facteurs du plan étudié sont : la température de pile (T_p), la température de rosée (T_r), l'hygrométrie relative en entrée du stack (H_r) et le débit d'air (D_{air}). Notons que les températures de rosée ont été fixées ici à des valeurs toujours inférieures aux niveaux des températures de pile de manière à ne pas provoquer « volontairement » des noyages dans les cellules.

La durée moyenne observée sur chacun des points de fonctionnement est de l'ordre de 7 minutes.

Tableau VI- 1 : Niveaux retenus pour les facteurs

Facteurs	Niveaux						
	1	2	3	4			12
Hygrométrie [%]	35	50	75	100			
Température de rosée [°C]	28	35					
Température de pile [°C]	35	48					
Débit d'air [Nl\min]	0	5	10	15			55

De manière à quantifier l'importance de chaque facteur, le modèle sous-jacent à la variation des pertes de charges dans le compartiment cathodique est un modèle additif avec couplage (VI-2).

$$\begin{aligned} \hat{\Delta P}_{\text{air}}(\text{mbar}) = & 104.272 + 0.401 \cdot \text{Hr} + 0.967 \cdot \text{Tr} - 0.170 \cdot \text{Tp} + 111.675 \cdot \text{Dair} \\ & - 1.033 \cdot \text{Hr} \cdot \text{Tr} + 0.295 \cdot \text{Hr} \cdot \text{Tp} + 0.255 \cdot \text{Hr} \cdot \text{Dair} + 0.814 \cdot \text{Tr} \cdot \text{Tp} \\ & + 1.205 \cdot \text{Tr} \cdot \text{Dair} - 0.879 \cdot \text{Tp} \cdot \text{Dair} \end{aligned} \quad (\text{VI-2})$$

La fonction *rstool* de Matlab™, déjà utilisée dans le cadre des études décrites au chapitre V, permet de déterminer les coefficients du modèle polynomial par le biais d'une régression. Elle offre aussi une interface graphique qui rend possible l'exploration de l'hyper-surface résultant du polynôme (VI. 2). La fonction *rstool* fait apparaître ici quatre graphes différents avec pour abscisses, les facteurs considérés et en ordonnée, la réponse étudiée soit les pertes de charges. Les niveaux sont exprimés en valeurs codées. Ainsi, pour le débit d'air, des abscisses de -1 et +1 correspondent respectivement à des valeurs de 0 et 55Nl/min. Les niveaux peuvent être changés au moyen des curseurs (intersection des segments verticaux et horizontaux en pointillés) et la mise à jour des valeurs prédites peut être observée. Les représentations graphiques font aussi apparaître les intervalles de prédiction avec 95% de confiance (courbes en pointillés).

Nous pouvons constater que la variation du débit d'air a un effet très important sur les pertes de charge. En comparaison, les autres facteurs n'ont que peu d'impact sur la réponse.

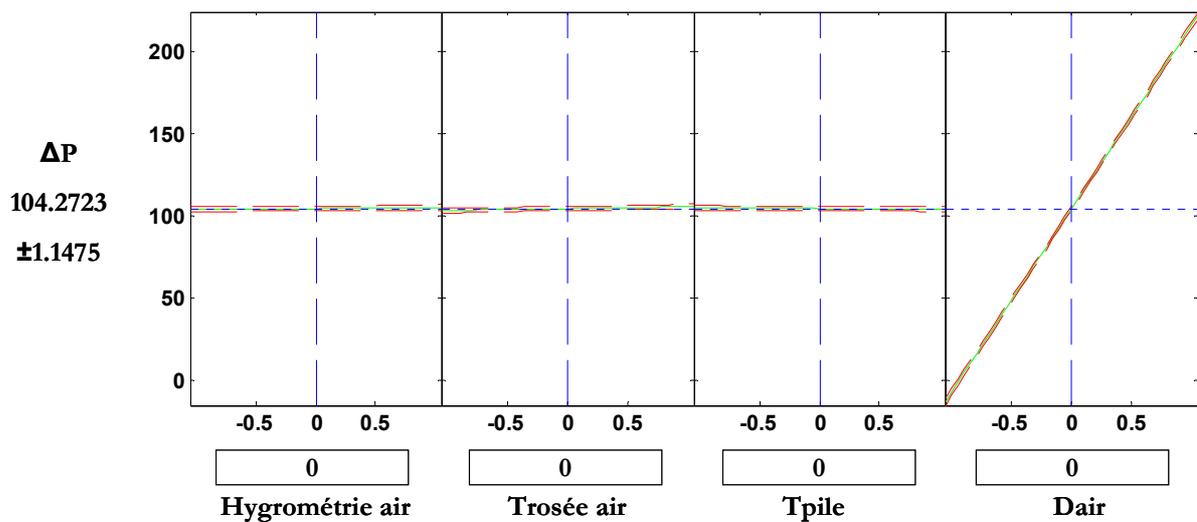


Figure VI- 2 : Exploration de la relation existante entre les pertes de charges côté air et les quatre facteurs considérés

L'analyse statistique de l'équation du modèle empirique aboutit à la construction du tableau d'analyse de la variance et à la détermination de la qualité descriptive du modèle.

Tableau VI- 2 : Tableau d'ANOVA du modèle postulé

Source de variation	d.d.l.	S.C.E	CTR %	CM	F _{exp}	Probabilité
Hr	3	42.7	0.0045	14.25	8.74	0
Trosée	1	210	0.0222	210.04	12889	0
Tpile	1	7.1	7.49·10 ⁻⁴	7.11	4.37	0.0389
Dair	11	946363.1	99.8990	86033.01	52794.99	0
Hr × Tr	3	146.4	0.0155	48.8	29.95	0
Hr × Tp	3	9.7	0.0010	3.24	1.99	0.1194
Hr × Dair	33	27.8	0.0029	0.84	0.52	0.9842
Tr × Tp	1	127.2	0.0134	127.2	78.06	0
Tr × Dair	11	123	0.0130	11.18	6.86	0
Tp × Dair	11	78.9	0.0083	7.18	4.4	0
Erreur	113	184.1	0.0194	1.63		
Total	191	947320.2				

L'analyse de la variance qui, nous le rappelons, consiste à expliquer la variation totale de la réponse, permet de confirmer le rôle très prépondérant du débit d'air sur les pertes de charges avec une contribution de 99.89%. L'ANOVA permet en outre de calculer le coefficient de détermination R² du modèle à partir de la relation suivante :

$$R^2 = 1 - \frac{SCE}{SCT} = 0.9992 \quad (VI- 3)$$

La qualité descriptive du modèle est excellente ce qui revient à dire que le modèle postulé traduit très bien les variations de la réponse en fonction des facteurs. L'analyse statistique des coefficients du modèle avec la loi de *Student* peut constituer une autre étape du travail mené.

Tableau VI- 3: Tableau d'analyse des coefficients du modèle

		Coefficient	Erreur-type	t _{obs}	Probabilité
β_0	I	104.2723	0.3284	317.5078	0.0000
β_1	Hr	0.4011	0.4291	0.9347	0.3512
β_2	Trosée	0.9665	0.3284	2.9429	0.0037
β_3	Tpile	-0.1698	0.3284	-0.5171	0.6057
β_4	Dair	111.6747	0.5232	213.4298	0.0000
β_{12}	Hr × Tr	-1.0330	0.4291	-2.4074	0.0171
β_{13}	Hr × Tp	0.2946	0.4291	0.6867	0.4932
β_{14}	Hr × Dair	0.2549	0.6836	0.3729	0.7097
β_{23}	Tr × Tp	0.8139	0.3267	2.4911	0.0136
β_{24}	Tr × Dair	1.2054	0.5206	2.3154	0.0217
β_{34}	Tp × Dair	-0.8786	0.5206	-1.6877	0.0932

Le niveau limite relatif à la significativité des facteurs et des interactions est fixé ici à 5%. Il convient par conséquent de ne conserver que les monômes du modèle relatifs aux facteurs température de rosée, débit d'air et aux interactions hygrométrie × température de rosée, température de rosée × température de pile et température de rosée × débit d'air.

$$\hat{\Delta P}_{\text{air}}(\text{mbar}) = 104.272 + 0.966 \cdot Tr + 111.675 \cdot D_{\text{air}} - 1.033 \cdot Hr \cdot Tr + 0.814 \cdot Tr \cdot Tp + 1.205 \cdot Tr \cdot D_{\text{air}} \quad (\text{VI- 4})$$

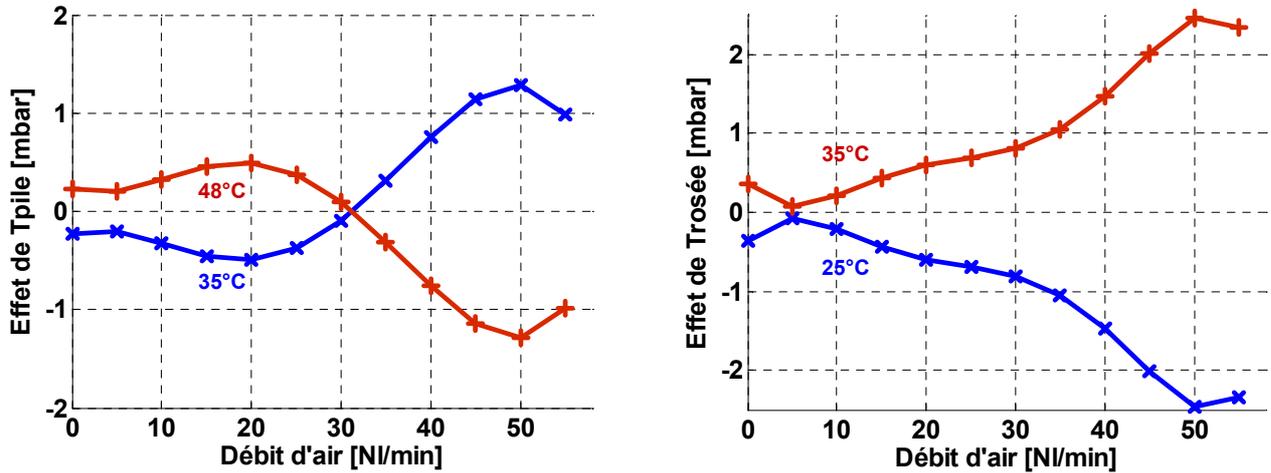
Nous pouvons noter à nouveau dans l'équation VI- 4 le rôle absolument majeur du débit d'air dans l'obtention des pertes de charges. Suite à cette observation, le débit d'air peut donc être considéré comme un facteur bien particulier, et une autre étude peut donc être proposée afin d'éclaircir le rôle des autres facteurs, température pile (Tp), température de rosée (Tr) et hygrométrie relative de l'air (Hr) sur la variation des pertes de charges. Dans cette étude, la réponse est alors estimée de manière discrète en fonction du débit (Tableau VI- 4).

Tableau VI- 4 : Niveaux retenus pour les facteurs dans le nouveau PE

Facteurs	Niveaux			
	1	2	3	4
Température de pile [°C]	35	48		
Température de rosée [°C]	28	35		
Hygrométrie [%]	35	50	75	100

VI.2.3.1 Analyse graphique

A partir des essais disponibles, un plan factoriel complet a été construit. Il a permis d'étudier les impacts des trois facteurs sur les pertes de charges. Les effets moyens des facteurs ont été calculés pour différentes valeurs du débit d'air, variant entre 0 et 55 Nl/min, et sont présentés dans la Figure VI- 3.



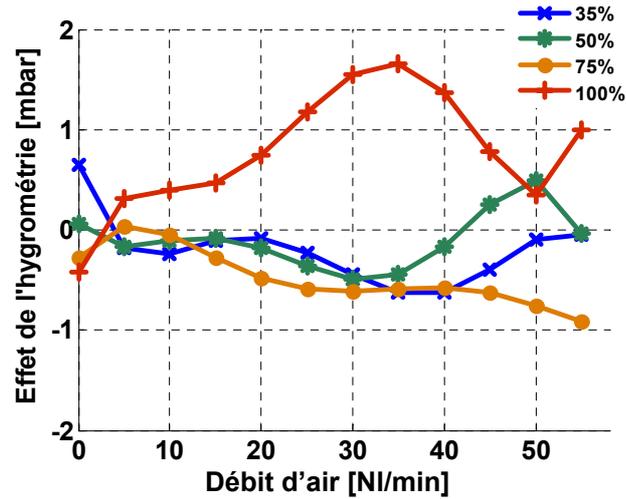


Figure VI- 3 : Représentation graphique des effets moyens des facteurs

L'étude a essentiellement montré que les trois facteurs n'avaient pas d'impacts importants sur les pertes de charges dans la pile à courant nul. Les valeurs des effets sont effectivement inférieures à 3 mbars. Dans ces conditions, les interprétations physiques des effets sont particulièrement difficiles à réaliser. C'est probablement l'effet de la température de rosée qui est le plus aisément explicable : l'augmentation de la température de rosée va dans le sens de la formation d'eau liquide dans le stack et par conséquent, elle doit mener à des pertes de charge plus élevées. En ce qui concerne l'effet de la température de pile, il apparaît qu'à partir de 30NI/min environ, une augmentation de la température du stack conduit à une très légère baisse des pertes de charges. On peut alors penser que dans ce cas, les canaux sont en voie d'assèchement et qu'ils sont a priori moins assujettis à la présence de gouttelettes d'eau liquide. L'effet de l'hygrométrie relative de l'air en amont du stack est très difficile à comprendre. A ce stade, nous sentons bien qu'une analyse mathématique et statistique est nécessaire pour juger de la signification des résultats affichés.

VI.2.3.2 Analyse mathématique

Le modèle qui représente les pertes de charges pour un débit donné en fonction des trois facteurs s'écrit sous forme matricielle de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
 \hat{\Delta P}_{air(mbar)} = & M + \begin{bmatrix} E_{Tp(-)} & E_{YTp(+)} \end{bmatrix} [Tp] + \begin{bmatrix} E_{Tr(-)} & E_{Tr(+)} \end{bmatrix} [Tr] \\
 & + \begin{bmatrix} E_{Hr(1)} & E_{Hr(2)} & E_{Hr(3)} & E_{Hr(4)} \end{bmatrix} [Hr] + [Tp]^t \begin{bmatrix} I_{Tp(-)Tr(-)} & I_{Tp(-)Tr(+)} \\ I_{Tp(+)Tr(-)} & I_{Tp(+)Tr(+)} \end{bmatrix} [Tr] \\
 & + [Tp]^t \begin{bmatrix} I_{Tp(-)Hr(1)} & I_{Tp(-)Hr(2)} & I_{Tp(-)Hr(3)} & I_{Tp(-)Hr(4)} \\ I_{Tp(+)Hr(1)} & I_{Tp(+)Hr(2)} & I_{Tp(+)Hr(3)} & I_{Tp(+)Hr(4)} \end{bmatrix} [Hr] \\
 & + [Tr]^t \begin{bmatrix} I_{Tr(-)Hr(1)} & I_{Tr(-)Hr(2)} & I_{Tr(-)Hr(3)} & I_{Tr(-)Hr(4)} \\ I_{Tr(+)Hr(1)} & I_{Tr(+)Hr(2)} & I_{Tr(+)Hr(3)} & I_{Tr(+)Hr(4)} \end{bmatrix} [Hr]
 \end{aligned} \tag{VI- 5}$$

Par exemple, pour un débit d'air de 55NI/min, le modèle est le suivant :

$$\begin{aligned}
 \hat{\Delta P}_{\text{air(mbar)}} = & 222.418 + [0.986 \quad -0.986][T_p] + [-2.345 \quad 2.345][T_r] \\
 & + [-0.051 \quad -0.037 \quad -0.911 \quad 0.999][H_r] + [T_p]^t \begin{bmatrix} 0.964 & -0.964 \\ -0.964 & 0.964 \end{bmatrix} [T_r] \\
 & + [T_p]^t \begin{bmatrix} 0.271 & 0.322 & -0.794 & 0.201 \\ -0.271 & -0.322 & 0.794 & -0.201 \end{bmatrix} [H_r] \\
 & + [T_r]^t \begin{bmatrix} -0.376 & -1.232 & -0.593 & 2.201 \\ 0.376 & 1.232 & 0.593 & -2.201 \end{bmatrix} [H_r]
 \end{aligned} \tag{VI- 6}$$

Soit :

$$\begin{aligned}
 \hat{\Delta P}_{\text{air(mbar)}} = & 221.170 + 2.341 \cdot H_r + 3.090 \cdot T_r + -8.424 \cdot T_p \\
 & - 1.675 \cdot H_r \cdot T_r + 0.266 \cdot H_r \cdot T_p + 3.858 \cdot T_r \cdot T_p
 \end{aligned} \tag{VI- 7}$$

VI.2.3.3 Analyse statistique

Des analyses de variance ont ensuite été réalisées pour différentes valeurs de débit. Seules les interactions entre facteurs du premier degré ont été prises en compte. Les résultats d'une ANOVA effectuée pour un débit de 55Nl\min sont donnés dans le Tableau VI- 5.

Tableau VI- 5 : Analyse de la variance pour un débit de 55Nl\min

Source de variation	d.d.l.	S.C.E	CTR %	Carrés Moyens	F _{exp}	Probabilité
T _p ile	1	15.554	8.1700	15.5538	1.38	0.3246
T _r osée	1	87.995	46.2216	87.9949	7.82	0.0681
H _r	3	7.342	3.8565	2.4473	0.22	0.879
T _p × T _r	1	14.885	7.8185	14.8846	1.32	0.3335
T _p × H _r	3	3.395	1.7832	1.1316	0.1	0.9544
T _r × H _r	3	27.441	14.4141	9.147	0.81	0.5657
Erreur	3	33.765	17.7361	11.2551		
Total	15	190.376				

L'ANOVA évalue la probabilité que les variances des termes à évaluer soient significativement différentes de la variance résiduelle. Les résultats permettent donc de déterminer les facteurs et les interactions dont les probabilités sont inférieures à un niveau fixé arbitrairement ($\alpha=5\%$ par exemple). L'ANOVA du Tableau VI- 5 montre en particulier que pour un débit d'air de 55Nl\min, les influences des trois facteurs et de leurs interactions sur les pertes de charges sont faibles et non significatives pour $\alpha=5\%$. Notons cependant que le facteur température de rosée possède de loin le plus haut degré de significativité (probabilité de 0.068).

Les résultats relatifs aux probabilités des facteurs et des interactions sont maintenant calculés et affichés pour différentes valeurs de débit d'air (Figure VI- 4).

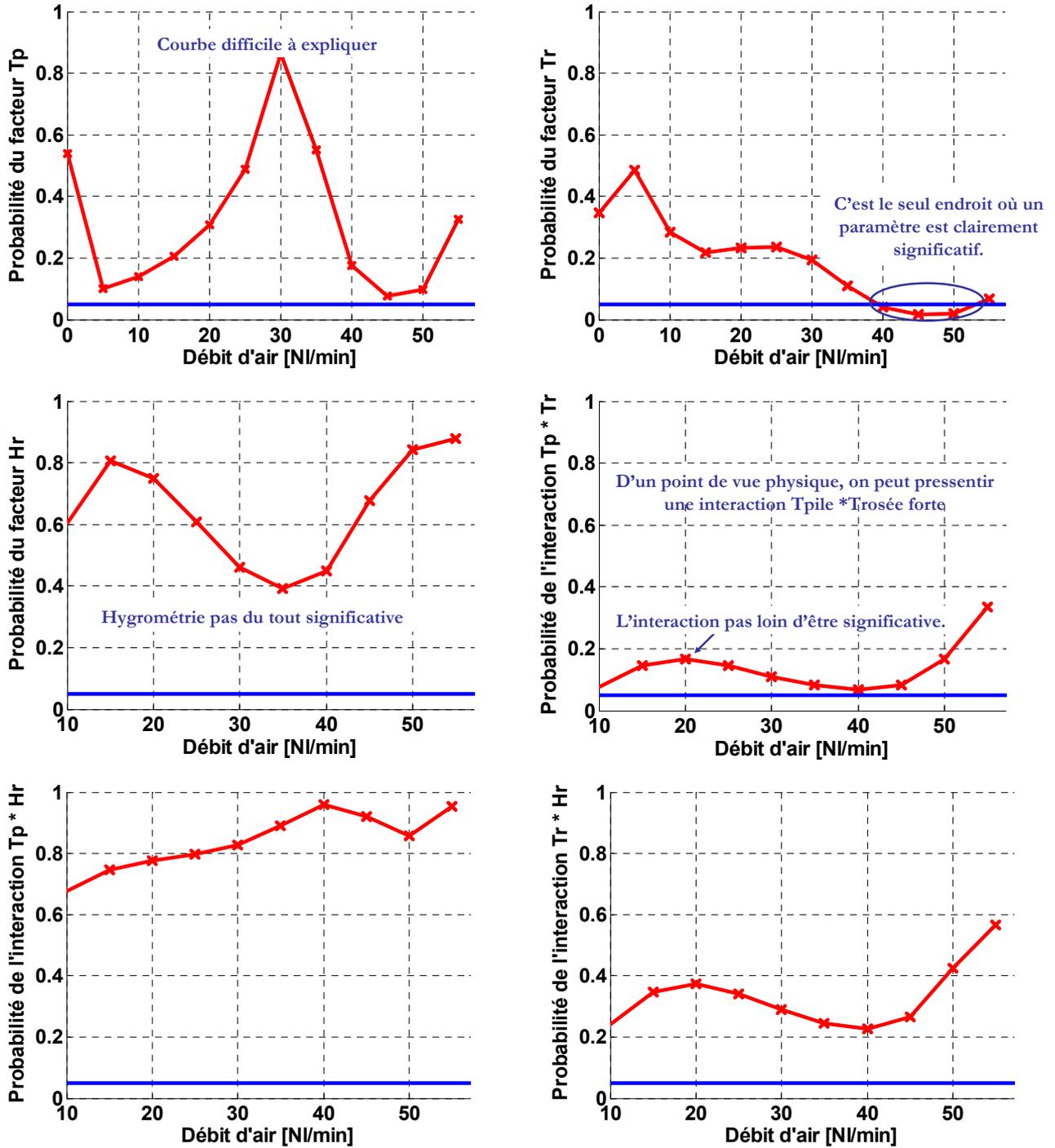


Figure VI- 4 : Probabilités relatives aux facteurs et aux interactions du modèle postulé

L'analyse statistique confirme les résultats de l'analyse graphique des effets moyens (Figure VI- 3). Sur la plage de débits considérée, les trois facteurs température de pile, température de rosée et humidité relative de l'air n'ont pas, ou n'ont que rarement des influences significatives sur les pertes de charges dans le compartiment cathodique de la pile. Par conséquent, dans une première approche orientée génie électrique et dans le domaine expérimental exploré, la résistance fluide du modèle physique monophasique proposé dans la section V.2.1 pourrait être exprimée pour faire simple en fonction du seul débit d'air.

VI.2.4 ETUDE DES PERTES DE CHARGES DANS LE COMPARTIMENT ANODIQUE

Une étude similaire à la précédente a été faite pour le cas des pertes de charge côté anode. Les facteurs du nouveau plan sont : la température de pile (Tp), la température de rosée (Tr) et l'hygrométrie relative de l'air en amont de l'entrée du stack (Hr), et le débit d'hydrogène sec (DH₂).

Tableau VI- 6 : Niveaux retenus pour les facteurs

Facteurs	Niveaux						
	1	2	3	4			13
Hygrométrie [%]	35	50	75	100			
Température de rosée [°C]	28	35					
Température de pile [°C]	35	48					
Débit d'hydrogène [Nl\min]	0	1	2	3			12

Pour répondre à notre objectif qui est de quantifier l'importance de chaque facteur étudié, un modèle additif avec couplage a été retenu pour le modèle sous-jacent à la variation des pertes de charges dans le compartiment anodique (VI- 9).

$$\begin{aligned} \hat{\Delta P}_{H_2(mbar)} = & 21.164 + 0.005 \cdot Hr - 0.051 \cdot Tr + 0.578 \cdot Tp + 12.634 \cdot DH_2 \\ & - 0.229 \cdot Hr \cdot Tr + 0.058 \cdot Hr \cdot Tp + 0.057 \cdot Hr \cdot DH_2 + 0.325 \cdot Tr \cdot Tp \\ & + 0.038 \cdot Tr \cdot DH_2 + 0.487 \cdot Tp \cdot DH_2 \end{aligned} \quad (VI- 8)$$

La fonction *rstool* de Matlab™ et son interface graphique sont à nouveau utilisées d'une part pour déterminer les coefficients du modèle polynomial et d'autre part pour explorer l'hyper-surface issue du polynôme (VI. 8). Quatre graphes différents sont affichés avec en abscisses les facteurs considérés et en ordonnée la réponse étudiée, c'est à dire les pertes de charges de la pile côté anode. Les niveaux sont toujours exprimés en valeurs codées. Ainsi, pour le débit d'hydrogène, des abscisses égales à -1 et +1 correspondent respectivement à des valeurs de 0 et 12Nl/min. Les résultats obtenus montrent que le débit d'hydrogène a un très grand effet sur les pertes de charge. Le facteur température de pile a une incidence faible sur la réponse. La température de rosée côté air et l'hygrométrie relative de l'air n'ont pas d'influences sur le niveau des pertes de charge. Ce dernier résultat n'est pas surprenant : seul l'air est humidifié en amont du stack et la production d'eau par la pile a lieu à la cathode, le transfert d'eau du compartiment cathodique vers l'anode n'est manifestement pas conséquent au point d'engendrer des pertes de charge dans les canaux hydrogène.

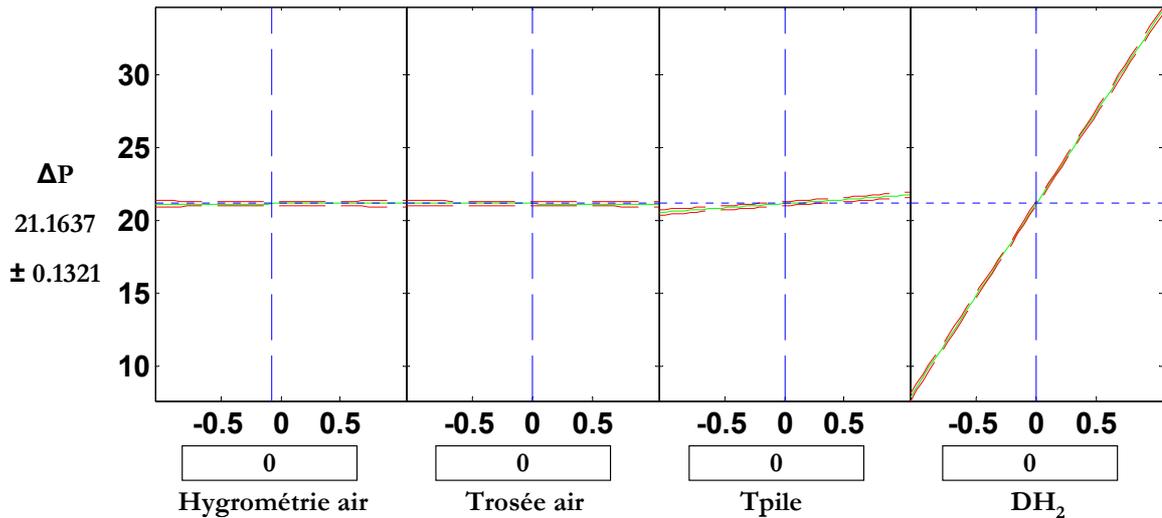


Figure VI- 5: Visualisation de la relation existante entre les pertes de charges côté air et les quatre facteurs

L'analyse statistique de l'équation du modèle empirique aboutit à la construction du tableau d'analyse de la variance et à la détermination de la qualité descriptive du modèle.

Tableau VI- 7 : Analyse de la variance du modèle ajusté

Source de variation	ddl	SCE	CTR %	Carrés Moyens	F _{exp}	Probabilité
Hr	3	1.1	0.0084	0.38	3.18	0.0263
Trosée	1	0.2	0.0015	0.23	1.95	0.1652
Tpile	1	68.5	0.5247	68.53	573.93	0
DH ₂	12	12917.2	98.9483	1076.44	9015.43	0
Hr × Tr	3	9.2	0.0705	3.07	25.69	0
Hr × Tp	3	0.8	0.0061	0.25	2.1	0.1031
Hr × DH ₂	36	0.5	0.0038	0.01	0.12	1
Tr × Tp	1	22	0.1685	22.02	184.39	0
Tr × DH ₂	12	0.2	0.0015	0.02	0.17	0.9993
Tp × DH ₂	12	19.9	0.1524	1.66	13.89	0
Erreur	123	14.7	0.1126	0.12		
Total	207	13054.5				

L'analyse de la variance permet de confirmer le rôle très prépondérant du débit d'hydrogène sur les pertes de charge avec une contribution de 98.95%. L'ANOVA permet de calculer le coefficient de détermination du modèle à partir de la relation suivante :

$$R^2 = 1 - \frac{SCE}{SCT} = 0.9948 \quad (\text{VI- 9})$$

La valeur élevée du coefficient R² montre que la qualité descriptive du modèle est très bonne ce qui revient à dire que le modèle postulé explique bien les variations de la réponse. L'étape suivante de l'analyse statistique concerne l'étude statistique des coefficients du modèle à partir de la loi de *Student*.

Tableau VI- 8 : Tableau d'analyse des coefficients

		Coefficient	Erreur-type	t _{obs}	Probabilité
β_0	I	21.1637	0.0294	720.2550	0
β_1	Hr	0.0053	0.0384	0.1386	0.8899
β_2	Trosée	-0.0510	0.0294	-1.7372	0.0839
β_3	Tpile	0.5784	0.0294	19.6859	0.0000
β_4	DH ₂	12.6341	0.0471	268.1334	0.0000
β_{12}	Hr × Tr	-0.2287	0.0384	-5.9585	0.0000
β_{13}	Hr × Tp	0.0580	0.0384	1.5102	0.1326
β_{14}	Hr × DH ₂	0.0571	0.0616	0.9275	0.3548
β_{23}	Tr × Tp	0.3253	0.0292	11.1285	0.0000
β_{24}	Tr × DH ₂	0.0384	0.0469	0.8189	0.4138
β_{34}	Tp × DH ₂	0.4868	0.0469	10.3838	0.0000

La significativité des facteurs peut être fixée à 5%. Dans ce cas, il convient de ne conserver que les monômes du modèle dont la probabilité est inférieure à 0.05 :

$$\begin{aligned} \hat{\Delta PH}_{2(\text{mbar})} = & 21.164 + 0.578 \cdot Tp + 12.634 \cdot DH_2 - 0.229 \cdot Hr \cdot Tr \\ & + 0.325 \cdot Tr \cdot Tp + 0.487 \cdot Tp \cdot DH_2 \end{aligned} \quad (\text{VI- 10})$$

Cette étude nous a permis de constater, dans le domaine expérimental considéré, que la variation du débit a un effet majeur sur les pertes de charges amont – aval au niveau du stack. En comparaison, les autres facteurs pris en compte n'ont que peu d'impact sur la réponse. Ces observations nous permettent de considérer que, dans le cas de la modélisation physique simple adoptée présentée au début du paragraphe V.2 (développée en monophasique), la résistance fluïdique témoignant des pertes de charge pourrait être exprimée en fonction du seul débit.

VI.3 ETUDE DE L'IMPACT DE L'HUMIDIFICATION DE L'AIR SUR LA RESISTANCE DE LA MEMBRANE

VI.3.1 PROBLEMATIQUE

La membrane est située entre les deux zones actives des deux électrodes. Elle assure la migration des protons H⁺ de l'anode vers la cathode. Sa conductivité protonique est de l'ordre de 0.1 à 0.2 S/cm [Hom05]. Elle est également traversée par de l'eau. Son transport est régi par deux mécanismes :

- l'électro-osmose qui correspond à l'entraînement de molécules d'eau par les ions H⁺, migrant de l'anode vers la cathode,
- l'apparition d'un gradient de concentration en eau aux extrémités de la membrane, conduisant généralement à une diffusion de la cathode vers l'anode.

Le taux de gonflement de la membrane est représenté par la valeur caractéristique λ qui est le nombre de molécules d'eau présentes dans la membrane par site sulfonate. Cette hydratation s'accompagne d'une forte variation des dimensions de la membrane. Ainsi, dans le cas du Nafion

117, l'épaisseur de la membrane passe de $1.78 \cdot 10^{-4}$ m (à l'état sec, λ faible) à $2.5 \cdot 10^{-4}$ m (à l'état humide, λ grand) pour un gonflement de 20 molécules d'eau par groupement sulfonates, soit une augmentation de l'épaisseur de 40%. La conductivité ionique d'une membrane chargée en protons H^+ est au moins multipliée par 10 lorsque l'on passe de l'état sec à l'état gonflé d'eau liquide.

La conductivité ionique de la membrane σ dépend de la nature de celle-ci, de la température et de son contenu en eau λ , lui-même réparti suivant la distribution de l'activité de l'eau dans la membrane. Cette conductivité σ [S/m] est donnée par la corrélation expérimentale établie hors pile avec des membranes Nafion 117 en hydratation uniforme [Spr91] :

$$\sigma = e^{1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right)} (0.005139\lambda - 0.00326) \quad (\text{VI- 11})$$

La résistance R_m de la membrane s'exprime alors :

$$R_m = \int_0^{ep_m} \frac{dz}{\sigma(z)} \quad (\text{VI- 12})$$

Le terme ep_m correspondant à l'épaisseur de la membrane.

Si l'on ne souhaite pas exprimer la valeur de la résistance en fonction de la charge en eau, une relation empirique similaire à celle qui suit peut être utilisée [Amp95a] [Amp95b] :

$$R_m = 0.01605 - 3.5 \times 10^{-5} T + 8 \cdot 10^{-5} i \quad (\text{VI- 13})$$

Dans les générateurs PàC de type PEM, la gestion de l'eau demeure encore à la fois cruciale et problématique dans certaines conditions. Les membranes doivent en effet être correctement hydratées pour posséder une bonne conductivité protonique. A contrario, un excès d'eau liquide dans les couches de diffusion gêne le transport des réactifs vers les sites réactionnels (phénomène de noyage). C'est pour cette raison qu'une étude expérimentale faisant apparaître l'impact de l'humidification des gaz sur la résistance de membrane s'avère être très intéressante.

VI.3.2 PLAN D'EXPERIENCES REALISE

Les essais ont été réalisés sur le banc 1kW avec une pile 500W ZSW de 20 cellules, alimentée en hydrogène sec et en air humide (le stack est du même type que celui mis en œuvre dans le cadre des études du chapitre III). La résistance pure, reflétant la teneur en eau des membranes, est mesurée en utilisant l'impédancemétrie. Cette étude du comportement dynamique de la PàC est effectuée en mode galvanostatique, soit en considérant un point statique de fonctionnement constant (courant de polarisation de 20A) et une composante alternative sinusoïdale (d'amplitude égale à 4A). La fréquence d'oscillation retenue pour la génération de la composante sinusoïdale est de 1kHz. Il s'agit d'une valeur pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance du stack est très faible, proche de zéro. Le choix de cette fréquence correspond à un compromis entre des fréquences plus élevées, pour lesquelles apparaissent des phénomènes inductifs liés principalement aux connexions et aux câbles, et des fréquences plus basses où apparaissent les comportements capacitifs de la pile (liés aux doubles couches et aux diffusions des espèces). La tension aux bornes du stack est mesurée quand la PàC atteint des conditions de fonctionnement stable. Les facteurs considérés dans l'étude sont la température de pile, la

température de rosée de l'air en amont du stack et le type de régulation de pression choisi. Trois et quatre niveaux sont adoptés respectivement pour la température de pile (variable T_{pile}) et pour la température de rosée côté air (facteur $T_{rosée}$). Dans les expériences effectuées, la température de pile est toujours plus élevée que la température de rosée de l'air, de sorte à éviter le noyage des cellules de la pile. Deux modes de fonctionnement en pression (variable P) sont également considérés (Tableau VI- 9). En effet, les gaz en sortie de la pile peuvent être maintenus à la pression ambiante (mode ouvert) ou alors, régulés à une valeur fixe (mode régulation de pression). Dans ce dernier cas, les pressions anode/cathode mesurées en entrée du stack sont régulées à des valeurs de 1300 mbar abs.

Tableau VI- 9 : Résumé des niveaux des facteurs utilisés dans l'étude de la résistance interne du stack

Facteurs (X)	Niveaux (codés : réels)				
	Mini.	Intermédiaire		Maxi.	
$T_{rosée}$ [°C]	-1 : 25	-0.5 : 30	0 : 35	+0.5 : 40	+1 : 45
T_{pile} [°C]	-1 : 50		0 : 55		+1 : 60
P	-1 : mode ouvert				1 : mode régulation de pression

Le plan utilisé pour l'étude de l'impact de l'humidification de l'air sur la résistance des membranes est un plan factoriel complet. Le modèle est un modèle additif avec couplage qui permet de déterminer les effets des facteurs et leurs interactions (VI- 14).

$$\hat{R}_{m(\Omega)} = 24.764 + 0.387 \cdot P + 3.237 \cdot T_p - 2.921 \cdot T_r + 0.162 \cdot P \cdot T_p - 0.018 \cdot P \cdot T_r - 2.95 \cdot T_p \cdot T_r \quad (VI- 14)$$

Le modèle sous forme matricielle s'écrit :

$$\begin{aligned} \hat{R}_{m(\Omega)} = & 24.764 + [-0.387 \quad 0.387][P] + [-2.758 \quad -0.959 \quad 3.716][T_p] \\ & + [3.179 \quad 1.312 \quad -0.179 \quad -1.689 \quad -2.624][T_r] \\ & + [P]^t \begin{bmatrix} 0.051 & 0.222 & -0.273 \\ -0.051 & -0.222 & 0.273 \end{bmatrix} [T_p] \\ & + [P]^t \begin{bmatrix} -0.056 & -0.139 & 0.301 & -0.055 & -0.053 \\ 0.056 & 0.139 & -0.301 & 0.055 & 0.053 \end{bmatrix} [T_r] \\ & + [T_p]^t \begin{bmatrix} -2.62 & -1.043 & 0.073 & 1.453 & 2.138 \\ -0.834 & -0.767 & -0.277 & 0.709 & 1.169 \\ 3.454 & 1.809 & 0.204 & -2.161 & -3.306 \end{bmatrix} [T_r] \end{aligned} \quad (VI- 15)$$

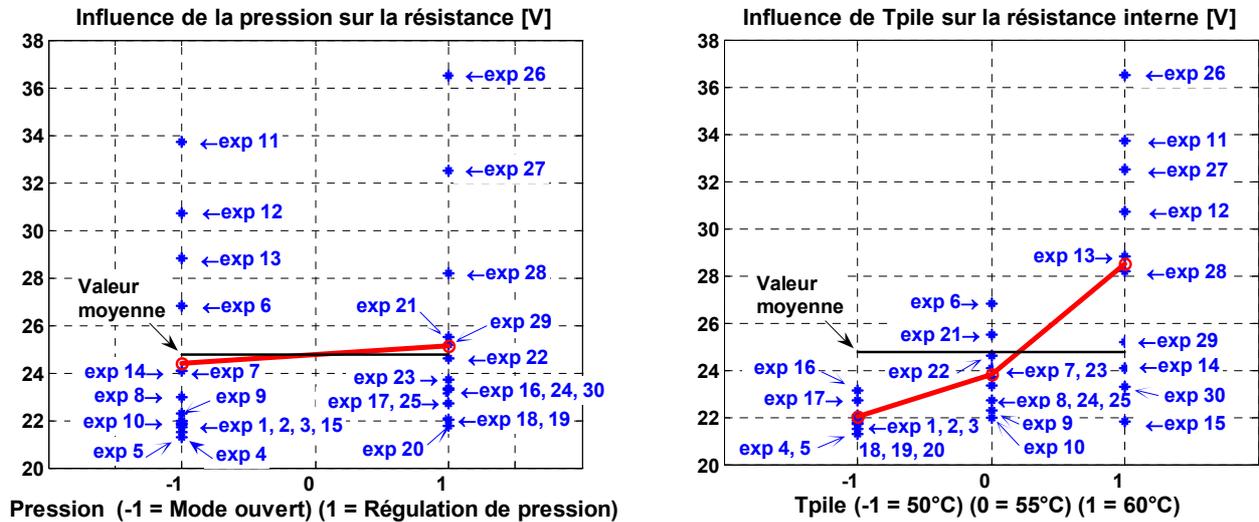
L'ANOVA réalisée à partir des résultats des essais (Tableau VI- 10) montre l'importante contribution des facteurs températures de pile et température de rosée. Elle fait aussi apparaître la faible influence du type de mode relatif à la régulation de pression sur la variation de la résistance des membranes. L'analyse statistique met également en évidence une interaction forte et significative entre la température de pile et la température de rosée. L'importance de cette interaction peut facilement être interprétée d'un point de vue physique. En effet, la température de pile étant dans nos expériences toujours plus élevée que la température de rosée, une plus

grande différence entre ces deux températures conduit à un assèchement des membranes de la pile et donc à une valeur de résistance interne plus élevée.

Tableau VI- 10 : Tableau d'ANOVA du modèle

Source de variation	d.d.l.	S.C.E	CTR %	Carrés Moyens	F _{exp}	Probabilité
P	1	4.489	0.97	4.489	8.28	0.0206
T _{pile}	2	223.312	48.43	111.656	205.85	0
T _{rosée}	4	129.55	28.10	32.388	59.71	0
P × T _{pile}	2	1.261	0.27	0.631	1.16	0.3603
P × T _{rosée}	4	0.715	0.16	0.179	0.33	0.8508
T _{pile} × T _{rosée}	8	97.412	21.13	12.176	22.45	0.0001
Erreur	8	4.339	0.94	0.542		
Total	29	461.078				

Les tracés des effets moyens et des interactions (Figure VI- 6) corrélient les observations déjà faites à partir de l'ANOVA. D'une part, la faible pente du tracé de l'effet moyen relatif au mode de fonctionnement en pression signifie que ce paramètre a un faible impact sur la résistance ; d'autre part, les fortes pentes des segments liés aux températures de pile et de rosée témoignent des influences importantes de ces facteurs. En outre, les représentations graphiques révèlent le caractère linéaire du facteur température de rosée dans le domaine d'étude considéré. Ceci pourrait éventuellement entraîner une réduction possible du nombre d'expériences nécessaire. L'interaction entre la température de pile et la température de rosée est également détectée par l'intermédiaire de l'intersection franche qui existe entre les segments relatifs aux trois températures de pile considérées.



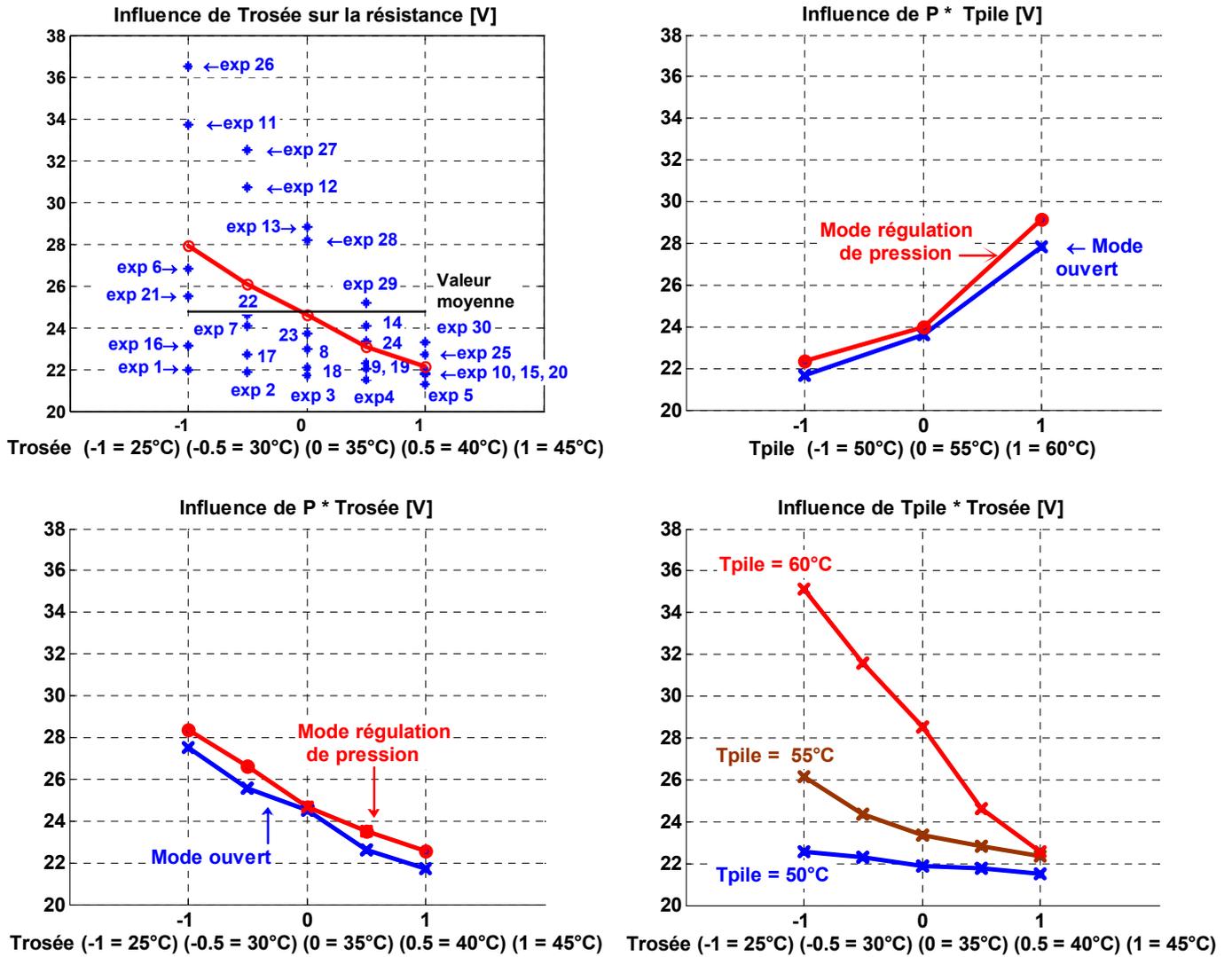


Figure VI- 6 : Tracé des effets moyens et des interactions des facteurs

Remarque : La représentation adoptée pour les graphes des interactions est identique à celle adoptée dans [Pil97, 2^{ème} tirage 1999, p48]

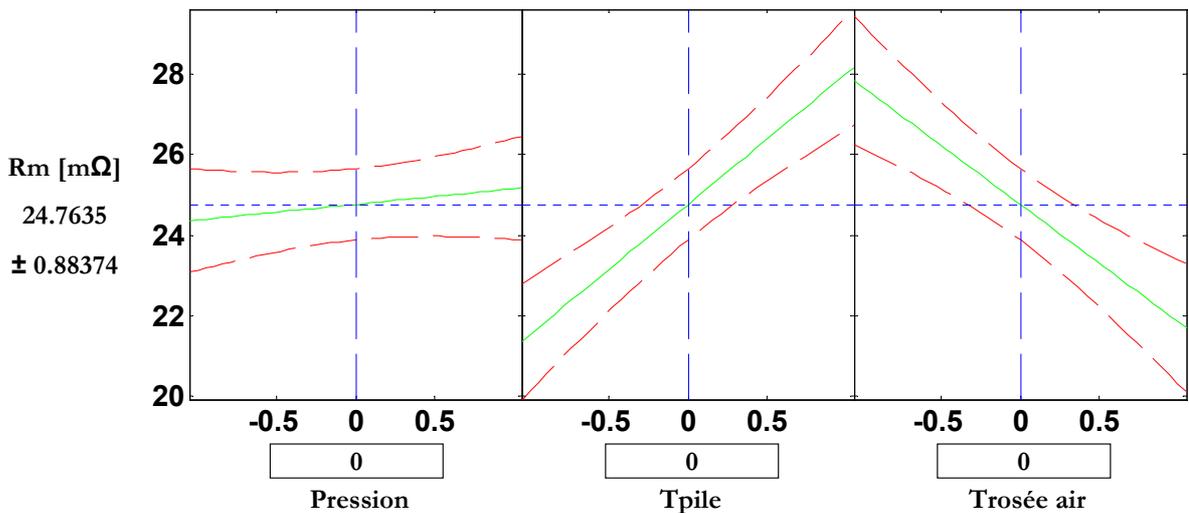


Figure VI- 7 : Influence des facteurs sur la variation de la résistance de la membrane

Le test statistique de *Student* peut également être utilisé de manière à déterminer les monômes du modèle à conserver.

Tableau VI- 11 : Analyse statique des coefficients

		Coefficient	Erreur-type	t _{obs}	Probabilité
β_0	I	24.7635	0.2137	115.8596	0.0000
β_1	P	0.3868	0.2137	1.8099	0.0834
β_2	T _{pile}	3.2367	0.2618	12.3647	0.0000
β_3	T _{rosée}	-2.9210	0.3023	-9.6635	0.0000
β_{12}	P × T _p	0.1618	0.2618	0.6179	0.5427
β_{13}	P × T _r	-0.0177	0.3023	-0.0584	0.9539
β_{23}	T _p × T _r	-2.9500	0.3702	-7.9686	0.0000

En conclusion, un modèle simplifié peut être proposé pour exprimer la valeur de la résistance interne en fonction des paramètres significatifs :

$$\hat{R}_{m(m\Omega)} = 24.764 + 3.237 \cdot T_p - 2.921 \cdot T_r - 2.95 \cdot T_p \cdot T_r \quad (VI- 16)$$

VI.4 ANALYSE DES RESULTATS DE L'ESSAI D'ENDURANCE REALISE POUR UNE TEMPERATURE DE FONCTIONNEMENT SUPERIEURE A LA TEMPERATURE NOMINALE

VI.4.1 OBJECTIF ET DEROULEMENT DE L'ESSAI

Les générateurs PàC présentent des performances sensiblement différentes en fonction de leur température de fonctionnement. Plus cette température est élevée, tout en restant dans un domaine compatible avec les contraintes liées à la nécessaire hydratation de la membrane, plus le rendement de tension s'en trouve amélioré. Par ailleurs, plus la température de fonctionnement est élevée, plus il est facile de concevoir des échangeurs thermiques peu encombrants et très performants, davantage compatibles avec des applications transport.

La température nominale actuelle de 55°C des piles testées au L2ES lors de deux premiers essais d'endurance [Can04 Rapport DRIRE] n'est pas compatible avec une application transport, en particulier pour des conditions de fonctionnement estivales (qui peuvent entraîner des différences trop faibles entre la température de pile et la température ambiante).

Dès lors, il a paru très important de chercher à réaliser un essai à une température de fonctionnement supérieure à 55°C. L'essai d'endurance que nous analysons dans ce rapport a donc été réalisé dans les mêmes conditions que celles du premier essai de vieillissement (essai de référence analysé dans le chapitre V), hormis en ce qui concerne la température de pile. Les conditions d'humidification des gaz réactifs notamment n'ont ainsi pas été changées par rapport au premier test. Le niveau choisi pour la température du nouvel essai a été fixé à 65°C, soit 10°C de plus que la température nominale. Ce niveau de température a été retenu suite à des courbes de polarisation réalisées en vue d'une caractérisation initiale du stack, indiquant déjà une dégradation sensible des performances de la pile en termes de tension à ce niveau de température.

La PàC expérimentée dans le troisième essai d'endurance est théoriquement identique à la pile testée lors du premier essai. Comme dans les deux précédents essais, deux types de caractérisations (relevés de courbe de polarisation et de spectre d'impédance pour une température de pile de 55°C) ont été effectués à intervalles de temps réguliers. Les méthodologies relatives aux procédures de caractérisations ont été conservées. Néanmoins, par rapport aux essais précédents, les séquences de caractérisation ont été enrichies d'un relevé de courbe de polarisation supplémentaire (stoechiométries anode/cathode égales à 2/5 puis 2/4, 2/3, 1.5/3.5 et enfin 1.5/4 de manière à mieux pouvoir estimer l'influence de la surstoechiométrie anode). Comme nous le verrons par la suite, davantage de relevés de spectres d'impédance ont aussi été effectués.

L'essai d'endurance s'est déroulé sur 1000h mais une des trois cellules du stack a connu un problème (porosité ou perforation) lors de la séquence de caractérisation relative à la 398^{ème} heure de fonctionnement. Le relevé de courbe de polarisation effectué pour le jeu de surstoechiométries FSA/FSC = 2/4 a été interrompu suite au passage de la tension n°3 sous le seuil de sécurité fixé à 380mV, par raison de sécurité et parce que les relevés de courbes de polarisation n'étaient simplement plus réalisables. Nous avons alors choisi de démonter le stack, d'ôter la cellule défaillante, d'effectuer un test en pression puis une séquence de caractérisation de la pile dotée des deux cellules restantes. L'essai d'endurance a été poursuivi ainsi.

Nous présentons Figure VI- 8 l'ensemble des courbes de polarisation enregistrées pendant l'essai d'endurance pour le jeu de surstoechiométries anode/cathode égal à 2/5. Les courbes sont relatives à la moyenne des tensions cellules, soit au stack dit « moyen ».

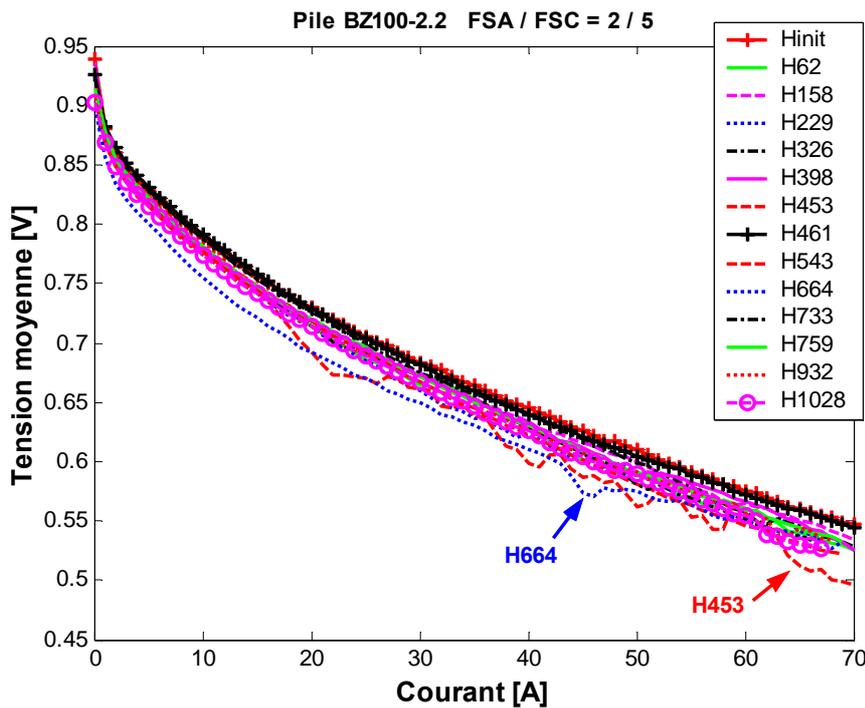


Figure VI- 8 : courbes de polarisation mesurées à 55°C, pour FSA/FSC = 2/5 (stack « moyen »)

VI.4.2 ETUDE PAR LA MPE DE L'IMPACT DE LA TEMPERATURE ELEVEE SUR LA TENSION MOYENNE DES CELLULES

Dans un premier temps, notre analyse est menée à partir d'enregistrements de courbes de polarisation disponibles (FSA/FSC = 2/4 puis, 2/3, 1.5/3.5 et 1.5/4). L'objectif général de notre étude est d'aboutir à une meilleure compréhension des variations de la tension du stack suivant celles des facteurs et ce, à l'aide de la Méthodologie des Surfaces de Réponse (MSR). Dans ce cadre, les niveaux des facteurs retenus sont les suivants :

Tableau VI- 12 : Récapitulatif des niveaux adoptés pour chacun des facteurs

Facteurs	Niveaux			
	Minimum (-1)	Intermédiaire	Maximum (+1)	Nombre de niveaux
Courant (I)	0A	pas de 1A	70A	71
Temps de vieillissement (t)	0h	temps liés aux caractérisations	1028h	13
FSC (FSC)	3		4	2
FSA (FSA)	1.5		2	2

Compte tenu des données disponibles et des niveaux retenus pour les couples de surstoéchiométries, un plan complet classique ne peut pas être envisagé à ce stade. Nous nous trouvons donc en possession d'une série de résultats expérimentaux qui n'a pas été obtenue selon un plan d'expériences classique. Il a néanmoins été montré que l'on peut utiliser les résultats issus d'un tel cas non idéal moyennant certaines précautions [Goup95]. Ainsi, si la position des essais ne s'éloigne pas trop de celle des plans classiques, les erreurs sur les coefficients du modèle sont faibles et les réponses prédites sont, dans la plupart des cas, tout à fait acceptables. Il est donc essentiel de calculer les erreurs liées à chaque coefficient du modèle (diagonale de la matrice variance-covariance) et de s'assurer ainsi que le modèle pourra bien représenter la réalité. La relation permettant le calcul de la matrice variance-covariance des coefficients du modèle (II. 17) est la suivante (cf.II.6.4.3) :

$$\text{Cov}(\hat{\beta}) = (X^t \cdot X)^{-1} \sigma^2 \tag{II. 1}$$

Dans le cas qui nous intéresse, le PE permettant d'avoir à la fois les erreurs sur les coefficients et les corrélations entre facteurs les plus faibles possibles est un plan non conventionnel avec un point décalé (Figure VI- 9).

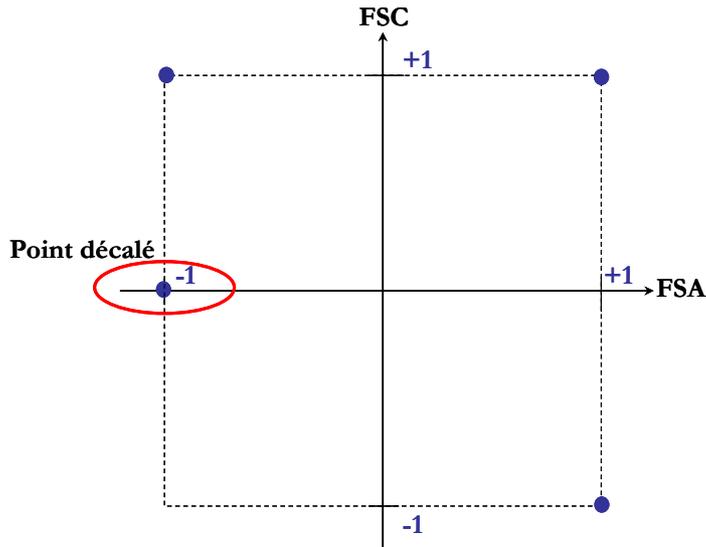


Figure VI- 9 : Modèle non conventionnel avec un point décalé (notations en coordonnées centrées réduites)

Le modèle ajusté pour la **tension moyenne des cellules** peut être représenté sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{U}_{\text{cell}} \rangle = & 0.633 - 0.174 \times I - 0.006 \times t + 0.001 \times \text{FSC} + 0.006 \times \text{FSA} \\
 & + 0.063 \times I^2 - 0.001 \times t^2 + 0 \times \text{FSC}^2 + 0 \times \text{FSA}^2 - 0.007 \times I \times t \\
 & + 0.005 \times I \times \text{FSC} + 0.010 \times I \times \text{FSA} + 0.004 \times t \times \text{FSC} \\
 & - 0.001 \times t \times \text{FSA} + 0.003 \times \text{FSC} \times \text{FSA}
 \end{aligned}
 \tag{VI- 17}$$

La visualisation et l'exploration de l'hyper-surface résultant du modèle peuvent être faites à l'aide de la fonction Matlab *rstool*. Les résultats mettent en avant, comme prévu, l'effet très significatif du facteur courant sur la variation de la réponse. En comparaison, les facteurs temps de vieillissement, FSC et FSA n'ont que très peu d'influence sur la tension des cellules moyenne.

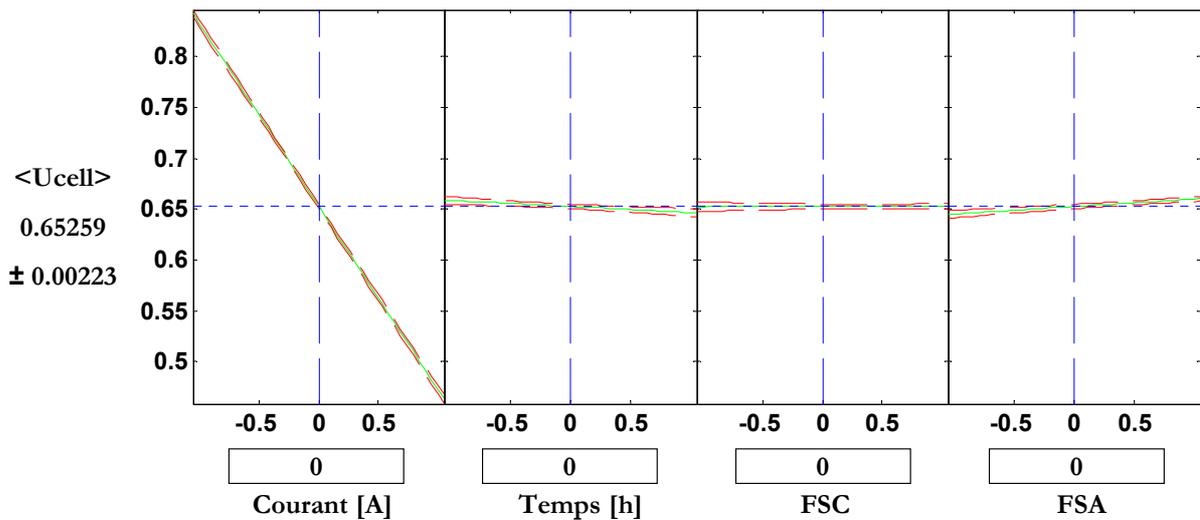


Figure VI- 10 : Exemple de prédiction de la tension du stack « moyen » (ou de la cellule « moyenne ») en fonction des quatre facteurs considérés

Comme dans le chapitre V, les courbes iso-réponses permettent de matérialiser dans le plan temps - courant, le relief de la surface de réponse (tension du stack « moyen ») pour un couple FSA/FSC donné. Les tracés par iso-réponses, relatives aux résultats issus d'une part de l'expérimentation et d'autre part de la modélisation, sont superposés et représentés Figure VI-11 :

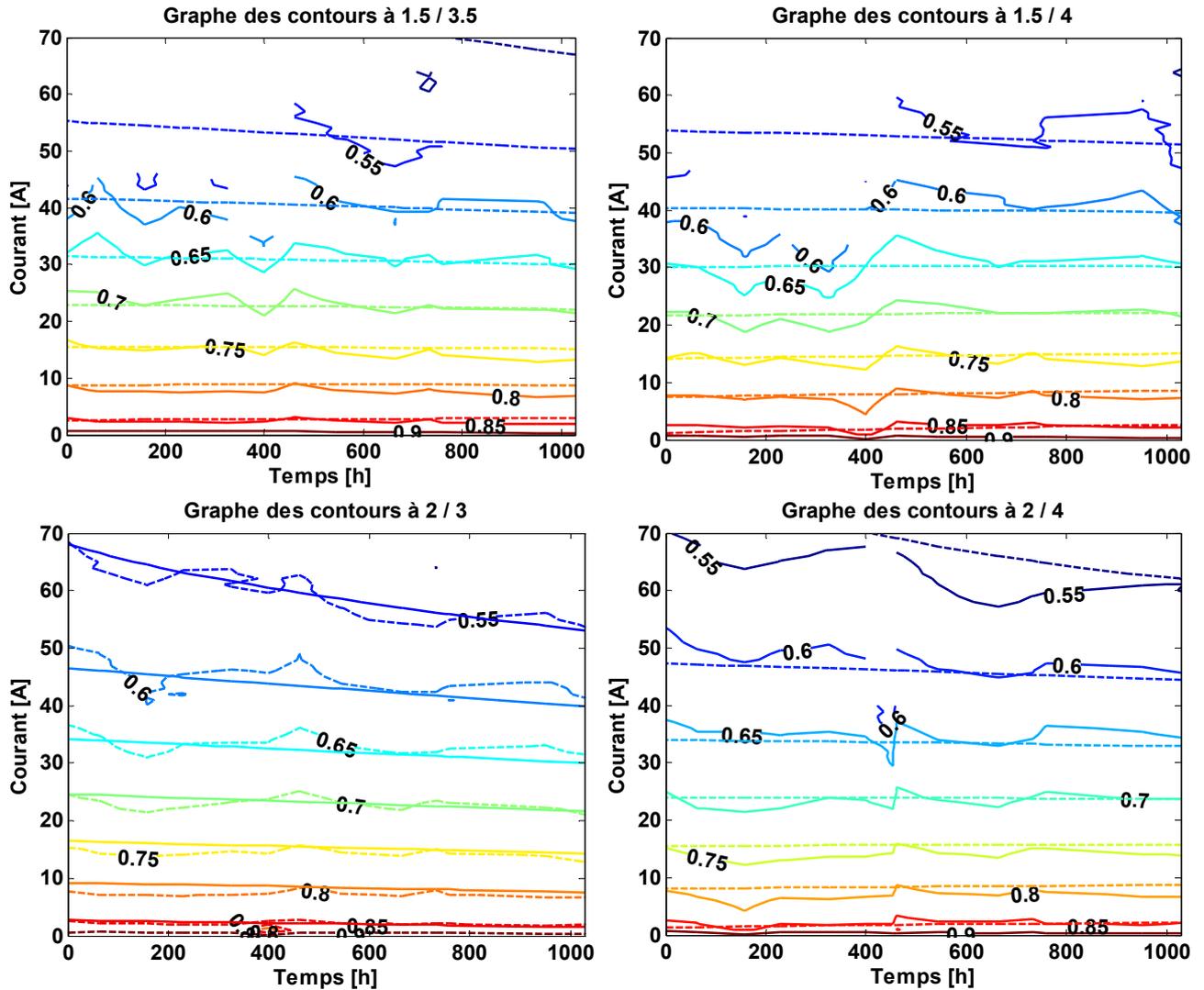


Figure VI- 11 : Superposition des courbes iso-réponses relatives à la moyenne des tensions de cellules mesurée (—) et prédite (....) pour des couples FSA / FSC

Le facteur principal influant sur la tension du stack « moyen » est le courant de pile. Une augmentation de sa valeur entraîne une dégradation plus prononcée des performances de la pile au cours du temps (en particulier pour FSA/FSC=2/4 et 2/3). Les stoechiométries les plus faibles conduisent à des tensions moins élevées et la diminution des performances en fonction du temps est davantage visible pour FSC=3. D'une manière générale, la dégradation des performances électriques de la pile observée n'est pas très importante. Le défaut observé sur une membrane à $t \approx 400h$ est apparu de manière relativement soudaine. A la vue des graphes de la figure VI- 11, la difficulté relative à faire fonctionner le stack à FSA=1.5 pendant les 400 premières heures de l'essai peut être vue comme un signe avant-coureur du problème rencontré.

Les hypothèses faites en amont du PE doivent maintenant être vérifiées de manière à pouvoir valider les conclusions qui ont été faites. C'est à cette étape que le recours aux outils statistiques intervient. Ici, pour estimer la qualité descriptive et prédictive du modèle, l'analyse des résidus et l'utilisation du coefficient de détermination R^2 sont mises en œuvre.

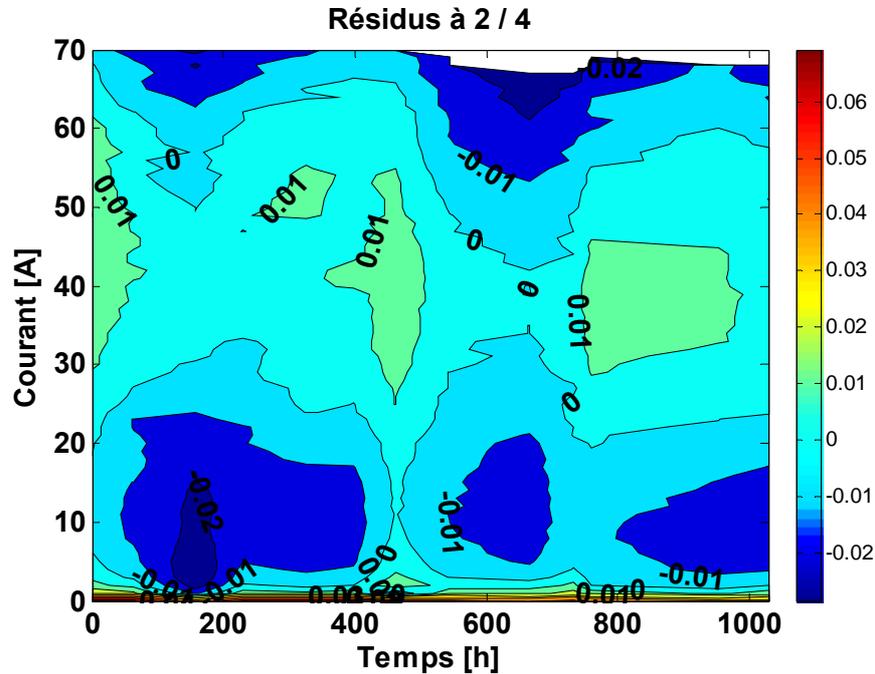


Figure VI- 12 : Exemple de graphe des résidus (obtenu pour FSA/FSC=2/4)

La représentation graphique des résidus peut être utilisée dans le but de prouver que le modèle quadratique proposé ajuste bien les résultats des traitements dans le domaine expérimental lié au temps de vieillissement, aux couples FSA/FSC et aux courants choisis. Ainsi, pour un couple de surstoechiométries FSA/FSC égal à 2/4, la différence entre les valeurs expérimentales et prédites est inférieure à $\pm 0.02V$ dans le plan temps – courant. La valeur du coefficient de détermination R^2 vient corroborer ce dernier résultat :

$$R^2 = 0.9812 \quad (VI- 18)$$

VI.4.3 ETUDE PAR LA MPE DE L'IMPACT DE LA TEMPERATURE ELEVEE SUR LA RESISTANCE INTERNE DU STACK

VI.4.3.1 Relevés de spectres d'impédance à 55°C

La spectroscopie d'impédance est une technique de mesure de plus en plus utilisée pour l'étude et la caractérisation des PàC [Wal01] [Gar03] [Can01]. Son principe repose sur l'application d'un faible courant sinusoïdal (perturbation) superposé à une composante continue de courant, le courant de polarisation, et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage de la tension de l'élément étudié (mode galvanostatique). Inversement, le signal d'entrée peut être la tension et le signal réponse, le courant (mode potentiostatique). Le rapport des amplitudes tension / courant définit le module de l'impédance $|Z|$. Le déphasage entre la tension et le courant complète l'information

pour donner accès aux parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe Z . Lors des mesures, on balaye une gamme de fréquences, généralement assez large, de l'ordre de la dizaine de kHz au mHz dans le cas des PàC. C'est de là que vient sa dénomination de méthode spectroscopique.

L'étude de la pile en régime dynamique s'est faite à Belfort au moyen de l'impédancemètre Zahner autour d'un point de polarisation, ou point de fonctionnement statique (atteint en imposant une composante continue de courant égale à 35A), grâce à des perturbations sinusoïdales de faible amplitude (1A crête à crête) et de fréquence variable (de 30kHz à 10mHz). La tension a été mesurée aux bornes du stack. Les relevés de spectres d'impédance ont été effectués pour différents couples de surstoéchiométries FSA/FSC (2/5, 2/4, 2/3, 1.5/3.5 plus quelques relevés effectués à la fin du vieillissement pour le jeu 1.5/4), à une température de pile de 55°C (humidité relative de l'air entrant dans la pile de 100%, température de rosée de l'air égale à 25°C en amont du stack).

La figure VI- 13 correspond à un exemple de spectre d'impédance de la PàC étudiée. L'affichage est réalisé dans le plan complexe.

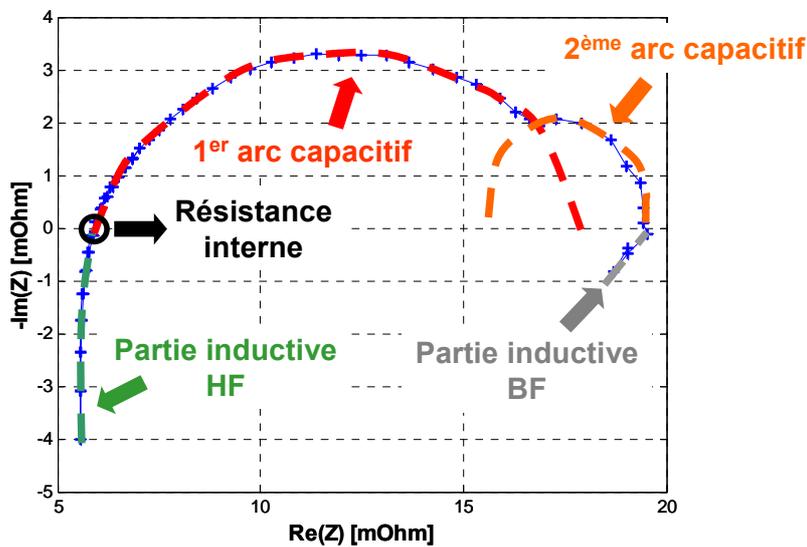


Figure VI- 13 : Exemple d'un relevé de spectre d'impédance (relevé initial avant vieillissement)

Le tracé du spectre peut être décomposé en plusieurs parties :

- une partie inductive qui se dessine aux hautes fréquences (entre 30kHz et 4kHz approximativement), liée aux différentes interfaces de connexion sur la PàC,
- un premier arc capacitif (entre 4kHz et 130Hz), qui correspond à des phénomènes de transferts de charges (électrons et protons dans les doubles couches), phénomènes rapides,
- un second arc capacitif (entre 130Hz et 0.2Hz), qui correspond à des phénomènes de transport de masse (diffusions des espèces), phénomènes lents,
- une partie inductive (fréquences inférieures à 0.2Hz) que nous ne sommes pas encore en mesure d'expliquer de manière bien précise. En tout cas, à très basse fréquence, il nous est difficile de conserver le stack dans un état stationnaire idéal. Cette partie inductive se retrouve aussi parfois dans des tracés d'impédance issus de la littérature et des explications théoriques liées à la physique de la PàC sont parfois données [Bul97].

L'ensemble des spectres d'impédance, relevés lors des caractérisations réalisées pendant l'essai d'endurance, apparaît sur la figure VI- 14 (pour le stack comportant trois puis deux cellules). Nous avons choisi ici de ne pas faire apparaître la partie inductive basses fréquences.

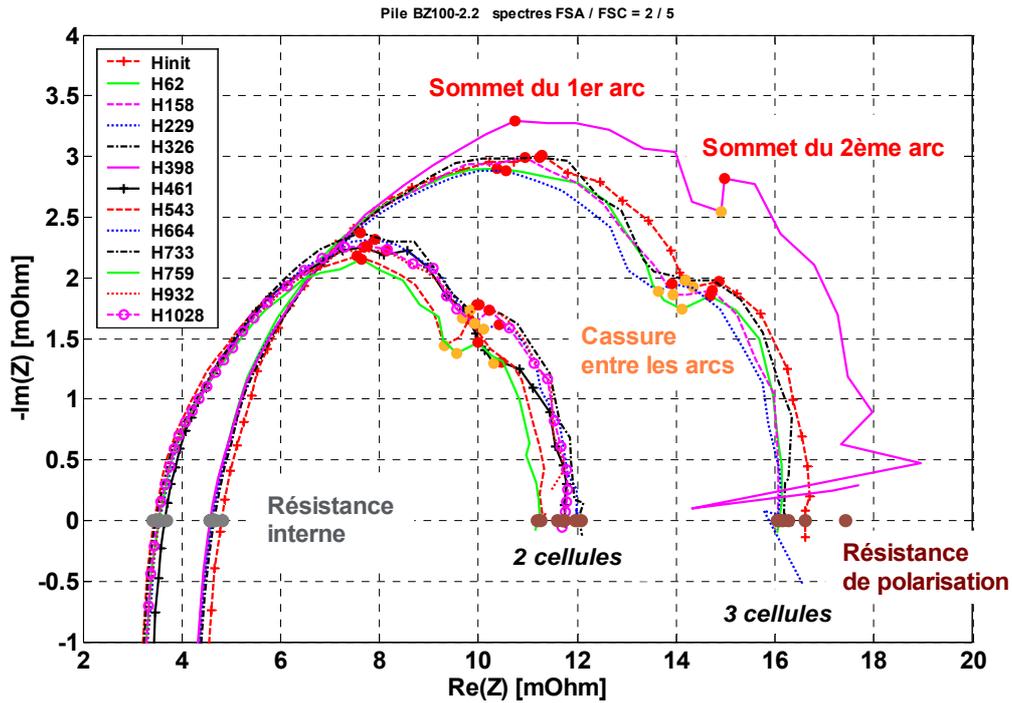


Figure VI- 14 : Ensemble des spectres d'impédance enregistrés pendant le vieillissement pour FSA / FSC = 2 / 5

VI.4.3.2 Application de la MPE

Afin d'étudier l'influence du fonctionnement à des températures élevées sur les performances de la pile, nous choisissons de suivre l'évolution du paramètre résistance interne (mesurée à hautes fréquences) en fonction du temps et des conditions de surstoéchiométrie cathode (FSC). La résistance interne correspond essentiellement à la résistance des membranes et elle constitue un bon indicateur de leur assèchement (cf paragraphe V. 3). Le problème majeur des membranes Gore utilisées dans le stack étudié réside dans la difficulté à maintenir leur charge en eau à un niveau suffisant à des températures élevées (soit, dans les conditions adoptées ici pour l'humidification, pour des températures supérieures à 60°C).

A partir des relevés de spectres d'impédance effectués lors du test d'endurance, nous étudions donc l'impact des facteurs temps de vieillissement (t) et FSC sur la résistance interne, d'abord pour le stack de trois cellules et puis ensuite pour le deux cellules. Nous ne considérerons ici que les spectres enregistrés pour FSA=2.

Tableau VI- 13 : Niveaux des facteurs considérés pour l'étude des trois cellules

Facteurs	Niveaux			Nombre de niveaux
	Minimum	Intermédiaire	Maximum	
Temps de vieillissement (t)	0h	temps liés aux caractérisations	398h	6
FSC	3	4	5	3

Tableau VI- 14 : Niveaux des facteurs considérés pour l'étude des deux cellules

Facteurs	Niveaux			
	Minimum	Intermédiaire	Maximum	Nombre de niveaux
Temps de vieillissement (t)	460h	temps liés aux caractérisations	952h	6
FSC (FSC)	3	4	5	3

Une fois encore, la construction du PE découle de l'hypothèse d'une forme particulière de modélisation, adaptée aux objectifs de l'étude, à savoir ici la modélisation d'une surface de réponse. Le modèle retenu dans ce contexte est un modèle polynomial du second degré dont les coefficients seront estimés à partir de l'analyse des résultats d'essais grâce à la méthode des moindres carrés.

Les modèles polynomiaux relatifs à la résistance interne dans le cas des trois cellules $\hat{R}_{int_{3cells}}(m\Omega)$ et pour le stack comportant deux cellules $\hat{R}_{int_{2cells}}(m\Omega)$ sont les suivants :

$$\begin{aligned}
 \hat{R}_{int_{3cells}}(m\Omega) &= 4.528 + 0.015 \times t + 0.168 \times FSC - 0.007 \times t^2 - 0.037 \times FSC^2 \\
 &\quad - 0.052 \times t \times FSC \\
 \hat{R}_{int_{2cells}}(m\Omega) &= 3.436 + 0.01 \times t + 0.107 \times FSC + 0.041 \times t^2 - 0.033 \times FSC^2 \\
 &\quad - 0.043 \times t \times FSC
 \end{aligned}
 \tag{VI- 19}$$

Pour le stack de trois cellules : $R^2=0.8613$

Pour le stack de deux cellules : $R^2=0.7911$

Les tracés par iso-réponses de la résistance interne sont présentés dans le plan FSC - temps en Figure VI- 15, à la fois pour un stack de trois cellules pendant les 398 premiers heures de fonctionnement, et pour deux cellules le reste du temps.

Remarque :

Lors de la représentation de la surface de réponse relative à la résistance interne, l'équation liée à la réponse $\hat{R}_{int_{3cells}}(m\Omega)$ est tracée jusqu'à $t=460h$. De même, l'équation liée à $\hat{R}_{int_{2cells}}(m\Omega)$ est tracée de $t=460h$ à $t=1000h$.

La diminution de la stoechiométrie cathode (de 5 vers 3) se traduit par une baisse légère de la résistance interne. Dans le domaine expérimental considéré, des débits plus importants conduisent donc à un assèchement des membranes. La figure VI- 15 montre aussi que le facteur temps n'a pas d'impact important sur la variation de la résistance interne, qui reste très contenue.

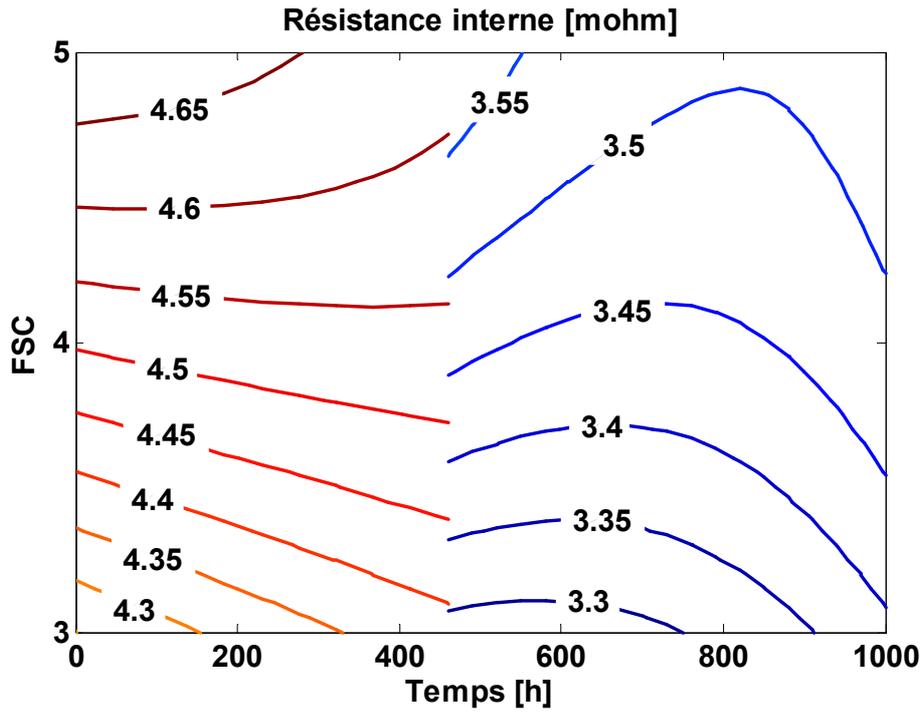


Figure VI- 15 : Représentation par iso-réponses de la surface relative à la résistance interne du stack étudié (FSA=2)

Prenons maintenant par exemple le cas particulier de l'évolution de la résistance interne, mesurée pour un couple de surstoéchiométries anode/cathode égal à 2/3 (Figure VI- 16). Pour le stack comportant trois cellules, la valeur de la résistance interne augmente entre $t=0$ et $t=460h$ d'environ 1.6% (passage de 4.27 à 4.34m Ω). De même, pour le stack doté de deux cellules, la résistance interne évolue de 3.29 à 3.38 m Ω entre $t=460h$ et $t=1000h$, soit une augmentation de 2.9%.

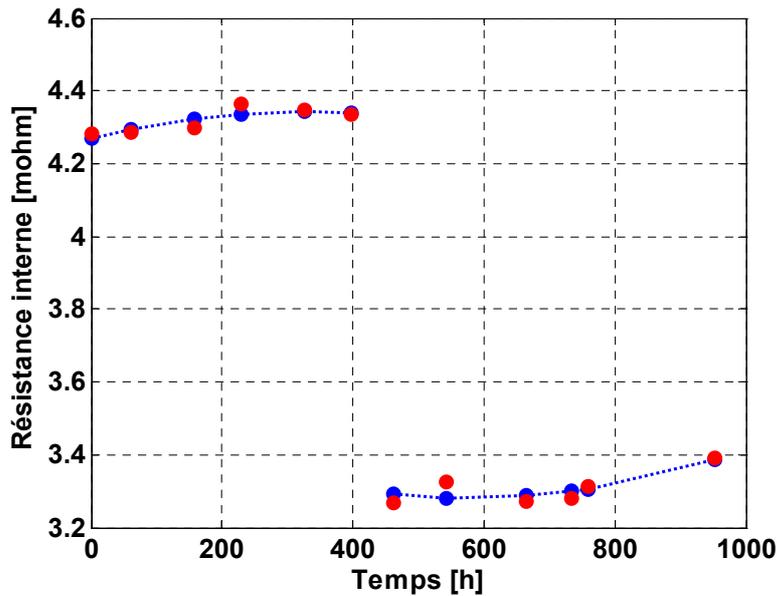


Figure VI- 16 : Evolution de la résistance interne pour FSA / FSC = 2 / 3 (stack de 3 puis 2 cellules)

VI.4.4 ETUDE PAR LA MPE DE L'IMPACT DE LA TEMPERATURE ELEVEE SUR LA RESISTANCE DE POLARISATION DU STACK

La valeur de la résistance de polarisation est un indicateur des performances globales de la pile. De même que dans l'étude menée précédemment, nous étudions l'impact des facteurs temps de vieillissement (t) et FSC sur la résistance de polarisation, d'abord pour le stack de trois cellules et puis ensuite pour la pile dotée de deux cellules. A nouveau, nous ne considérons que les spectres enregistrés pour FSA=2.

Tableau VI- 15 : Niveaux des facteurs considérés pour l'étude des trois cellules

Facteurs	Niveaux			
	Minimum	Intermédiaire	Maximum	Nombre de niveaux
Temps de vieillissement (t)	0h	temps liés aux caractérisations	398h	6
FSC	3	4	5	3

Tableau VI- 16 : Niveaux des facteurs considérés pour l'étude des deux cellules

Facteurs	Niveaux			
	Minimum	Intermédiaire	Maximum	Nombre de niveaux
Temps de vieillissement (t)	460h	temps liés aux caractérisations	952h	6
FSC	3	4	5	3

Les modèles polynomiaux relatifs à la résistance de polarisation pour le stack à trois cellules $\hat{R}_{pola_{3cells}(m\Omega)}$ et pour le stack à deux cellules $\hat{R}_{pola_{2cells}(m\Omega)}$ sont les suivants :

$$\begin{aligned} \hat{R}_{pola_{3cells}(m\Omega)} &= 17.014 + 0.522 \times t - 2.611 \times FSC + 1.125 \times t^2 + 1.487 \times FSC^2 \\ &\quad - 0.275 \times t \times FSC \\ \hat{R}_{pola_{2cells}(m\Omega)} &= 12.889 + 0.091 \times t - 2.027 \times FSC - 0.290 \times t^2 + 0.892 \times FSC^2 \\ &\quad - 0.190 \times t \times FSC \end{aligned} \tag{VI- 20}$$

Pour le stack de trois cellules : $R^2=0.9779$

Pour le stack de deux cellules : $R^2=0.9605$

La surface de réponse relative à l'évolution de la résistance de polarisation est donnée par la Figure VI- 17, en fonction des facteurs temps de vieillissement (t) et FSC.

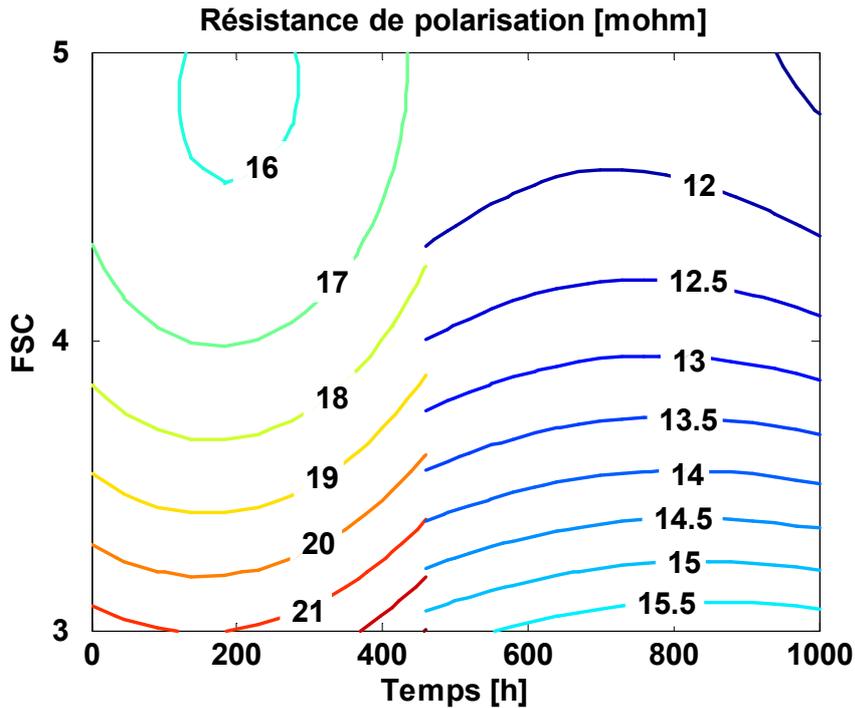


Figure VI- 17 : Tracé de la surface de réponse liée à la résistance de polarisation (stack 3 puis 2 cellules)

La figure VI- 17 montre qu'une augmentation de la surstoechiométrie cathode conduit à une diminution de la résistance de polarisation, soit à une augmentation globale des performances en tension de la PàC. La surface de réponse fait donc apparaître une amélioration des performances de la pile pendant les 180 premières heures de fonctionnement. C'est entre la 200ème et 460ème heure de fonctionnement que s'opère une dégradation de la tension de la pile (résistance de polarisation plus élevée). Les 540 heures suivantes, qui correspondent au fonctionnement sur les 2 cellules restantes, donnent lieu à une période de stabilisation des performances de la pile.

Nous pouvons considérer le cas particulier de l'évolution de la résistance de polarisation, mesurée pour un couple de surstoechiométries anode/cathode égal à 2/3 (Figure VI- 18). La valeur de la résistance de polarisation présente une tendance générale à la hausse durant les 400 premières heures ; elle passe ainsi de 21.7 à 23.5mΩ, ce qui correspond à une augmentation de 8.29%. Lors de la période relative au fonctionnement sur 2 cellules, une légère hausse de la valeur de la résistance peut aussi être décelée : la résistance passe de 15.1 à 15.8mΩ, soit une augmentation de 4.9% sur les quelques 1000h.

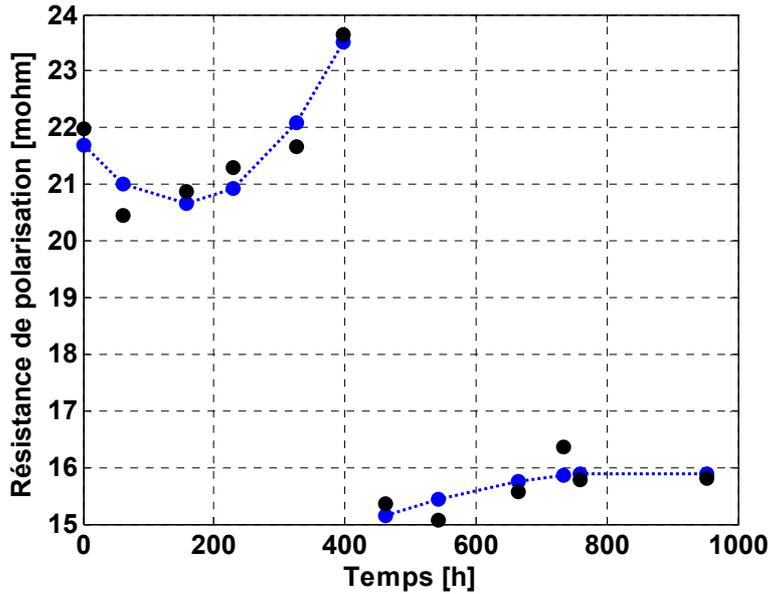


Figure VI- 18 : Evolution de la résistance de polarisation pour FSA / FSC = 2 / 3 (stack de 3 puis 2 cellules)

Une comparaison entre les résultats des deux essais d'endurance réalisés sur 1000h, dans un cas à la température nominale de 55°C (chapitre V) et dans l'autre cas à une température de 65°C (chapitre VI), devra être réalisée ultérieurement. Nous pouvons cependant formuler ici quelques remarques. Dans les deux essais, la valeur de la résistance interne des stacks n'a pas vraiment constitué un indicateur du vieillissement. Les mesures de résistance interne ont toutefois mis en évidence le problème majeur des membranes Gore utilisées : leur charge en eau est très difficile à maintenir dès que des températures supérieures à 60°C sont dépassées (pour les conditions de pressions et d'humidifications des gaz réactifs adoptées dans les tests). La résistance de polarisation a plus fortement varié au cours du temps dans le cas de l'essai d'endurance réalisé à 55°C. D'une manière générale, pour l'essai réalisé à 65°C, la dégradation physique de la pile au cours du temps n'apparaît pas de manière prononcée sur les différents graphes présentant l'évolution temporelle de la tension de pile. Le problème sur la cellule n°3 n'apparaît que de façon relativement soudaine, après 400 heures de fonctionnement environ. Des études plus fines des relevés effectués pendant les séquences de caractérisation et lors des procédures de conditionnement les précédant permettent néanmoins d'observer des disparités entre le comportement de la cellule n°3 et ceux des deux autres cellules [Can05 interne].

VI.5 CONCLUSION DU CHAPITRE VI

Nous avons présenté dans ce chapitre trois exemples différents d'application de la Méthodologie des Plans d'Expériences (MPE). Ces exemples ont été choisis de manière à mettre en évidence l'intérêt de la MPE et à l'inscrire dans une démarche scientifique et technique visant à aboutir à une meilleure compréhension des phénomènes physiques intervenant dans les PàC. L'utilisation des plans d'expériences, la modélisation de l'expérience constituent en effet à notre avis des préalables fort utiles au développement de modèles de connaissance de PàC.

La première application de la méthodologie a concerné la caractérisation d'une zone physique particulière de pile : les plaques bipolaires distributrices des gaz réactifs. Un modèle simplifié macroscopique, orienté génie électrique, avait été proposé au L2ES en 2004 pour

représenter les accumulations de gaz et les pertes de charges dans les compartiments anode - cathode d'un stack de pile PEM. L'objectif des travaux présentés dans ce chapitre était de déterminer les influences respectives des facteurs débits de gaz, température de rosée de l'air et humidité relative en amont du stack sur le niveau des pertes de charge. L'étude réalisée nous a permis de constater, dans le domaine expérimental considéré, que la variation du débit a un effet majeur sur les différences de pression amont – aval au niveau de la pile. En comparaison, les autres facteurs pris en compte n'ont que peu d'impact sur la réponse. Ces observations nous permettent de considérer que, dans le cas de la modélisation physique simple adoptée (développée en monophasique), la résistance fluide témoignant des pertes de charge pourrait être exprimée en fonction du seul débit de gaz. La démarche expérimentale adoptée permet aussi de bien déterminer la zone de validité et les limites d'un tel modèle. Le domaine expérimental a en effet été choisi de manière à ne pas engendrer « volontairement » de phénomène de noyage. De plus, dans les expériences réalisées, la pile ne débite pas de courant. Les résultats de l'étude pourraient donc être sensiblement différents pour des densités de courant délivrées importantes.

La seconde application de la MPE a été réalisée dans le but de mieux cerner l'impact de l'humidification des gaz sur la variation de la résistance interne de la pile (essentiellement liée aux membranes). On le sait, dans les piles PEM, la gestion de l'eau demeure encore à la fois cruciale et problématique ; les membranes doivent notamment être correctement hydratées pour posséder une bonne conductivité protonique. La mesure de la résistance interne a été réalisée ici en utilisant la technique de l'impédancemétrie et en considérant différents facteurs : mode de régulation de la pression dans les compartiments anode / cathode, température du stack et température de rosée de l'air en amont de la pile. L'analyse des résultats des essais a mis en évidence l'importance des facteurs températures de pile et température de rosée de l'air en amont du stack. Elle a aussi fait apparaître la faible influence du type de mode relatif à la régulation de pression (ceci, toujours dans le domaine expérimental considéré). En outre, une interaction forte et significative entre la température de pile et la température de rosée a été mise en évidence et interprétée d'un point de vue physique. Des relations mathématiques liant la résistance interne aux différents facteurs ont également été proposées.

Nous nous sommes ensuite intéressés à nouveau à l'aspect vieillissement des PaC de type PEM et nous avons initié l'analyse d'un vieillissement réalisé sur 1000h à une température supérieure aux conditions nominales. L'étude a été entreprise en utilisant et en développant les outils et les méthodes présentés précédemment dans le cadre du chapitre V. La définition des essais liés aux caractérisations (courbes de polarisation et spectres d'impédance intervenant au cours de l'essai d'endurance) avait été réalisée en tenant compte au mieux de la MPE. La Méthodologie des Surfaces de Réponse (MSR) a donc pu être mise en œuvre pour exploiter des courbes de polarisation enregistrées au cours de l'essai d'endurance, et cette fois-ci pour quatre différents couples de surstoechiométries anode / cathode. Des modèles représentant l'évolution des performances de la pile en fonction des conditions de caractérisation ont été donnés. Des surfaces de réponse en tension ont été présentées dans le plan temps – courant pour les quatre jeux de surstoechiométries. L'exploitation des résultats de l'essai d'endurance a également été réalisée en considérant les caractérisations réalisées au moyen de l'impédancemétrie (pour un courant de polarisation égal à 35A et pour une surstoechiométrie anode égale à deux), ce qui n'avait pas pu être fait dans le cadre de l'essai présenté au chapitre V. Des relations mathématiques exprimant les résistances internes et de polarisation en fonction des paramètres temps et surstoechiométrie cathode ont donc finalement pu être proposées.

Nous pensons que les trois différentes études réalisées ont contribué à bien montrer les potentialités offertes par la MPE dans le domaine de la modélisation des générateurs PaC et en particulier dans le cadre d'une approche phénoménologique.

Pour conclure ce chapitre, nous proposons de faire une typologie succincte mais plus conceptuelle qui met en relation les problèmes posés dans la recherche sur les PàC et les différentes approches de plans d'expériences que l'on peut trouver dans la littérature.

☞ **Première caractérisation d'un stack PEM ou d'un système PàC inconnu,** mais possédant des composants relativement classiques (membrane Gore par exemple) :

- Utilisation d'un plan de criblage (si possible fractionnaire) pour différents paramètres température de stack, pressions, débits, courant de charge, humidifications, sur des gammes relativement larges (exemple : 20°C – 80°C pour la température, avec quelques niveaux seulement). Quelques essais supplémentaires de validation pour éviter de faire un plan complet.

Ensuite :

- Utilisation de surfaces de réponse sur des gammes d'évolution des paramètres réduites qui peuvent conduire à la recherche d'optima. Gammes « intéressantes » déterminées également grâce à l'expérience et au savoir-faire acquis sur la caractérisation de ce type de pile et sur la connaissance de son comportement général. (exemple : pour la température, MSR sur la plage 60 – 80°C ou sur une plage délimitée correspondant à des démarrages ou fonctionnements à froid 20 - 30°C ou -10 - +10°C).

Puis :

- Optimisation des conditions de fonctionnement par exemple par des méthodes de type désirabilité, multi-objectifs (en prenant en considération plusieurs réponses : puissance, rendement du système PàC...).

☞ **Première caractérisation d'une zone physique de stack PEM inconnue :**

- Plans de criblage

☞ **Volonté de déterminer la reproductibilité et la répétabilité d'essais :**

- Plans produits

☞ **Essais de durée de vie, fiabilité et diagnostic :**

- Plans d'optimisation, plans produits et/ou duaux.