



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITÉ  
DE LORRAINE

Université de Lorraine

ECOLE DOCTORALE "Informatique, Automatique, Electronique-Electrotechnique,  
Mathématiques"

N° attribué par la bibliothèque

□□□□□□□□□□

Doctorat de génie électrique

présentée à

L'Université de Lorraine

par

Panee Noiying



Modélisation locale d'une cellule de pile à combustible  
pour l'étude de systèmes électriques



Date de soutenance : 11 janvier 2013

Thèse préparée au sein du Groupe de Recherche en Electrotechnique et Electronique de  
Nancy

### **Membres du Jury**

*Rapporteurs* : Daniel HISSEL (Professeur à l'Université de Franche Comté)

Christophe TURPIN (Chargé de recherche CNRS-HDR à l'Institut National  
Polytechnique de Toulouse)

*Examineurs* :

Président : Bruno FRANCOIS (Professeur à l'Ecole Centrale de Lille)

Co-directeur : Melika HINAJE (Maître de conférences HDR à l'Université de Lorraine)

Directeur : Stéphane RAËL (Professeur à l'Université de Lorraine)

Bernard DAVAT (Professeur à l'Université de Lorraine)

*Invité* : Phatiphat THOUNTHONG (Maître de conférences à l'Université du King  
Mongkut, Bangkok)



# Sommaire

<b>I</b>	<b>LES MODÈLES DE PILE À COMBUSTIBLE .....</b>	<b>7</b>
I.1	MODELES GLOBAUX .....	7
I.1.1	<i>Modèles graphiques</i> .....	7
I.1.1.1	Schéma bloc.....	7
I.1.1.2	L'approche énergétique.....	11
I.1.1.3	Le GIC.....	16
I.1.2	<i>Modèles circuits électriques équivalents</i> .....	19
I.2	MODELES LOCAUX .....	22
I.2.1	<i>Modélisation sous forme d'équations aux dérivées partielles couplées</i> .....	22
I.2.1.1	Etude de la membrane .....	23
I.2.1.2	Etude de la répartition de densité de courant.....	24
I.2.1.3	Impact des canaux de distributions de gaz .....	26
I.2.2	<i>Représentation des phénomènes du cœur de pile sous forme de circuits électriques couplés</i> .....	28
<b>II</b>	<b>MODÉLISATION D'UNE PILE PEM PAR ANALOGIE ÉLECTRIQUE DES PHÉNOMÈNES DE TRANSPORT .....</b>	<b>33</b>
II.1	INTRODUCTION.....	33
II.2	MODÉLISATION LOCALE 1D D'UNE PILE À COMBUSTIBLE PEM .....	37
II.2.1	<i>Couches de diffusion</i> .....	39
II.2.1.1	Transport des mélanges gazeux .....	39
II.2.1.2	Transport des charges .....	40
II.2.1.3	Conditions aux limites pour le transport de matière.....	40
II.2.1.4	II.2.1.4. Lois paramétriques .....	43
II.2.2	<i>Membrane</i> .....	44
II.2.2.1	Transport de l'eau .....	45
II.2.2.2	Transport des charges .....	46
II.2.2.3	Conditions aux limites pour le transport d'eau .....	47
II.2.2.4	Lois paramétriques .....	47
II.2.3	<i>Tension de cellule, surtensions d'électrode et courants</i> .....	49
II.2.4	<i>Résumé des équations et conditions aux limites</i> .....	50
II.3	MODÉLISATION BASÉE SUR L'ANALOGIE ÉLECTRIQUE DES ÉQUATIONS DE TRANSPORT .....	52
II.3.1	<i>Couches de diffusion</i> .....	52
II.3.2	<i>Membrane</i> .....	56
II.3.3	<i>Cellule de pile</i> .....	59
II.4	COMPARAISON AVEC UNE MODÉLISATION "ÉLÉMENTS FINIS" SOUS COMSOL.....	61
II.4.1	<i>Couche de diffusion anodique</i> .....	61
II.4.2	<i>Couche de diffusion cathodique</i> .....	63
II.4.3	<i>Membrane</i> .....	65

II.4.4	Modèle de transport.....	67
II.5	VALIDATION EXPÉRIMENTALE .....	72
II.5.1	Banc expérimental.....	72
II.5.2	Paramètres du modèle .....	74
II.5.3	Validation expérimentale en régime stationnaire.....	75
II.5.4	Validation expérimentale en régime transitoire.....	79
II.6	CONCLUSION .....	82
<b>III</b>	<b>EXPLOITATION DU MODÈLE .....</b>	<b>83</b>
III.1	INTRODUCTION.....	83
III.2	ETUDE PARAMÉTRIQUE.....	84
III.2.1	<i>Influence des conditions expérimentales.....</i>	<i>84</i>
III.2.1.1	Température de pile.....	84
III.2.1.2	Stœchiométrie des gaz entrants.....	90
III.2.1.3	Humidité de l'air entrant .....	93
III.2.1.4	Conclusion .....	94
III.2.2	<i>. Influence des paramètres physiques .....</i>	<i>95</i>
III.2.2.1	Porosité de la couche de diffusion cathodique .....	95
III.2.2.2	Porosité de la couche de diffusion anodique .....	99
III.2.2.3	Coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane .....	102
III.2.2.4	Epaisseur de la membrane .....	105
III.2.2.5	Conclusion .....	107
III.3	UTILISATION DU MODÈLE .....	108
III.3.1	<i>Fonctionnements particuliers .....</i>	<i>108</i>
III.3.1.1	Couplage direct sur capacité initialement déchargée .....	108
III.3.1.2	Couplage direct sur supercapacité initialement déchargée .....	114
III.3.1.3	Fonctionnement en court-circuit.....	118
III.3.2	<i>Mise en série de cellules .....</i>	<i>121</i>
III.3.2.1	Fonctionnement normal.....	121
III.3.2.2	Couplage direct sur capacité initialement déchargée .....	125
III.3.2.3	Couplage direct sur supercapacité initialement déchargée .....	129
III.3.3	<i>Simulation "systèmes".....</i>	<i>133</i>
III.4	CONCLUSION.....	136
<b>IV</b>	<b>REFERENCES .....</b>	<b>141</b>

## Introduction

L'importance grandissante du vecteur électricité dans le domaine de l'énergie, la montée constante du prix des énergies de type hydrocarbure, et les réductions légalement imposées d'émissions de gaz à effet de serre ont suscité un renouveau d'intérêt pour la pile combustible chez les acteurs de l'énergie.

La pile à combustible est un convertisseur électrochimique qui permet de transformer en partie l'énergie chimique d'un combustible en énergie électrique.

La tension d'une cellule élémentaire de conversion (appelée dans la suite monocellule), inférieure par principe à la tension thermodynamique de la réaction considérée (1,23 V à 25 °C, pour de l'eau produite à l'état liquide), est en pratique d'environ 1 V en circuit ouvert, et de l'ordre de 0,6 V au nominal de puissance. La mise en série électrique de cellules de pile à combustible, constituant ainsi ce qu'on appelle un stack, permet d'augmenter le niveau de tension. Il apparaît donc que la pile à combustible est par nature une source basse tension, de sorte que le traitement de l'énergie délivrée est effectué, dans la plupart des applications mettant ce générateur en œuvre, par des convertisseurs électroniques de puissance, de façon à élever la tension de sortie aux niveaux usuels d'utilisation.

Etudier et prédire le comportement de la pile exige donc de tenir compte du système au complet (la pile et son environnement). Il existe de nombreux modèles de pile de type circuit électrique équivalent dans la littérature qui peuvent être classées en deux grandes catégories. La première est le circuit électrique usuel qui repose sur la réponse dans le domaine fréquentiel. Ce type de modélisation est très utilisé en électrochimie. L'autre est celui qui permet de reproduire au mieux la caractéristique statique de la pile à combustible à des fins par exemple de conception de contrôle. La caractéristique de la pile étant non-linéaire, ces modèles sont généralement linéarisés autour d'un point de fonctionnement. Ici nous nous proposons d'établir un modèle partant d'une modélisation mathématique (équations aux dérivées partielles) et par analogie mécanique des fluides et électricité aboutir à une représentation circuit électrique. L'avantage est d'une part que le modèle est locale et dynamique et d'autre part qu'il est valable sur toute la plage de fonctionnement de la pile, donc exempt de tout réajustement de paramètres.

Les travaux présentés dans ce mémoire traite ainsi du développement, de la validation expérimentale et de l'exploitation d'un modèle électrique local 1D de cellule de pile à combustible PEM, de type circuit pour une implantation directe dans les logiciels de

simulation des systèmes électriques (Saber dans notre cas), et dont les éléments sont calculés par analogie électrique à partir des phénomènes physiques dont la pile est le siège. Ce modèle est dynamique, il rend compte du phénomène de couche double électrique, et de l'influence des conditions opératoires, l'alimentation en gaz en particulier (sur-alimentation, sous-alimentation transitoire), sur le comportement électrique et les performances de la cellule.

Le premier chapitre fait une revue des modèles de pile orientés système existants, et permet de situer notre travail dans ce contexte. Le chapitre 2 définit précisément le contour de l'étude et traite en détail de la mise en équation des phénomènes du coeur de pile et le passage à une représentation analogique permettant de traiter les équations de transport dans un environnement de calcul dédié à la simulation des systèmes électriques. Une validation du code de calcul et de l'équivalence des modèles est proposé en comparant notre modèle résolu sous Saber et le modèle sous forme d'équations aux dérivées partielles résolu par la méthode des éléments finis. Le dernier chapitre traite de l'exploitation du modèle à des fins d'étude paramétrique (conditions opératoires, paramètres physiques), et de simulation "systèmes" (fonctionnements particuliers, mise en série, association avec un convertisseur).

# I Les modèles de pile à combustible

---

L'utilisation de la pile à combustible pour des applications stationnaires ou embarquées exige qu'un environnement complexe lui soit associé (convertisseurs, actionneurs, ...). Nous pouvons définir deux systèmes pile :

- ✓ La pile et ses actionneurs lui permettant de fonctionner, à savoir les actionneurs liés à la gestion des gaz d'alimentation (compresseur compris), à la régulation de la température de la pile, et à la gestion de l'humidification. Ce premier système décrira ce que nous appellerons par la suite la pile environnée.
- ✓ La pile environnée, les convertisseurs ou/et autres organes de stockage.

Comprendre et anticiper le comportement d'un système pile exige une bonne connaissance de chacun des éléments qui le constitue. Pour répondre à ce besoin, de nombreux modèles de pile à combustible ont été établis. Ces modèles se déclinent en deux grandes familles :

- ✓ Les modèles globaux généralement orientés étude de système pile à combustible, voire pile environnée.
- ✓ Les modèles locaux généralement destinés à l'étude de la pile à combustible.

## I.1 Modèles globaux

### I.1.1 Modèles graphiques

Nous évoquerons dans cette partie essentiellement des modèles d'état ; les modèles de type graphes appartenant à cette famille de représentation n'entrent pas le cadre de cette étude. En effet, ce mode de représentation est principalement destiné à des systèmes logiques et/ou à des processus de fabrication automatisés.

Les modèles graphiques de système de pile à combustible que l'on rencontre souvent dans la littérature sont :

- ✓ Le schéma bloc (ou fonction de transfert)
- ✓ L'approche énergétique par bond graph ou par représentation macroscopique énergétique (REM)
- ✓ Le graphe informationnel causal (GIC)

#### I.1.1.1 Schéma bloc

Dans ce type de modélisation, c'est souvent plus les organes qui lui sont associés qui sont représentés par des schémas blocs. La modélisation de la pile en elle-même consiste en une



fonction liant la tension au courant. Par exemple, on peut citer M. Becherif et al. [1] et Zhong Zhi-Dan [2] qui s'intéressent à la modélisation de pile environnée afin de fournir en permanence le maximum de puissance à la charge (MPPT). La figure 1 présente une courbe de tension de pile et de puissance en fonction du courant.  $P_{max}$  est le point de fonctionnement de la pile pour lequel la puissance est maximale.

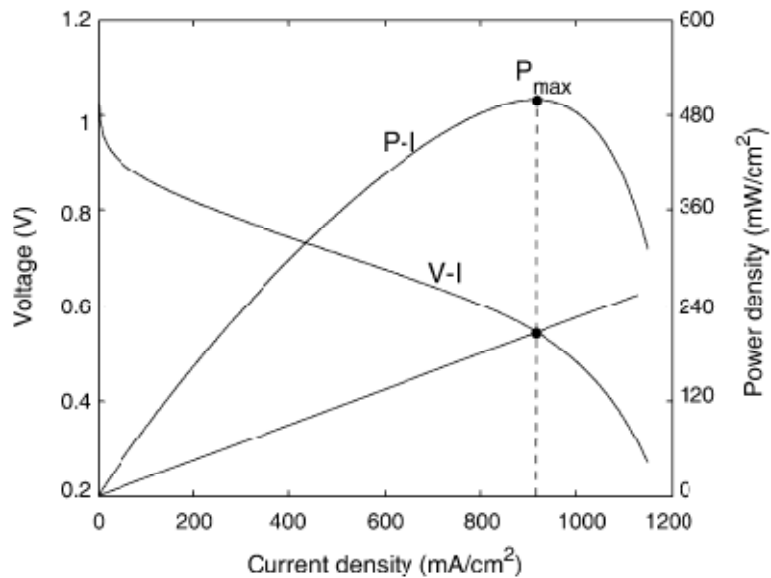


Figure 1 : Courbe typique de polarisation et de puissance d'une pile à combustible.

Le modèle de pile utilisé est basé sur la caractéristique statique de la pile à combustible. La tension de pile est obtenue en retranchant à la tension en circuit ouvert les différentes chutes, d'activation, de membrane et de concentration. L'équation (1) donne la tension de sortie d'une cellule en fonction de ces différentes chutes de tension (ou surtension, selon la dénomination électrochimique). Les chutes de tension sont issues de formules empiriques. Les équations (2) à (5) donnent un exemple de calcul de la chute de tension liée à la membrane.

Nous appellerons :

$V_{cell}$  : la tension aux bornes d'une cellule de pile à combustible

$E_0$  : la tension à vide d'une cellule de pile

$V_{act, cell}$  : les chutes de tensions d'activation

$V_{ohm, cell}$  : les chutes de tension ohmiques, essentiellement liées à la résistance de membrane

$V_{conc, cell}$  : les chutes de tension dues à la limite de diffusion à courant fort.

$I_{cell}$  : le courant de pile

$e_{pm}$  : l'épaisseur de la membrane

## Chapitre 1 : Les modèles de pile à combustible

$R_{ohm}$  : la résistance de membrane

$A_{active}$  : la surface active de la pile

$T$  : la température de pile

$P_{sat}$  : la pression de vapeur saturante

$$V_{cell} = E_0 - V_{act,cell} - V_{ohm,cell} - V_{conc,cell} \quad (1)$$

$$V_{ohm,cell} = R_{ohm,cell} \cdot I_{cell} \quad (2)$$

$$\text{Avec } R_{ohm,cell} = \frac{r_m \epsilon P_m}{A_{active}} \quad (3)$$

$$r_m = \frac{181.6 \left[ 1 + 0.03 \left( \frac{I_{cell}}{A_{active}} \right) + 0.0062 \left( \frac{T}{303} \right)^2 \left( \frac{I_{cell}}{A_{active}} \right)^{2.5} \right]}{\left[ \lambda_m - 0.634 - 3 \left( \frac{I_{cell}}{A_{active}} \right) \right] \cdot \exp \left[ 4.18 \left( T - \frac{303}{T} \right) \right]} \quad (4)$$

$$\begin{cases} \lambda_m (0 < a \leq 1) = 0.043 + 17.81 \cdot a - 39.85 \cdot a^2 + 36 \cdot a^3 \\ \lambda_m (1 < a \leq 3) = 14 + 1.4(a - 1) \end{cases}, \quad (5)$$

Où  $a$  est l'activité de l'eau, égale à la moyenne des pressions partielles de vapeur à l'anode et à la cathode

$$a = \frac{1}{2} \frac{P_{a,vap} + P_{c,vap}}{P_{sat}} \quad (6)$$

Et

$$\log(P_{sat}(T)) = -2.1794 + 0.02953 \cdot (T - 273) - 9.1837 \cdot 10^{-5} \cdot (T - 273)^2 + 1.4454 \cdot 10^{-7} \cdot (T - 273)^3, \quad (7)$$

Il est à noter que ce type de modèle est global et ne permet donc pas une analyse locale des phénomènes. On peut citer par exemple la résistivité de la membrane  $r_m$  qui n'est pas fonction de la position, celle-ci est constante sur toute l'épaisseur de la membrane (4).



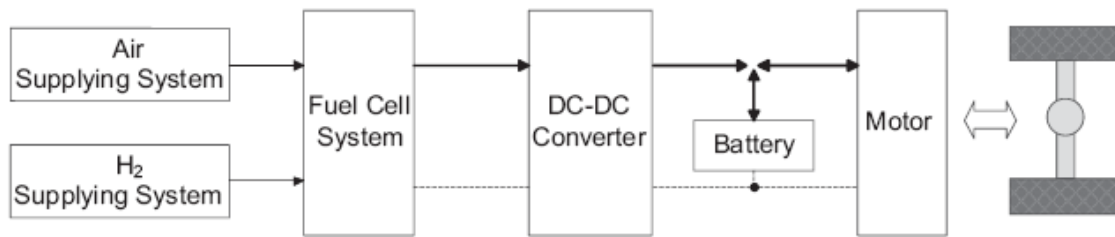


Figure 3 : Véhicule électrique à pile à combustible [4] .

D'autres modèles mettent en avant l'aspect multi-physique de la pile et de la conversion d'énergie électrochimique en énergie électrique et chaleur. Ces modèles sont basés sur les échanges de flux d'énergie.

### 1.1.1.2 L'approche énergétique

Dans le cas de systèmes complexes comme nous avons pu le voir, l'approche graphique semble être celle qui fournit une vision claire du système. Dans le cas de dispositifs énergétiques hétérogènes et multidisciplinaires, une approche énergétique présente l'avantage d'aboutir à des modèles unifiants. Deux méthodes très développées dans la modélisation de système pile sont mises en avant dans divers articles, le bond graph [5] [6] [7] [8] et la représentation énergétique macroscopique (REM).

Le bond graph est donc une analogie entre les échanges de puissance, la flèche symbolise le sens de l'échange (figure 4). Le produit des deux variables qui caractérisent cet échange définit une puissance. On distingue dans les éléments de base du bond Graph (tableau 1), les éléments actifs (sources d'effort ou de flux) et les éléments passifs (ils consomment de la puissance et la convertissent en chaleur ou la stockent). Les éléments sont couplés par des jonctions qui conservent la puissance. Ils existent 4 types de jonctions, celles qui sont iso-effort ou iso-flux, et celles qui transforment les variables effort et flux.

- ✓ 1 signifie jonction iso-flux
- ✓ 0 signifie jonction iso-effort
- ✓ TF signifie que les variables effort-effort sont transformées en flux-flux
- ✓ GY signifie que les variables effort-flux sont transformées en variable flux-effort.

Ces jonctions sont décrites dans le tableau 2. Les coefficients  $a_i$  correspondent à l'orientation de la demi-flèche (+1 dans le sens entrant dans la jonction, et -1 dans le sens sortant).

Chapitre 1 : Les modèles de pile à combustible

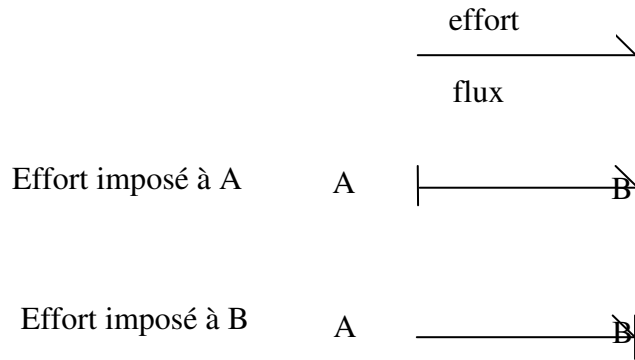


Figure 4 : symbolique des échanges d'énergie.

Eléments	Symboles	Lois génériques	Exemples
Eléments actifs	$S_e \longrightarrow$	$e$ indépendant de $f$	Générateur idéal de tension, pesanteur, pression atmosphérique
	$S_f \longrightarrow$	$f$ indépendant de $e$	Générateur idéal de courant
Eléments passifs monoports	$\longrightarrow R$	$\Phi_R(e, f) = 0$	Résistance électrique, frottement, amortisseur, restriction hydraulique
	$\longrightarrow I$	$\Phi_I(p, f) = 0$	inductance, inertie, masse
	$\longrightarrow C$	$\Phi_C(e, q) = 0$	Condensateur, ressort, réservoir

Tableau 1 : Eléments de base du bond graph [9].

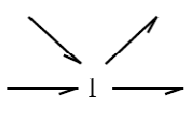
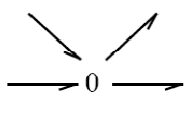
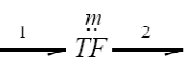
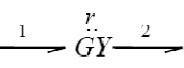
Élément	Symbole	Loi générique	Exemples
Jonctions		$f_1 = f_2 = \dots = f_n$ $\sum_{i=0}^n a_i e_i = 0$	couplage en parallèle en mécanique, en série en électrique et hydraulique
		$e_1 = e_2 = \dots = e_n$ $\sum_{i=0}^n a_i f_i = 0$	couplage en série en mécanique, en parallèle en électrique et hydraulique
		$e_1 = m e_2$ $f_2 = m f_1$	transformateur électrique, levier, réducteur mécanique, couplage de systèmes physiques (conversion électrochimique)
		$e_1 = r f_2$ $e_2 = r f_1$	couplage de systèmes physiques (conversion électromécanique)

Tableau 2 : Eléments de jonction des bond graphs [9].

Une propriété intéressante du bond graph est le respect des règles d'association. En effet, la relation de cause à effet est explicite dans ce mode de représentation et permet ainsi de mettre en évidence les interactions au sein d'un système. La causalité est symbolisée dans la représentation bond graph par un trait orthogonal au lien, appelé « trait causal ».

En considérant les différentes règles énoncées précédemment et les phénomènes de transport de matière et de charges dans la pile, on aboutit au modèle bond graph en figure 5 [10].

Un autre mode de représentation de ces échanges d'énergie proche de la représentation bond graph est la représentation énergétique macroscopique (REM). Tout comme le bond graph, cette méthode a pour but de faciliter les analyses des transferts de puissance dans les systèmes, tout en organisant les éléments de manière à respecter les causalités intégrales (les phénomènes physiques sont nécessairement en causalité intégrale : la cause précède l'effet).

La symbolique REM est présentée dans le tableau 3. Les sources sont représentées par un ovale vert. Les éléments d'accumulation d'énergie sont représentés par un rectangle orange et sa diagonale. Il est à noter que contrairement au bond graph, dans ce mode de représentation, on ne distingue pas l'accumulation d'énergie potentielle et l'accumulation d'énergie. Enfin, les éléments qui symbolisent la conversion d'énergie (sans accumulation ni pertes) sont de trois sortes et tous de couleur orange : un carré pour une conversion électrique, un cercle pour

# Chapitre 1 : Les modèles de pile à combustible

une conversion électromécanique, et un triangle pour une conversion mécanique.

Un exemple de représentation énergétique macroscopique d'une couche de réaction de pile à combustible de type PEM est présenté figure 6 [11]. Une couche consiste en une association de différents domaines énergétiques, symbolisés par un élément de couplage multi-physique. Cet élément décrit le gaz circulant dans la couche. Les chutes de tension liées à cette couche sont prises en compte. Et on procède ainsi de suite pour chacune des couches qui constituent une cellule de pile. Toutes les contributions à la tension de cellule sont connectées en un élément d'accouplement dans le même domaine énergétique pour former la tension de pile. Cette approche permet de tenir compte de la fluïdique et de l'aspect électrique dans un même modèle. Il est également possible de venir greffer l'aspect thermique (Figure 7).

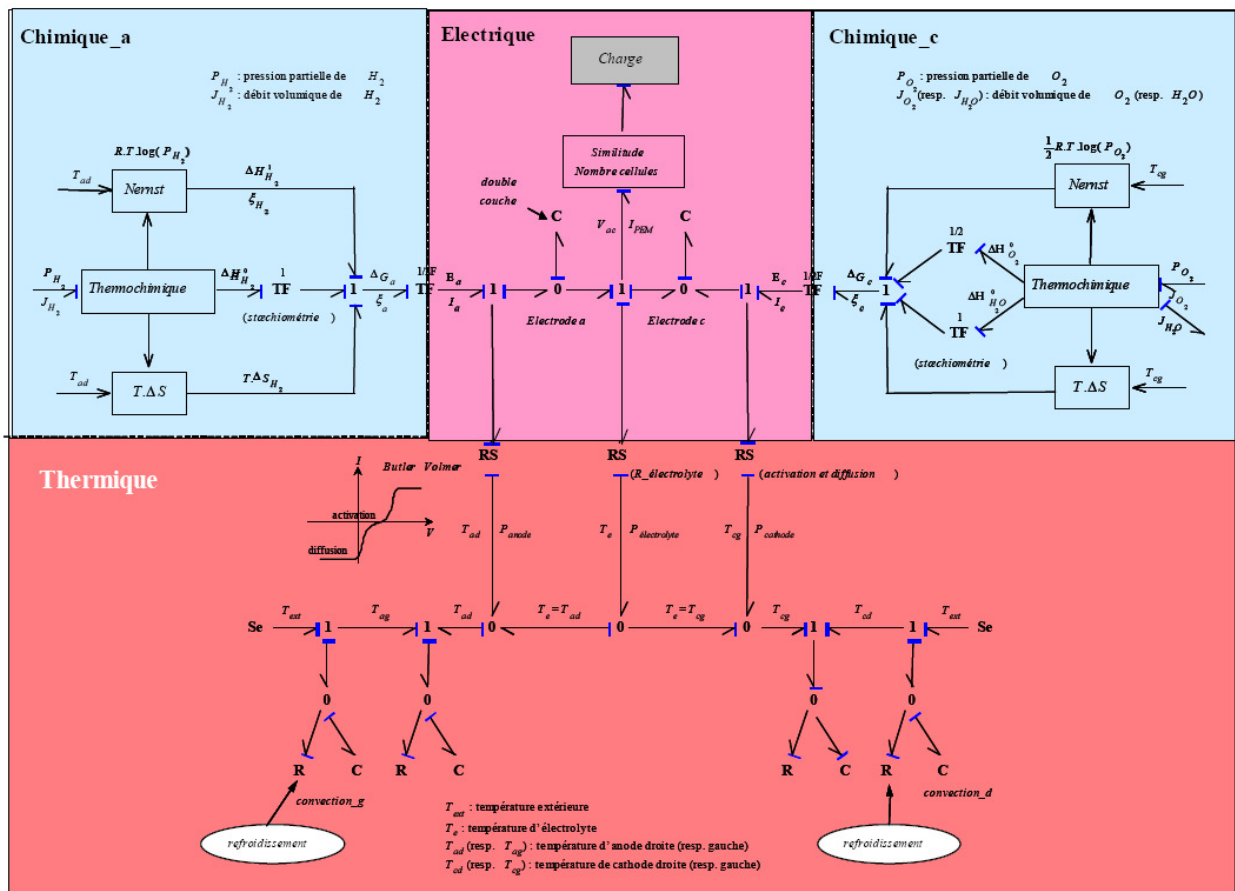


Figure 5 : Modèle bond graph d'une pile à combustible [12].

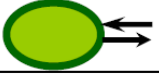

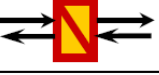



	Source		Transformation multi physique		Accumulation
	Transformation mono physique		Couplage multi physique		Couplage mono physique

Tableau 3 : Récapitulatif des pictogrammes du formalisme REM [13]

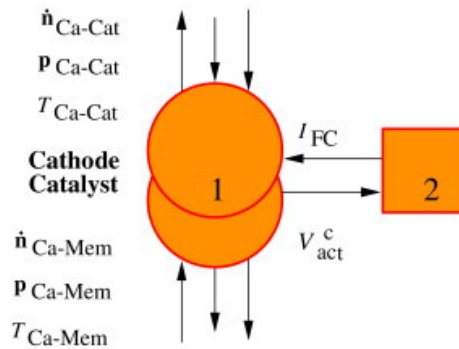


Figure 6 : Représentation macroscopique énergétique d'une couche de réaction côté cathode [11].

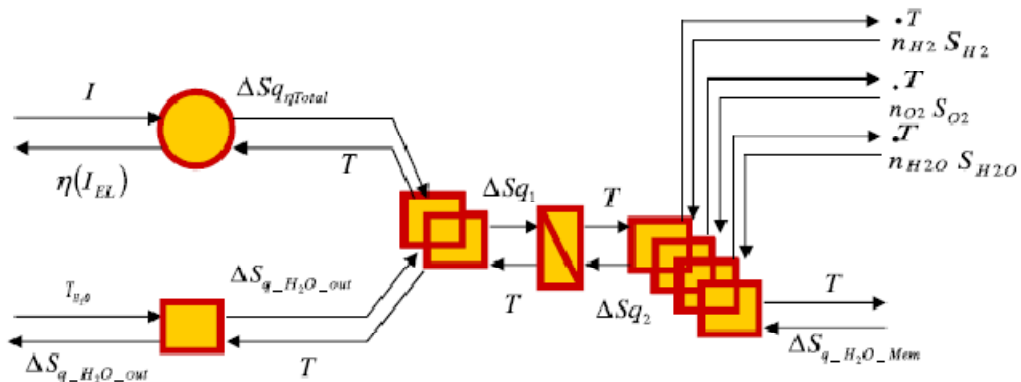


Figure 7 : Modélisation thermique d'un stack pile à combustible de type PEM par REM [14].

Le mode de représentation REM utilise comme nous l'avons vu des pictogrammes de formes et de couleurs différentes, ce qui permet pour la représentation de systèmes complexes d'avoir une vue d'ensemble claire et de repérer ainsi les éléments clés. La REM est clairement utilisée en vue de proposer une structure de commande de système avec un nombre défini de composantes de puissance. Dans le même mode de pensée, un précurseur de cette forme de représentation est le Graphe Informationnel Causal (GIC). La différence majeure avec la REM est que l'approche n'est pas énergétique mais elle conserve la propriété de causalité. La REM est une extension du GIC à des systèmes structurels plus complexes.



### 1.1.1.3 Le GIC

Comme nous l'avons précisé précédemment, le GIC [15, 16] a été le premier formalisme graphique destiné à décrire un processus physique en vue de structurer sa commande tout en respectant la causalité naturelle intégrale (sortie ne peut être qu'une fonction intégrale des entrées) du système. Le formalisme GIC utilise deux éléments appelés processeurs qui caractérisent la relation entrée-sortie d'un objet physique. Le processeur rigide décrit une relation atemporelle et est représenté par une double flèche inscrite dans une ellipse. La double flèche précise la réversibilité de la relation au sens causal du terme. Dans ce cas la causalité est dite externe, elle est imposée par les autres objets qui lui sont connectés.

Le processeur causal caractérise une relation dépendante du temps et dont la causalité est interne, indépendante des objets auxquels il est connecté. Il en découle que ce sont ces processeurs qui imposent la causalité au processeur causal. Le processeur causal est symbolisé par une simple flèche inscrite dans une ellipse (cf. figure 8). La simple flèche traduit la nature non réversible (au sens causal) de la relation.



Figure 8 : Processeur élémentaire du GIC

A titre d'exemple, la bobine et le condensateur seront représentés par un processeur causal, en revanche, une résistance qui est un élément dissipatif sera représentée par un processeur rigide (figure 9).

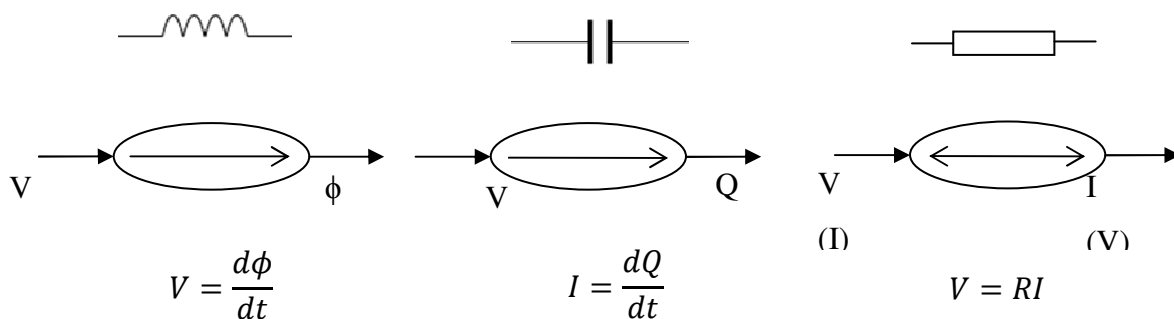


Figure 9 : Exemples de relations causales et rigide.

## Chapitre 1 : Les modèles de pile à combustible

Ainsi, l'association de processeurs de base permet de mettre en évidence les éléments réservoir d'énergie et les éléments convertisseurs d'énergie sans accumulation.

Une étude de source hydride comprenant une éolienne et une pile à combustible [17] est faite par une méthode GIC. Le but de ce travail est d'obtenir un modèle permettant l'analyse du système dans son ensemble et d'établir une stratégie de contrôle. Un exemple de représentation par graphe informationnel causal d'une pile à combustible est présenté en figure 11. Derrière les éléments  $R_i$  se cachent les relations tension-courant précisées ci-dessous :

- ✓  $R_1$  : correspond à l'équation de Nernst (potentiel thermodynamique),
- ✓  $R_2$  : correspond à la tension aux bornes d'une cellule exprimée en fonction de la tension de Nernst, des chutes d'activation et des chutes ohmiques,
- ✓  $R_3$  : correspond aux chutes ohmiques,
- ✓  $R_4$  exprime la tension d'activation lorsque la capacité de double couche est prise en compte (cf. schéma électrique équivalent de la pile, figure 10),
- ✓  $R_5$  exprime le courant capacitif ( $i_c$ ) en fonction du courant de pile,
- ✓  $R_6$  exprime le courant  $i_{Ra}$ ,
- ✓  $R_7$  et  $R_8$  correspondent à la variation de pression d'hydrogène et d'oxygène dans la pile respectivement.

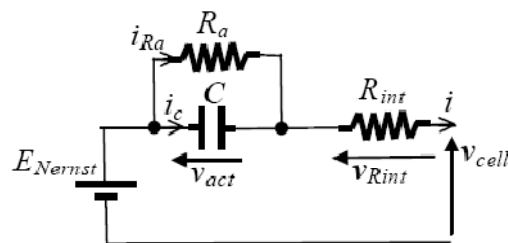


Figure 10 : Circuit équivalent d'une pile à combustible [17].

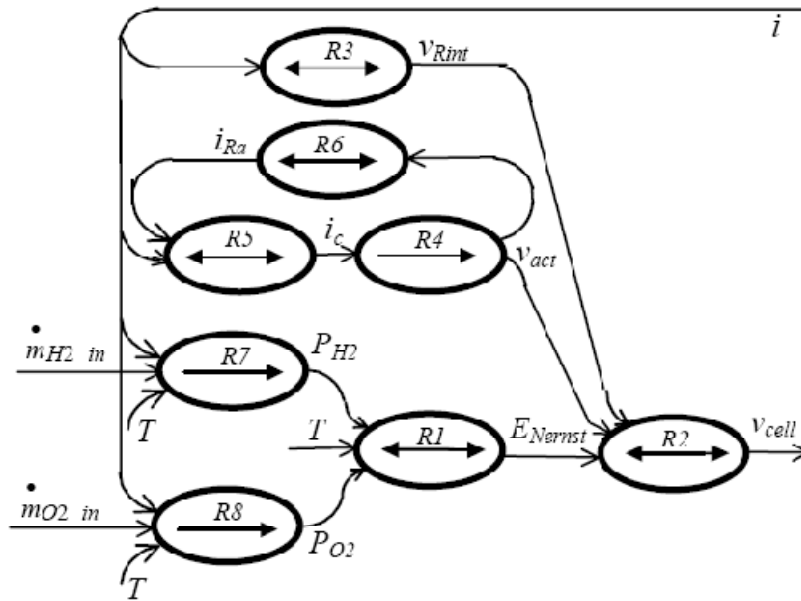


Figure 11 : GiC d'une cellule de pile à combustible de type PEM [17].

Ces différents modes de représentation graphique trouvent leur place dans l'étude des systèmes faisant intervenir différents domaines de la physique, et où les échelles et les constantes de temps peuvent être très disparates. La pile à combustible environnée et les systèmes pile se prêtent donc tout à fait à ce choix de représentation. Cependant, bien que souvent ces représentations soient qualifiées de modèle, ce n'est qu'une étape qui précède la modélisation proprement dite des dispositifs que l'on souhaite étudier. Comme nous l'avons précisé, ce formalisme permet une représentation claire et unifiée de systèmes pluridisciplinaires complexes. Le tableau 4 compare les principales représentations graphiques présentées précédemment. Nous nous sommes limités à ces trois méthodes cependant d'autres méthodes proches du GIC ou du bond graph existent (une étude comparative est présentée dans les travaux de thèse de W. Lhomme [18]).

Unifier la représentation d'un système conduit à la modélisation macroscopique des éléments de celui-ci. La démarche que nous avons choisie d'adopter est à mi-chemin entre la modélisation globale et la modélisation locale.

Afin de mieux comprendre ce qu'apportent nos travaux de recherche, nous allons présenter brièvement les différents modèles locaux de pile.

<i>Approche</i>	<i>Bond Graph</i>	<i>GIC</i>	<i>REM</i>
Domaines	Multi domaine	Multi domaine	Multi domaine
Modulaire	Oui	Oui	Oui
Energétique	Oui	Non	Oui
Causale	Principalement	Oui	Oui
Multiplés paramètres	A évaluer [19]	A évaluer	Oui
Logiciel dédié	20-sim	Matlab Simulink	Matlab Simulink
Commande	Fonction de transfert du système	Oui	Oui

Tableau 4: Spécificités des différentes approches graphiques [20]

### I.1.2 Modèles circuits électriques équivalents.

Les modèles circuits électriques sont généralement destinés à un usage système, c'est-à-dire qu'ils ont pour but l'étude du fonctionnement d'un système électrique comportant une pile à combustible. Dans la littérature, les modèles rencontrés vont du plus simple modèle dont une représentation schématique est donnée en figure 12 à des modèles plus complexes voire sophistiqués [21, 22, 23, 24]. La figure 13 illustre à partir d'un modèle de cellule électrochimique usuel, figure 13-c (représentation de Randles), les différentes variantes qui peuvent en être faites selon le choix de granularité voulue. A titre d'exemple, l'étude de la couche de réaction est souvent menée en approximant l'impédance de Warburg, notée  $Z(w)$  par une ligne de transmission comme l'indique la figure 13-f.

Les éléments du circuit électrique équivalent sont identifiés par différentes techniques de caractérisation expérimentale dont la plus répandue est la spectroscopie d'impédance. Cette méthode consiste à superposer à la composante continue du courant (respectivement de la tension) une composante sinusoïdale de fréquence variable (quelques mHz à quelques kHz) et de mesurer l'amplitude des oscillations en tension (respectivement en courant). Le rapport variation de tension sur variation du courant est égale au module de l'impédance complexe et le déphasage des oscillations en tension (respectivement en courant). Le rapport variation de tension sur variation du courant est égal au module de l'impédance complexe, et le déphasage

entre le courant et la tension à son argument. On trace ainsi pour chaque valeur moyenne de courant de pile (respectivement de tension) le spectre d'impédance sur un diagramme de Nyquist. Par principe, cette méthode de caractérisation donne lieu à des modèles qualifiés de « petits signaux » qui ne sont donc valables qu'autour d'un point de fonctionnement.

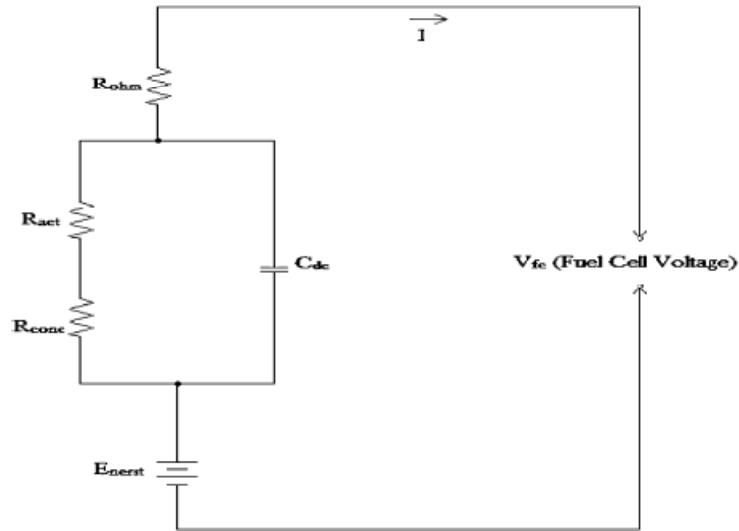


Figure 12 : Modèle dynamique circuit électrique équivalent d'une pile à combustible de type PEM [25]

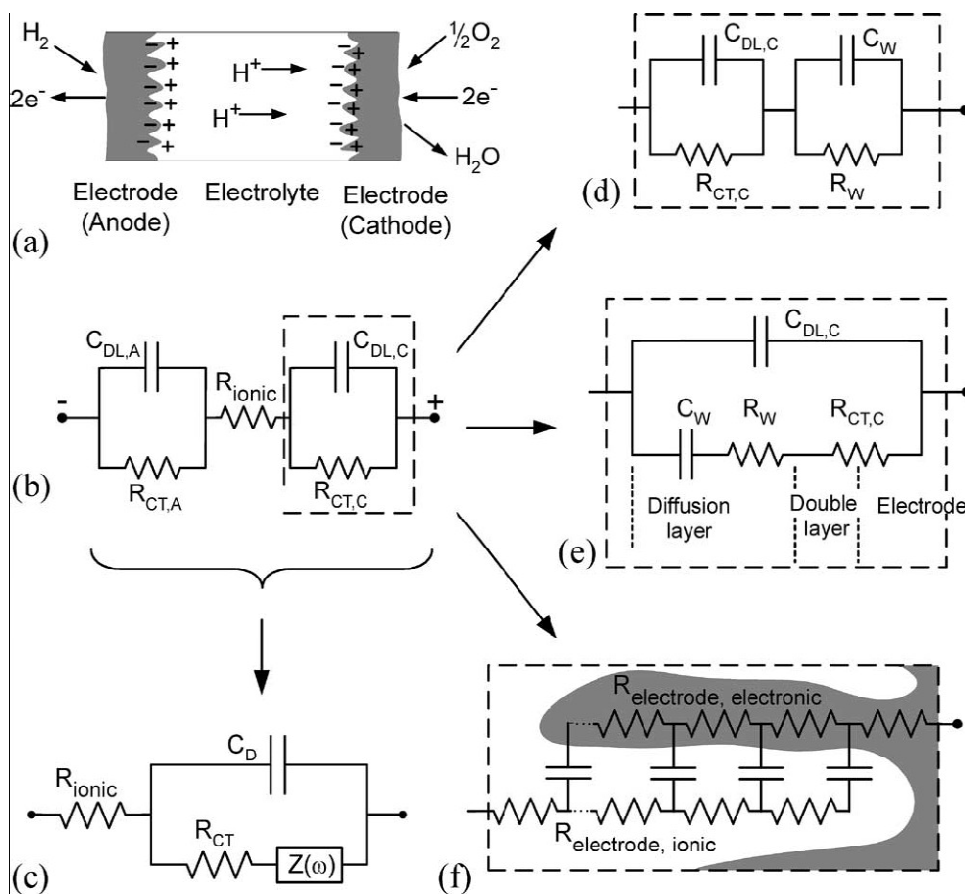


Figure 13 : Modèle circuit électrique équivalent plus ou moins fin. [26]

L'étude de systèmes électriques exige parfois de développer des modèles « grands signaux » [27-28]. Si on ajoute au besoin de la gestion de l'ensemble, le besoin de superviser l'état de la pile, ce modèle doit non seulement être orienté système mais de surcroît être suffisamment fin, selon le suivi des phénomènes du cœur de pile que l'on souhaite [29].

Par abus de langage, on parle souvent de modèle équivalent circuit électrique alors qu'il s'agit en réalité d'une représentation sous forme de circuit électrique. En effet, derrière une représentation simple sous forme circuit, le modèle en arrière plan peut s'avérer plus complexe. La représentation sous forme de circuit électrique présentée en figure 12 est de structure simple : une source de tension correspondant au potentiel de Nernst en série avec quelques résistances représentant les chutes de tension d'activation, de concentration et ohmique (essentiellement due à la membrane), la double couche électrique (située aux interfaces membrane/électrode) est représentée par  $C_{dc}$ . R. Seyezhai et al. [30] ont étudié un onduleur multi-niveaux hybride alimenté par une pile à combustible. Un modèle dynamique de pile à combustible adapté à l'étude de l'ensemble pile-convertisseur a donc été développé. C'est donc naturellement que les auteurs ont orienté la programmation de leur modèle vers un logiciel de simulation de système électrique tel que SIMULINK. Les impédances du circuit équivalent sont déterminées de manière empirique ou semi-empirique. A titre d'exemple l'équation (9) donne le potentiel de Nernst en fonction des pressions partielles des réactants et l'équation (10) la chute d'activation, les coefficients  $\xi_i$ ; étant identifiés expérimentalement. Enfin, la tension aux bornes de la pile à combustible s'obtient en retranchant à la tension de Nernst les chutes de tension d'activation, de tension ohmique et de concentration (cf. équation (8)).

$$V_{fc} = E_{Nernst} - V_{act} - V_{ohm} - V_{conc} \quad (8)$$

$$E_{Nernst} = \frac{\Delta G}{2F} + \frac{\Delta S}{2F}(T - T_{ref}) + \frac{RT}{2F} \left[ \ln(P_{H_2}) + \frac{1}{2} \ln(P_{O_2}) \right] \quad (9)$$

$$V_{act} = \frac{\Delta G}{2F} + \frac{\Delta S}{2F}(T - T_{ref}) + \frac{RT}{2F} \left[ \xi_1 + \xi_2 T + \xi_3 T \ln(C_{O_2}) + \ln(I) \right] \quad (10)$$

La dynamique fluide a également été prise en compte au travers d'une relation faisant intervenir la pression partielle de l'hydrogène (respectivement l'oxygène) et le débit d'hydrogène entrant dans la pile (respectivement d'oxygène).

$$P_{H_2} = \frac{1}{1 + \tau_{H_2} s} (q_{H_2}^{in} - 2K_r I) \quad (11)$$

$$P_{O_2} = \frac{1}{1 + \tau_{O_2} s} (q_{O_2}^{in} - 2K_r I) \quad (12)$$

## Chapitre 1 : Les modèles de pile à combustible

La constante  $K_r$  est définie comme étant le rapport entre le taux d'hydrogène et le courant de pile.

$$q_{H_2}^r = \frac{NI}{2FU} = 2K_r I \quad (13)$$

Où  $U$  est le facteur d'utilisation

$K_{H_2}$  gain du débitmètre d'hydrogène

$K_{O_2}$  gain du débitmètre d'oxygène

$\tau_{H_2}$  constante de temps du débitmètre d'hydrogène

$\tau_{O_2}$  constante de temps du débitmètre d'oxygène

$q_{H_2}^r$  débit d'hydrogène ayant réagi

$q_{H_2}^{in}$  débit d'hydrogène entrant dans la pile

$q_{O_2}^{in}$  débit d'oxygène entrant dans la pile

$P_{H_2}$  pression partielle d'hydrogène

$P_{O_2}$  pression partielle d'oxygène

$F$  constante de Faraday

$I$  courant de pile

$N$  : nombre de cellules du stack

Ce type de modélisation est clairement orienté système, ce sont des modèles dynamiques globaux qui permettent de prédire la réponse électrique (tension ou courant) du stack. Ces modèles n'ont pas pour but d'analyser les phénomènes du cœur de pile. Dans ce but des modèles basés sur les équations de transport de masse des réactants et des produits avec ou sans couplage thermique sont établis. Un bref état des lieux est fait à ce sujet dans le paragraphe qui suit, nous terminerons enfin cette partie par le choix de modélisation que nous avons fait.

## I.2 Modèles locaux

### I.2.1 Modélisation sous forme d'équations aux dérivées partielles couplées

Ces modèles sont destinés à étudier la pile proprement dite, à savoir sans les différents actionneurs qui l'environnent (régulateurs de débits, de pression, compresseurs ...).

De nombreux modèles ont été développés du 1D au 3D [31, 32] et plus ou moins complexes afin de prédire et améliorer les performances de la pile selon les conditions opératoires et/ou en fonction de la structure de la pile (forme et taille des canaux, type de membrane...) [33].

Selon à quoi l'on destine le modèle, la granularité diffère, on peut citer par exemple le cas des

modèles qui mettent l'accent sur la membrane, sur la répartition de densité de courant ou sur les canaux de distribution de gaz. Bien évidemment, sachant que les conditions opératoires ainsi que la structure de la pile influent sur ses performances, ils ne peuvent être exclus d'un modèle qui vise à prédire les performances de la pile.

### *1.2.1.1 Etude de la membrane*

La membrane est un des éléments clés de la pile qui influe fortement sur les performances de la pile [34, 35]. La mise en équation des phénomènes de transport dans la membrane peut être divisée en 4 catégories :

- ✓ Les modèles diffusifs qui ne considèrent qu'un seul état de la membrane, une seule phase à l'équilibre vapeur où le transport des espèces se fait alors par diffusion.
- ✓ Les modèles hydrauliques qui traitent la membrane et l'eau comme deux éléments distincts où l'équation de transport d'une espèce se fait en lien avec l'autre et vis-versa (eau/membrane et membrane/eau). On retrouve dans ces équations de transport les coefficients de diffusion binaire.
- ✓ Les modèles microscopiques qui reposent sur la mécanique statistique, la dynamique moléculaire<sup>1</sup>, et l'expérimentation pour décrire les phénomènes de transport dans la membrane.
- ✓ Et enfin les modèles qualifiés d'hybrides parce qu'ils sont une combinaison de ces différents modèles. Bien évidemment cette combinaison de modèles vise à améliorer la capacité du modèle résultant à décrire plus de variables et donc à avoir une description plus fine du comportement de la membrane.

Une étude comparative de modèles de membrane a été menée par M.M. Nasef [36]. Il met l'accent sur les avantages et les inconvénients des différents modèles (tableau 5), et, plus intéressant, sur les limites et domaines de validité des modèles. A titre d'exemple, le modèle de Springer [37] et al. n'est précis que pour une membrane modérément ou fortement

---

<sup>1</sup> La dynamique moléculaire consiste à étudier la trajectoire d'une molécule en appliquant les lois de la mécanique classique newtonienne cad à simuler les mouvements atomiques au cours du temps.



hydratée (70 à 100% d'humidité relative) et de surcroît ne traite que des membranes de type Nafion®.

Model	Merits	Demerits
Springer's et al. (diffusion model)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Accounts for the variable conductivity of the membrane.</li> <li>2. Able to determine the conductivity of the membrane in moderate and high hydration cases.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. It is an experimental based model, not based on physics of conductivity.</li> <li>2. Is restricted only for 1100EW Nafion membrane.</li> <li>3. Not useful in predicting behavior of other types of membranes.</li> <li>4. Fails to describe the water concentration gradient through the membrane when a saturation case is considered.</li> <li>5. Only the dry membrane density and the water diffusivity are used to embed the membranes property to the model.</li> </ol>
Thampan et al. (DGM)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Rely on physical as well as empirical bases.</li> <li>2. As a DGM it has a good ability to describe water transport in porous membranes.</li> <li>3. It uses the viscosity term to represent the interaction between the membrane-water properties into the model.</li> <li>4. Since the model is semi-empirical, it can be used to model membranes other than Nafion 117.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. The model treats the diffusivity of water molecules the same way as the hydronium ion, which violates the mechanics of the convection leading to inaccurate results for both the conductivity and water gradient isotherms.</li> <li>2. The model gives good results only at very low water content, so it is reliable only for the case of vapor equilibrated membranes.</li> <li>3. The model needs validation by various experimental data.</li> </ol>
The Binary Friction Model (BFM)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Rely on analytical bases.</li> <li>2. Able to describe other types of membranes other than perfluorinated ones.</li> <li>3. Able to represent membrane's structure relying on the tortuosity and porosity factors.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Can't predict the changes introduced by the membrane preparation methods.</li> <li>2. The diffusivity and viscosity are the only representatives for the membrane materials through the model.</li> <li>3. The membranes should be prepared before modeling to obtain actual data such as diffusivity and viscosity constants.</li> </ol>
Bernardi-Verbruge model	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Rely on analytical bases.</li> <li>2. Able to describe other types of membranes other than perfluorinated ones.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Can't predict the changes introduced by the membrane preparation methods.</li> <li>2. Doesn't count for the membranes' structure.</li> <li>3. The membranes should be prepared before modeling to measure material constants.</li> </ol>

Tableau 5 : Avantages et inconvénients de modèles de membrane [36]

### 1.2.1.2 Etude de la répartition de densité de courant

La répartition locale de densité de courant d'une pile à combustible dépend de nombreux facteurs, l'on peut citer la non-homogénéité de la couche de réaction (ou couche catalytique), une distribution de gaz à la surface de cellule non-homogène, un noyage partiel et donc un accès localement difficile des réactants aux sites catalytiques, un gradient de température...

Parmi tous ces facteurs, l'un des plus critiques est le noyage qui affecte sévèrement et durablement, voire définitivement, la pile [38, 39]. A. Jamelkhorshid et al. [40] se sont plus particulièrement intéressés au noyage partiel des couches de diffusion d'une pile et sur ses répercussions. Un modèle en 2 dimensions stationnaire de la couche de diffusion cathodique a été établi afin de prédire le noyage ainsi que la distribution de densité de courant qui en résulte (figure 14). Comme on peut le voir sur la figure 14a, lorsque l'humidité relative augmente une grande partie de la couche de diffusion est noyée, ce qui se traduit par une diminution de la surface active accessible à l'oxygène. Au fur et à mesure que la portion de surface noyée augmente, la densité de courant se dégrade (cf. la figure 14b) ce qui se traduit par une limitation du courant moyen (à partir d'une humidité relative à la cathode de 60%, cf.

figure 14c).

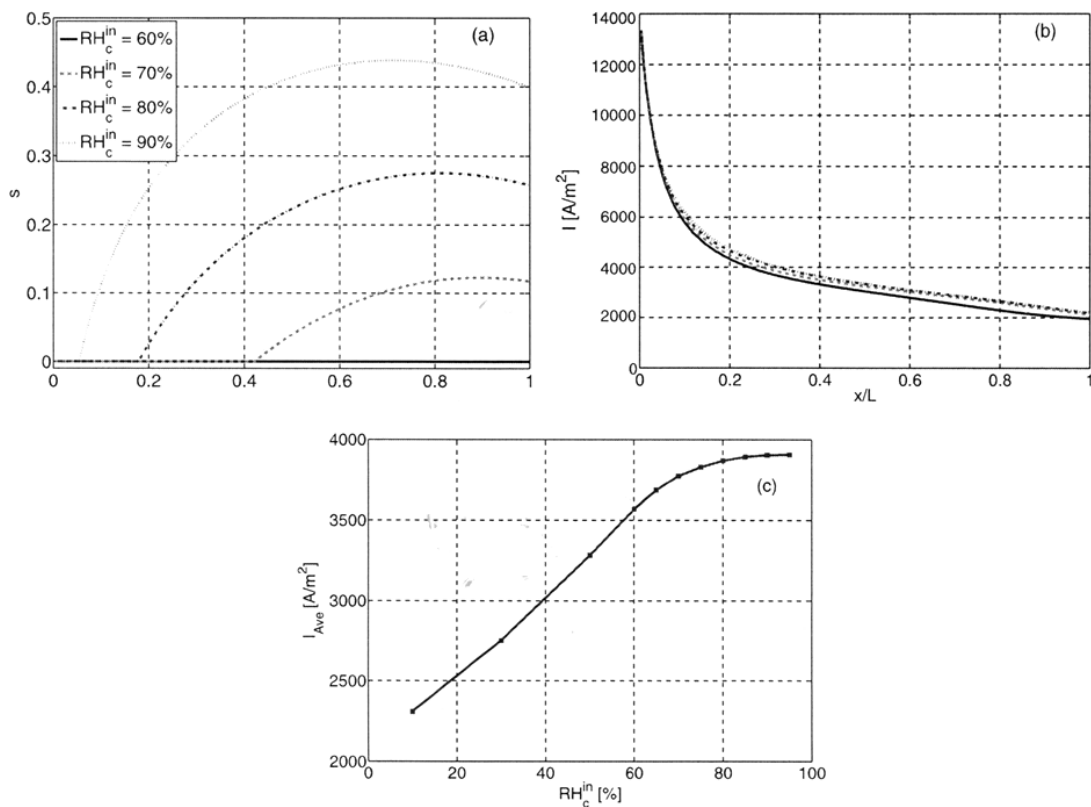


Figure 14 : Influence de l'humidité relative à la cathode sur (a) la saturation en eau liquide (b) la densité locale de courant et (c) la valeur moyenne de la densité de courant (Humidité relative à l'anode = 100%, stœchiométries des gaz à l'anode et à la cathode = (1.2, 1.75),  $T=353K$ , et  $P_c=1$  atm) [40].

Le noyage peut être également dû à une mauvaise évacuation de l'eau produite, c'est pourquoi certains modèles mettent l'accent sur les plaques bipolaires dont le rôle est multiple. Outre le fait qu'elles permettent la distribution des gaz ainsi que l'évacuation de l'eau, elles conduisent l'électricité produite. Par conséquent, en optimisant le dimensionnement des plaques bipolaires, on tend à améliorer de manière significative la densité de puissance d'une pile à combustible.

### 1.2.1.3 Impact des canaux de distributions de gaz

De nombreux travaux de recherche se sont concentrés sur la distribution de gaz dans la pile, notamment sur la forme et la profondeur des canaux [41, 42].

Y. Ming et al. [43] se sont intéressés à l'influence des canaux sur la répartition de densité de courant de pile. En comparant le fonctionnement de piles avec différents types de canaux<sup>2</sup> (figure 15), les auteurs déterminent le type de canaux qui permet d'obtenir la meilleure densité de puissance (figure 16).

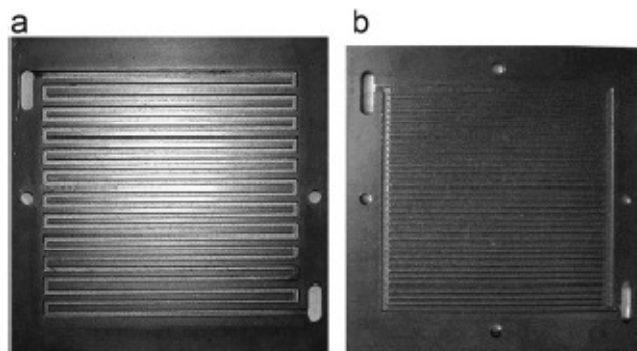


Figure 15 : Canaux utilisés pour l'étude comparative (a) serpentin (b) distribution parallèle [43].

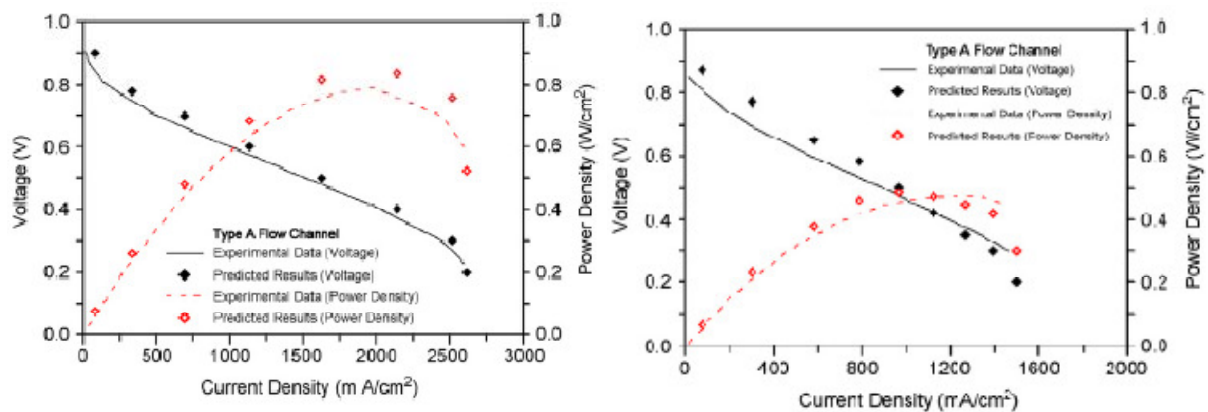


Figure 16 : Comparaison de la tension et de la puissance obtenues par simulation et

<sup>2</sup> 3 types de canaux sont étudiés, les plus souvent utilisés dans les pile à combustible

expérimentalement pour les canaux de distribution en serpentin (figure de gauche) et en parallèle (figure de droite).

La figure 17 montre la comparaison des distributions de concentration d'oxygène pour des canaux de distribution en serpentin (a) et en parallèle de flux (b). Dans le cas (b), on constate un net appauvrissement (moins prononcé dans le cas (a)). Cette forte disparité se traduit par de moins bonnes performances de la pile dans le cas de canaux de distribution parallèle que dans le cas des canaux de type serpentin. L'hétérogénéité de la distribution d'oxygène implique également une hétérogénéité forte dans le cas des canaux en serpentin pour la distribution de densité de courant. Comme indiqué en figure 18, la densité de courant dans la région du milieu est proche de zéro pour des canaux d'écoulement parallèle, ce qui a pour conséquence des performances médiocres.

Cette étude montre à l'évidence le fort impact que peut avoir le dimensionnement des canaux sur les performances d'une pile à combustible.

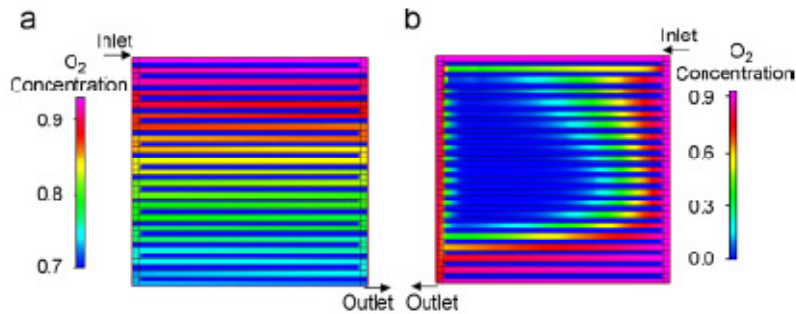


Figure 17 : Concentration en oxygène sur la plaque bipolaire cathodique (a) canaux en serpentin, (b) en parallèle (tension de pile = 0.6V sous pression atmosphérique et 100% d'humidité relative).

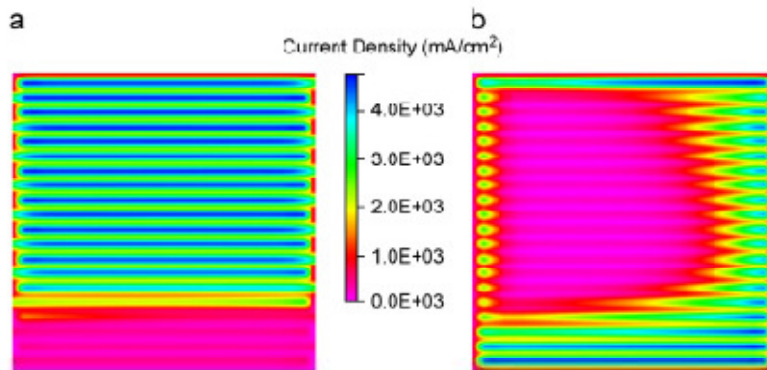


Fig. 8. Current density distribution in the collector: (a) serpentine and (b) parallel (cell voltage = 0.2, other conditions in Table 2).

Figure 18 : Répartition de la densité de courant sur la plaque collectrice (a) canaux en

serpentin (b) en parallèle tension de pile = 0.2V sous pression atmosphérique et 100% d'humidité relative).

Les divers phénomènes physico-chimiques du cœur de pile, comme nous l'avons vu, sont complexes et fortement couplés ; de nombreux modèles ont été développés mettant l'accent sur tel ou tel constituant de la pile. A cela s'ajoute la problématique du changement de phase et de l'espace : modèle 1D, 2D ou 3D. Il est entendu que selon les objectifs visés, les conditions opératoires et la problématique, il n'est pas toujours nécessaire de s'orienter sur des modèles très fins. Si le but n'est pas de faire de l'optimisation de conception de pile, mais d'établir un modèle comportemental d'une pile à combustible afin de l'étudier dans un système électrique, l'usage qui sera fait de celle-ci peut suffire à réduire le domaine d'étude plus ou moins fortement. Cependant, il ne faut pas s'affranchir de certaines variables qui nécessitent un suivi de chaque instant (par exemple la répartition d'eau) pour la pérennité de la pile. C'est pourquoi, dans ce qui suit, nous allons nous intéresser aux modèles de pile qui décrivent les phénomènes du cœur de pile, et dont la représentation est sous forme circuit électrique afin d'en simplifier l'étude lorsque celle-ci est incorporée dans un système.

### **I.2.2 Représentation des phénomènes du cœur de pile sous forme de circuits électriques couplés**

Contrairement aux modèles de pile de type circuit électrique qui ont été développés dans la première partie de ce chapitre (modèles globaux), il s'agit dans cette partie de modélisation locale qui utilise une représentation sous forme de circuit électrique équivalent. Le principal avantage de ces modèles est qu'ils sont valables dans toute la plage de courant de la pile (modèle grands signaux), et de surcroît, ils autorisent une analyse plus ou moins fine de certaines grandeurs locales. L'application visée est la simulation de systèmes électriques [44]. Par exemple, l'on peut citer C. Wang et al. [44] qui ont établi un modèle de pile à combustible implantable dans un environnement Simulink<sup>®</sup> ou PSpice<sup>®</sup> (logiciels dédiés à des applications systèmes électriques). La figure 19 présente comment la tension de sortie de pile est calculée à partir des différentes chutes de tension, d'activation, de concentration et ohmique. A chacune de ces chutes correspond un circuit électrique équivalent (figure 21 à figure 23). Cependant, grands nombres de composants sont déterminés de manière empirique, seules les fonctions  $f_i$  et le calcul de la tension à vide de pile sont calculées (équations (14) à (16)). De plus, ce modèle est établi pour une cellule de pile à combustible, le modèle du stack quant à lui est obtenu en multipliant la tension de sortie d'une cellule par le nombre de cellules qui

## Chapitre 1 : Les modèles de pile à combustible

composent le stack.

$$f_1(I, T) = -\frac{N_{cell}RT}{2F} \ln[p_{H_2}^* \cdot (p_{O_2}^*)^{0.5}] + N_{cell}k_E(T - 298) \quad (14)$$

$$f_2(T) = N_{cell}E_{d,cell} \quad (15)$$

$$f_3(T) = (T - 298) \cdot a \quad (16)$$

Où T est la température [K]

$N_{cell}$  : le nombre de cellules du stack

$K_E$  : constante empirique permettant de calculer la tension à vide [V.K<sup>-1</sup>]

$P^*$  : pressions partielles des réactants arrivant aux couches de réactions calculées grâce à la relation de Stefan-Maxwell [Pa]

$E_{d,cell}$  : est la chute de tension due au retard de l'arrivée des gaz lors d'un changement de consigne en courant [V]

a : constante de Tafel [V.K<sup>-1</sup>]

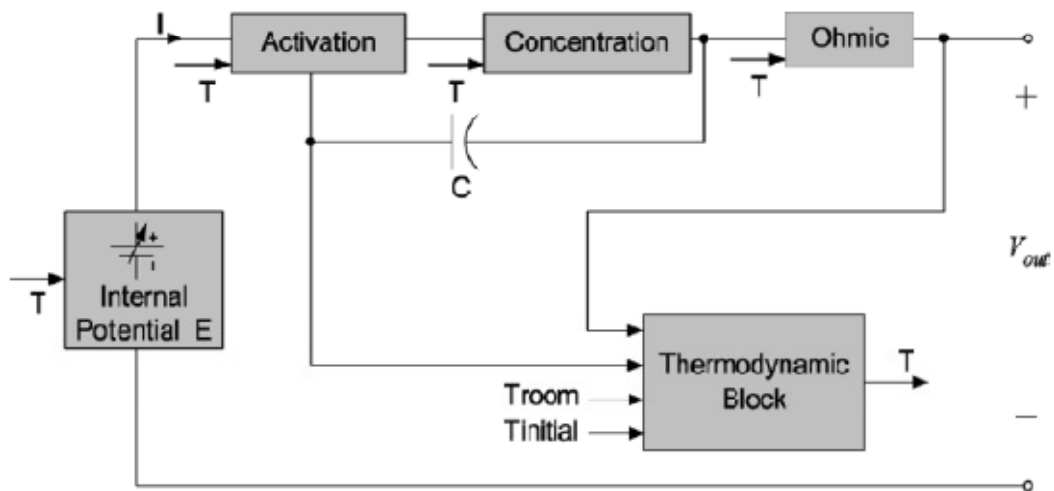


Figure 19 : Diagramme de construction d'un modèle électrique de pile à combustible sous le logiciel PSPICE [44].

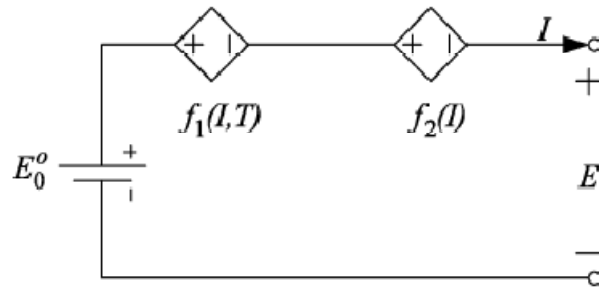


Figure 20 : Circuit électrique équivalent pour déterminer la tension à vide<sup>3</sup> de la pile [44].

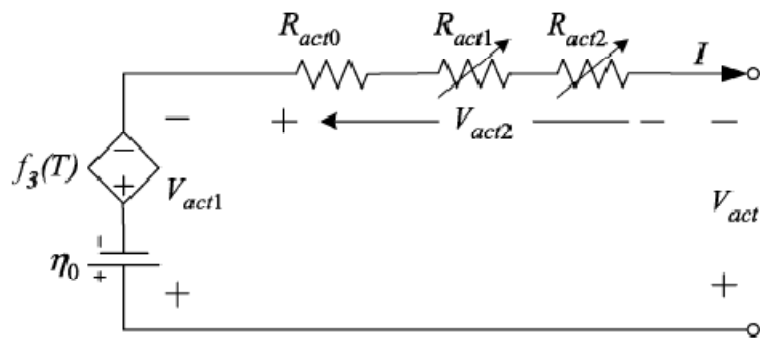


Figure 21 : Circuit électrique équivalent correspondant aux chutes d'activation [44].

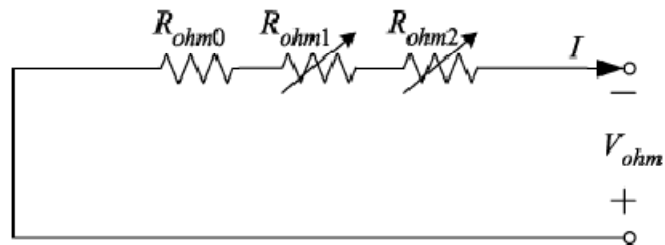


Figure 22 : Circuit électrique équivalent correspondant aux chutes ohmiques [44].

<sup>3</sup> Dénommé dans l'article « internal potential ».

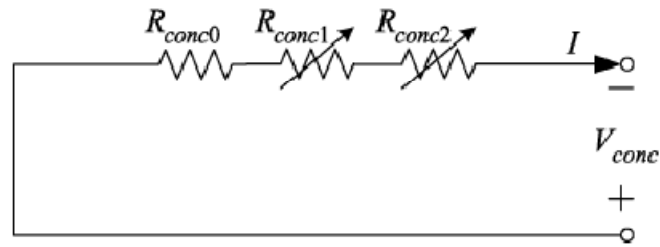


Figure 23 : Circuit électrique équivalent correspondant aux chutes de concentration [44].

De manière générale, une étude bibliographique approfondie a montré que les modèles dynamiques établis ne dépendent que d'une variable d'espace, ce qui en soit n'est pas obligatoirement limitant. D. S. Falcao et al. [45] ont montré que sous certaines conditions opératoires, il n'est pas nécessaire de modéliser la pile en 3 dimensions.

Dans ce manuscrit, nous proposons d'établir un modèle local sous forme circuit électrique qui tienne compte de l'hétérogénéité de fonctionnement qui peuvent se présenter entre cellule d'un stack.

Enfin, nous terminerons par une validation d'un modèle quant à l'usage auquel il est destiné à savoir l'étude de système électrique.





# II Modélisation d'une pile PEM par analogie électrique des phénomènes de transport

---

## II.1 Introduction

La gestion efficace d'un système utilisant une pile à combustible repose sur la connaissance et la prise en compte des effets internes à cette source d'énergie. Il est par exemple fondamental de comprendre et décrire son comportement dynamique, afin de concevoir et dimensionner l'unité de production d'énergie (pile, convertisseurs, organes de stockage). Et pour la piloter de façon optimale, on ne peut évidemment ignorer la forte influence des conditions opératoires (température, débits de gaz, pressions, humidité) sur les performances de la pile.

A titre d'illustration des objectifs et enjeux de notre démarche de modélisation, nous reportons figure 24 un oscillogramme tiré des travaux de thèse de P. Thounthong [46] sur l'hybridation supercapacitive des piles à combustible PEM (figure 3.26 de son mémoire de thèse). Cet oscillogramme présente la réponse à un échelon de courant d'un système pile à combustible 500 W associé à un convertisseur élévateur régulé en courant. Dans ce test, les flux de gaz sont adaptés au courant de pile, et l'amplitude de l'échelon, de 35 A, est telle que l'on voit clairement apparaître sur la tension de pile un phénomène de sous-alimentation transitoire en air, dû ici à la lente dynamique du régulateur de débit d'air. Pour modéliser un tel phénomène, il est nécessaire de calculer l'évolution des pressions partielles aux interfaces membrane-électrode (dans le cas présent, au moins côté cathode), et donc de décrire le transport des gaz dans les couches de diffusion, avec des conditions d'alimentation en réactifs variables au cours du temps. Ce qui suppose d'avoir une approche locale du cœur de pile. Si l'on souhaite maintenant modéliser ce phénomène dans les conditions du test, il est en plus nécessaire que cette approche locale soit compatible avec une modélisation "système", incluant ici une représentation instantanée du hacheur parallèle, de sa commande et de sa régulation de courant.

Dans ce qui suit, nous nous attachons à développer un modèle local de cellule de pile à combustible, implantable dans les logiciels usuels de simulation des circuits électriques (tels que Matlab/Simulink ou Saber), et donc prêt à l'emploi pour la modélisation "système". Ce modèle, dynamique, est basé sur un traitement 1D des équations de transport de matière dans les couches de diffusion et la membrane par analogie électrique. Il inclue une description de la

cinétique électrochimique de Butler-Volmer à chaque électrode, des effets capacitifs liés au phénomène de couche double électrique, et de ceux associés aux conditions d'alimentation en gaz (influence de conditions sur-stœchiométriques sur la tension de cellule, sous-alimentation transitoire en air).

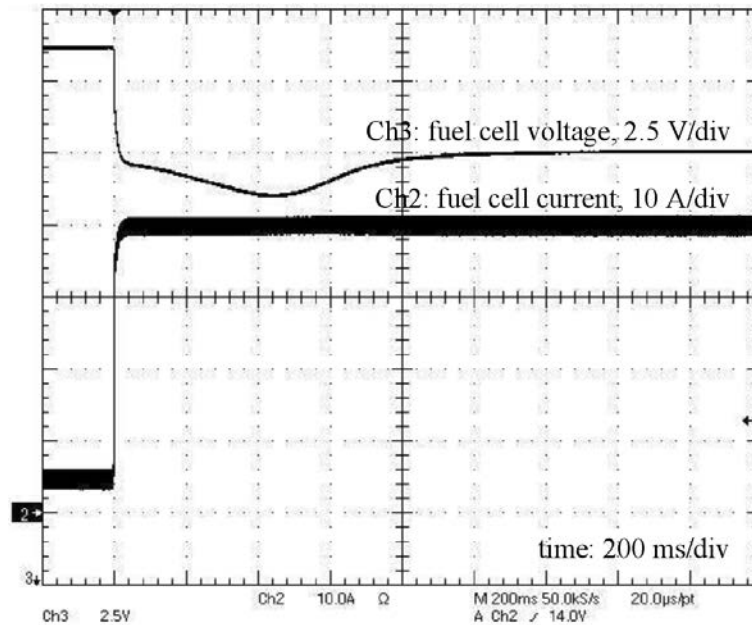


Figure 24 : Réponse en tension d'une pile à combustible à un échelon de courant, avec flux de gaz adaptés au niveau de courant de pile [46].

Dans une première partie, nous rappelons les équations aux dérivées partielles régissant le transport de matière et de charges dans les couches de diffusion et la membrane, les équations de cinétique électrochimique, et les diverses conditions aux limites, électriques ou fluidiques. Puis nous détaillons, tant pour les couches de diffusion que pour la membrane, la représentation analogique des équations de transport et des conditions aux limites associées, et présentons au final le modèle local multi-physique de cellule que nous avons implanté sous Saber. Dans une troisième partie, nous comparons les résultats donnés par nos différents modèles de transport (couche de diffusion anodique, couche de diffusion cathodique, membrane, modèle complet de transport), à ceux obtenus en utilisant, pour la résolution des équations de transport, un logiciel (en l'occurrence Comsol Multiphysics) mettant en œuvre la méthode des éléments finis. Le but ici est d'estimer, en prenant la formulation "éléments finis" comme référence, la discrétisation (rappelons ici que celle-ci se programme manuellement sous Saber) à appliquer aux couches de diffusion et à la membrane, et par conséquent l'ordre à donner aux modèles de transport de matière sous Saber. Dans une dernière partie enfin, nous

## Chapitre 2 : Modélisation d'une pile PEM par analogie électrique

procédons à la validation expérimentale de notre modèle de cellule de pile à combustible, en régime permanent (caractéristiques statiques, résistance de membrane), et en régime transitoire (réponse indicelle à flux de gaz constants, à flux de gaz adaptés, sous-alimentation transitoire en air).

Tableau 6 : *Nomenclature*

<i>Lettres latines</i>		<i>Lettres grecques</i>	
a	activité de l'eau [-]	$\alpha$	coefficient de transfert de charges [-]
A	surface active [m <sup>2</sup> ]	$\delta$	épaisseur [m]
c	concentration [mol.m <sup>-3</sup> ]	$\varepsilon$	porosité [-]
C	capacitance [F]	$\eta$	surtension d'électrode [V]
D	coefficient de diffusion des espèces [m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]	$\lambda$	teneur en eau dans la membrane [-]
E <sup>eq</sup>	potentiel d'équilibre [V]	$\zeta$	coefficient de stœchiométrie [-]
F	constante de Faraday, 96472 [C.mol <sup>-1</sup> ]	$\rho$	masse volumique [kg.m <sup>-3</sup> ]
j <sub>0</sub>	densité de courant d'échange [A.m <sup>-2</sup> ]	$\sigma$	conductivité électrique [S.m <sup>-1</sup> ]
J	flux molaire [mol.s <sup>-1</sup> ]	$\varphi$	potentiel électrique [V]
I	courant [A]	<b>Indices</b>	
n	nombre de charges échangées [-]	a	anode
N	nombre d'espèces dans un mélange gazeux [-]	c	cathode
n <sub>d</sub>	coefficient d'entraînement électroosmotique [-]	cell	cellule
P	pression [Pa]	dl	couche double
R	constante des gaz parfaits, 8.314 [J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	eff	valeur effective
RH	humidité relative [-]	GDL	couche de diffusion
t	temps [s]	hum	humidificateur
T	température [K]	in	entrée
V	tension [V]	i, j	indice d'espèce (H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub> )
x	coordonnée cartésienne 1D [m]	m	membrane
X	capacité d'échange [mol.kg <sup>-1</sup> ]	ref	référence
		s	phase électronique
		sat	valeur à saturation
		sorp	sorption

## II.2 Modélisation locale 1D d'une pile à combustible PEM

Une cellule élémentaire de pile à combustible PEM est un assemblage de différentes couches, comme schématisé figure 25. On trouve ainsi, depuis les extrémités de la cellule jusqu'à son centre :

- deux plaques bipolaires, généralement en graphite. Elles assurent la distribution des gaz, la tenue mécanique du cœur de pile, et le refroidissement de la cellule (par le biais de canaux de circulation d'eau). Ces plaques ont une épaisseur de l'ordre de 1 mm, et les canaux de distribution des gaz une profondeur de l'ordre 0,1 mm,
- deux couches de diffusion, réalisées à partir de fibres de carbone. Elles permettent l'alimentation en gaz sur toute la surface des électrodes, et assurent le contact électrique entre couches de réaction et plaques bipolaires. Elles sont poreuses, hydrophobes (pour améliorer l'évacuation de l'eau) et conductrices électroniques. Leur épaisseur est de quelques centaines de micromètres,
- deux couches de réaction, déposées directement sur la membrane. Elles contiennent le catalyseur (platine, ruthénium, nickel) et assurent les réactions chimiques d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène. Leur épaisseur est de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$ ,
- la membrane centrale, faite d'un matériau polymère. La membrane est un milieu acide solide dans lequel les protons  $\text{H}^+$  et l'eau peuvent circuler. Elle est théoriquement isolante et imperméable aux gaz. Sa résistivité dépend de sa teneur en eau, et contribue à l'essentiel des pertes résistives. Une membrane de type Nafion fait de 20  $\mu\text{m}$  à 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, et une membrane de type Gore Primera de 15  $\mu\text{m}$  à 40  $\mu\text{m}$ .

Le compartiment anodique est alimenté en hydrogène sec ou humidifié, et celui de la cathode en air humidifié.

Dans cette section, nous détaillons les équations décrivant le transport de matière (mélanges gazeux dans les couches de diffusion, eau dans la membrane) et de charges (électrons dans les électrodes, protons dans la membrane) au sein de la cellule, et la cinétique des réactions électrochimiques ayant lieu aux interfaces membrane-electrode. Le but de la modélisation est de calculer la tension de cellule en régime transitoire, à partir des surtensions électrochimiques et des chutes ohmiques de tension. Les hypothèses et simplifications associées au modèle que nous allons exposer sont les suivantes :

- la température de cellule est supposée constante, et homogène dans toute la cellule,
- les équations de transports de matière et de charges sont traitées de façon unidimensionnelle, selon la direction "x" de la figure 25,

## Chapitre 2 : Modélisation d'une pile PEM par analogie électrique

- l'eau présente dans les couches de diffusion n'est supposée être qu'en phase vapeur uniquement,
- la membrane est homogène, électroniquement isolante, et imperméable aux gaz,
- les résistances électriques de contact sont négligées,
- les couches de réaction sont considérées surfaciques, et donc traitées comme des interfaces entre domaines sur lesquelles on appliquera des conditions aux limites.

Nous ne considérerons par conséquent que trois domaines : la couche de diffusion anodique, la membrane, et la couche de diffusion cathodique. Les phénomènes et lois associées qui seront pris en compte dans notre modèle dynamique 1D de pile sont listés ci-après :

- diffusion des espèces gazeuses (loi de Knudsen) et diffusion binaire des mélanges gazeux (loi de Stefan-Maxwell) dans les couches de diffusion,
- diffusion (due à un gradient de concentration) et entraînement électro-osmotique (dû au courant ionique dans la membrane) de l'eau liquide dans la membrane,
- conduction (loi d'Ohm) des électrons dans les électrodes, et des ions dans la membrane.

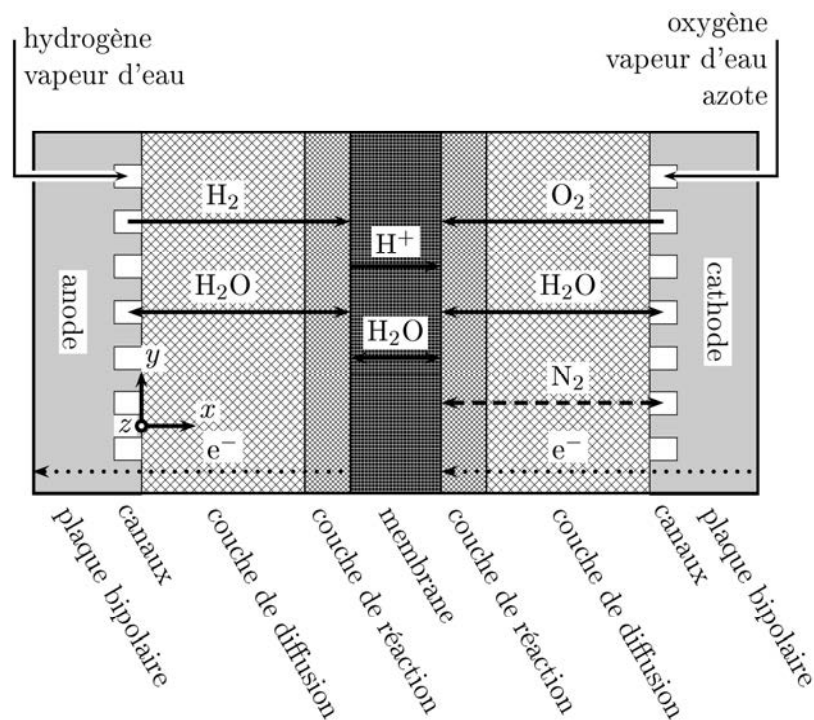


Figure 25 : Principe d'une cellule de pile à combustible PEM [47].

## II.2.1 Couches de diffusion

Le calcul du transport de matière dans les couches de diffusion permet en premier lieu de déterminer les pressions partielles d'hydrogène et d'oxygène aux interfaces membrane-électrode, et ce faisant d'évaluer les surtensions électrochimiques associées aux réactions d'oxydo-réduction. En second lieu, on a besoin des pressions partielles de vapeur d'eau à ces interfaces pour calculer les teneurs en eau de la membrane au niveau de ces frontières, teneurs qui serviront de conditions aux limites pour le modèle de transport d'eau dans la membrane. Les variables du problème sont, dans les couches de diffusion anodique et cathodique :

- ✓ les pressions partielles des espèces gazeuses :  $P_{H_2}$  et  $P_{H_2O_a}$  à l'anode,  $P_{O_2}$ ,  $P_{N_2}$  et  $P_{H_2O_c}$  à la cathode,
- ✓ les flux molaires des espèces gazeuses :  $J_{H_2}$  et  $J_{H_2O_a}$  à l'anode,  $J_{O_2}$ ,  $J_{N_2}$  et  $J_{H_2O_c}$  à la cathode,
- ✓ le potentiel d'électrode :  $\varphi_s$ .

### II.2.1.1 Transport des mélanges gazeux

Si l'on considère les diffusions de Knudsen et de Stefan-Maxwell pour le transport des mélanges gazeux dans les couches de diffusion, la loi régissant la distribution de l'espèce  $i$  du mélange s'écrit [48] [49] :

$$\frac{\partial P_i}{\partial x} = -\frac{RT}{A_{cell}} \cdot \left( \frac{J_i}{D_{i,eff}} + \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{P_j \cdot J_i - P_i \cdot J_j}{P \cdot D_{ij,eff}} \right) \quad (17),$$

avec  $N$  le nombre d'espèces du mélange ( $N_a = 2$  et  $N_c = 3$ ),  $J_i$ ,  $P_i$  et  $D_{i,eff}$  le flux molaire, la pression partielle et le coefficient de diffusion de Knudsen effectif de l'espèce  $i$ ,  $D_{ij,eff}$  le coefficient de diffusion de Stefan-Maxwell effectif des espèces  $i$  et  $j$ , et  $P$  la pression totale. L'indice  $i$  vaut  $H_2$  ou  $H_2O$  à l'anode,  $O_2$  ou  $N_2$  ou  $H_2O$  à la cathode. Si l'on note  $\varepsilon$  la porosité des électrodes, le bilan de matière de l'espèce  $i$  s'écrit :

$$\frac{\partial P_i}{\partial t} = -\frac{RT}{\varepsilon \cdot A_{cell}} \cdot \frac{\partial J_i}{\partial x} \quad (18).$$



### II.2.1.2 Transport des charges

Le transport des charges électroniques dans les couches de diffusion est de type conductif, et est donc régi par la loi d'Ohm. Ainsi, le courant électronique  $I_s$  dans ces couches et le potentiel électrique  $\varphi_s$  sont-ils liés par :

$$\frac{I_s}{A_{\text{cell}}} = -\sigma_{s,\text{eff}} \cdot \frac{\partial \varphi_s}{\partial x} \quad (19),$$

$\sigma_{s,\text{eff}}$  étant la conductivité électronique effective des électrodes. Dans une approche 1D, le courant électronique  $I_s$  ne dépend que du temps, et est nécessairement égal au courant de cellule  $I_{\text{cell}}$ . De sorte que les chutes de tension aux bornes des couches de diffusion peuvent simplement être décrites par des résistances constantes,  $r_a$  pour l'anode, et  $r_c$  pour la cathode.

### II.2.1.3 Conditions aux limites pour le transport de matière

Au niveau des interfaces membrane-électrode ( $x = \delta_a$  et  $x = \delta_a + \delta_m$ ), les conditions aux limites sont de type Neumann, définies par les consommations d'hydrogène et d'oxygène, par la production d'eau, et par la continuité des flux molaires d'eau. On a ainsi, à l'interface anode-membrane :

$$\begin{cases} J_{\text{H}_2}(\delta_a) = \frac{I_a}{2F} \\ J_{\text{H}_2\text{O}_a}(\delta_a) = J_{\text{H}_2\text{O}_m}(\delta_a) \end{cases} \quad (20),$$

$J_{\text{H}_2\text{O}_m}$  étant le flux molaire d'eau dans la membrane, et  $I_a$  la composante faradique du courant de pile à l'anode. A noter que cette composante est différente de  $I_{\text{cell}}$  en régime transitoire, le complément étant la composante capacitive liée à la couche double électrique existant à l'interface anode-membrane.

A l'interface cathode-membrane, et en notant  $I_c$  la composante faradique du courant de pile à la cathode, les conditions aux limites s'expriment par :

$$\begin{cases} J_{O_2}(\delta_a + \delta_m) = -\frac{I_c}{4F} \\ J_{N_2}(\delta_a + \delta_m) = 0 \\ J_{H_2O_c}(\delta_a + \delta_m) = J_{H_2O_m}(\delta_a + \delta_m) + \frac{I_c}{2F} \end{cases} \quad (21).$$

Dans une configuration réelle de fonctionnement, on peut fixer en entrée de couche de diffusion les pressions partielles de gaz, c'est-à-dire la composition du mélange gazeux, et les flux molaires de gaz. Ces conditions aux limites peuvent par exemple s'exprimer en fonction de l'humidité relative des gaz ( $HR_a$ ,  $HR_c$ ) à la température de cellule, de la température de l'eau d'humidification ( $T_{hum,a}$ ,  $T_{hum,c}$ ), de la pression des mélanges gazeux en entrée de cellule ( $P_{a,in}$ ,  $P_{c,in}$ ), et des conditions d'alimentation en gaz (courant de référence  $I_{ref}$ , coefficients stœchiométriques  $\zeta_a$  et  $\zeta_c$ ). En notant  $P_{sat}$  la pression de saturation, et en supposant que les gaz sortent saturés des humidificateurs, on obtient côté anode ( $x = 0$ ) :

$$\begin{cases} P_{H_2O_a,in} = HR_a \cdot P_{sat}(T_{hum,a}) \\ P_{H_2,in} = P_{a,in} - P_{H_2O_a,in} \end{cases} \quad (22),$$

et :

$$\begin{cases} J_{H_2,in} = \zeta_a \cdot \frac{I_{ref}}{2F} \\ J_{H_2O_a,in} = \frac{P_{H_2O_a,in}}{P_{H_2,in}} \cdot J_{H_2,in} \end{cases} \quad (23).$$

Côté cathode ( $x = \delta_a + \delta_m + \delta_c$ ), ces conditions aux limites s'expriment par :

$$\begin{cases} P_{H_2O_c,in} = HR_c \cdot P_{sat}(T_{hum,c}) \\ P_{O_2,in} = 0.21 \cdot (P_{c,in} - P_{H_2O_c,in}) \\ P_{N_2,in} = 0.79 \cdot (P_{c,in} - P_{H_2O_c,in}) \end{cases} \quad (24),$$

et :

$$\begin{cases} J_{O_2,in} = -\zeta_c \cdot \frac{I_{ref}}{4F} \\ J_{H_2O_c,in} = \frac{P_{H_2O_c,in}}{P_{O_2,in}} \cdot J_{O_2,in} \\ J_{N_2,in} = \frac{P_{N_2,in}}{P_{O_2,in}} \cdot J_{O_2,in} \end{cases} \quad (25).$$

Dans une approche 1D cependant, dans la mesure où les couches de diffusion n'ont pas de sortie, on ne peut imposer simultanément en entrée de cellule les flux molaires et les pressions partielles. Le plus souvent, ce sont les pressions partielles qui sont imposées en entrée, avec pour corollaire le fait que l'alimentation en gaz est nécessairement à stœchiométrie unitaire stricte [50] [51], ce qui évidemment ne correspond pas à des conditions réelles de fonctionnement. En effet, les réactants sont généralement fournis en sur-stœchiométrie, ce qui influe de façon significative sur les pressions partielles aux interfaces membrane-électrode et sur la teneur en eau dans la membrane, donc en définitive sur la tension de cellule. A l'inverse, et comme illustré figure 24, un phénomène de sous-alimentation transitoire en gaz peut apparaître, notamment lors d'évolutions rapides de la demande en puissance [52]. Dans notre modèle 1D, on utilisera les pressions partielles ou les flux molaires comme conditions aux limites en entrée de cellule, suivant les conditions d'alimentation en gaz. Ainsi imposera-t-on les pressions partielles en entrée de cellule, en cas d'alimentation sur-stœchiométrique. En utilisant les équations ((22)) et (24), on écrira donc, côté anode ( $x = 0$ ) :

$$\begin{cases} P_{H_2O_a}(0) = P_{H_2O_a,in} \\ P_{H_2}(0) = P_{H_2,in} \end{cases} \quad (26),$$

et côté cathode ( $x = \delta_a + \delta_m + \delta_c$ ) :

$$\begin{cases} P_{H_2O_c}(\delta_a + \delta_m + \delta_c) = P_{H_2O_c,in} \\ P_{O_2}(\delta_a + \delta_m + \delta_c) = P_{O_2,in} \\ P_{N_2}(\delta_a + \delta_m + \delta_c) = P_{N_2,in} \end{cases} \quad (27).$$

En cas de sous-alimentation, en revanche, ce sont les flux de gaz qui seront imposés aux entrées de couche de diffusion. Soit donc en utilisant les équations (23) et (25) :

$$\begin{cases} J_{H_2}(0) = J_{H_2,in} \\ J_{H_2Oa}(0) = J_{H_2Oa,in} \end{cases} \quad (28),$$

et :

$$\begin{cases} J_{O_2}(\delta_a + \delta_m + \delta_c) = J_{O_2,in} \\ J_{H_2Oc}(\delta_a + \delta_m + \delta_c) = J_{H_2Oc,in} \\ J_{N_2}(\delta_a + \delta_m + \delta_c) = J_{N_2,in} \end{cases} \quad (29).$$

On expliquera en section II.3 comment implanter ce type de conditions aux limites, par le biais de l'analogie électrique.

#### II.2.1.4 II.2.1.4. Lois paramétriques

La pression de vapeur saturante, dont on a besoin pour calculer les fractions molaires d'eau aux entrées des couches de diffusion, dépend de la température d'humidificateur. On peut la déterminer en utilisant l'expression empirique de C.-Y. Hsu *et al.* [53] :

$$\log(P_{sat}(T_{hum})) = -2,1794 + 0,02953 \cdot (T_{hum} - 273) - 9,1837 \cdot 10^{-5} \cdot (T_{hum} - 273)^2 + 1,4454 \cdot 10^{-7} \cdot (T_{hum} - 273)^3 \quad (30),$$

avec  $T_{hum}$  en Kelvin et  $P_{sat}$  en atm. On peut aussi avoir recours (ce que nous ferons) à la formule de M. Wöhr [54],  $T_{hum}$  étant alors en Kelvin et  $P_{sat}$  en Pa :

$$P_{sat}(T_{hum}) = 100 \cdot 10^{\frac{A - \frac{B}{C + T_{hum} - 273}}{10}} \quad (31),$$

avec  $A = 8,073$ ,  $B = 1656,39$  K, et  $C = 226,86$  K.

Pour les coefficients de diffusion binaire, nous utiliserons la corrélation empirique donnée par M. F. Serican and S. Yesilyurt [55] :

$$D_{ij}(T,P) = D_{ij}^0(T_0, P_0) \cdot \frac{P_0}{P} \cdot \left( \frac{T}{T_0} \right)^{1.5} \quad (32)$$

où T et P sont les pression et température locales de la pile. Le tableau 7 ci-après donne les valeurs des coefficients  $D_{ij}^0(T_0, P_0)$  [55].

Tableau 7 : Coefficients de diffusion binaire à  $P_0 = 1 \text{ atm}$  [55]

Coefficient de diffusion	Température de reference $T_0$ [K]	Valeur [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]
$D_{\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}}^0$	307.1	$9.15 \cdot 10^{-5}$
$D_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}}^0$	308.1	$2.82 \cdot 10^{-5}$
$D_{\text{O}_2, \text{N}_2}^0$	293.2	$2.20 \cdot 10^{-5}$
$D_{\text{N}_2, \text{H}_2\text{O}}^0$	307.5	$2.56 \cdot 10^{-5}$

Pour tenir compte de la porosité  $\epsilon_s$  des couches de diffusion, ces coefficients de diffusion sont pondérés par ce paramètre, selon la relation de Bruggeman [56] :

$$D_{ij,\text{eff}}(T,P) = D_{ij}(T,P) \cdot \epsilon_s^{1.5} \quad (33).$$

Enfin, notons que les coefficients de diffusion binaires des espèces i et j sont liés par une relation de réciprocité, appelée ici relation d'Onsager [57] :

$$D_{ij,\text{eff}}(T,P) = D_{ji,\text{eff}}(T,P) \quad (34).$$

## II.2.2 Membrane

La membrane d'une pile à combustible, qui permet le transport des protons  $\text{H}^+$  de l'anode vers la cathode, se comporte comme une solution acide. Elle contient sites sulfoniques  $\text{SO}_3^-$  qui dissocie les molécules d'eau en protons  $\text{H}^+$ . En conséquence, les propriétés de transport d'eau et de protons dans la membrane dépendent fortement de l'état d'hydratation de celle-ci. Le

calcul du transport d'eau dans la membrane vise, en premier lieu, à déterminer la concentration locale en eau, nécessaire à l'évaluation de la chute ohmique de tension aux bornes de la membrane. En second lieu, on a besoin du flux molaire d'eau aux interfaces membrane-électrode pour fixer les conditions aux limites du modèle de transport de matière dans les couches de diffusion. Les variables du problème sont, dans la membrane :

- la concentration en eau :  $c_{H_2O}$ ,
- le flux molaire d'eau :  $J_{H_2O_m}$ ,
- le potentiel de membrane :  $\Phi_m$ .

L'état d'hydratation de la membrane est cependant fréquemment représenté, notamment au travers de lois paramétriques, par sa teneur en eau  $\lambda$ , quantité définie comme le rapport entre le nombre de molécules d'eau sur le nombre de sites sulfoniques disponibles. On montre que la teneur en eau s'exprime en fonction de la capacité d'échange  $X_m$  de la membrane (nombre de moles de sites sulfoniques, rapporté à la masse de la membrane, unité :  $\text{mol.kg}^{-1}$ ), de la masse volumique  $\rho_m$  de la membrane et de la concentration en eau comme suit :

$$\lambda = \frac{c_{H_2O}}{X_m \cdot \rho_m} \quad (35).$$

En pratique, la teneur en eau est comprise entre 2 et 22.

### ***II.2.2.1 Transport de l'eau***

Deux mécanismes, le plus souvent antagonistes, sont responsables du transport de l'eau dans la membrane [58] [59]. Le premier, appelé entraînement électro-osmotique, est dû au déplacement des protons de l'anode vers la cathode. Les protons étant en effet solvatés, ils entraînent avec eux des molécules d'eau. Le second mécanisme est la diffusion par gradient de concentration, laquelle s'opère sauf cas particulier (régimes transitoires notamment) de la cathode vers l'anode. De fait, le gradient de concentration d'eau dans la membrane est créé par l'humidification de l'air entrant à la cathode, par l'eau de réaction produite à l'interface membrane-cathode, et enfin par l'entraînement électro-osmotique des molécules d'eau vers la cathode. Le flux molaire d'eau dans la membrane est donc régi par :

$$J_{H_2O_m} = \frac{n_d}{F} \cdot I_m - A_{cell} \cdot D_{H_2O_m} \cdot \frac{\partial c_{H_2O}}{\partial x} \quad (36),$$

avec  $I_m$  le courant ionique circulant dans la membrane,  $n_d$  le coefficient d'entraînement électro-osmotique (nombre de molécules d'eau entraînées par proton), et  $D_{H_2O_m}$  le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane. L'équation de conservation de l'eau dans la membrane s'écrit :

$$\frac{\partial c_{H_2O}}{\partial t} = -\frac{1}{A_{cell}} \cdot \frac{\partial J_{H_2O_m}}{\partial x} \quad (37).$$

### II.2.2.2 Transport des charges

Les sites sulfoniques étant fixes et la membrane étant supposée homogène (répartition spatiale uniforme desdits sites), l'électroneutralité locale impose une répartition également homogène des protons dans la membrane (sauf évidemment aux interfaces membrane-électrode où se développent les couches doubles électriques, induites par les tensions interfaciales). Le transport des ions  $H^+$  est donc uniquement conducteur, régi en conséquence par la seule loi d'Ohm. Aussi, le courant ionique  $I_m$  et le potentiel électrique  $\phi_m$  sont-ils liés par :

$$\frac{I_m}{A_{cell}} = -\sigma_m \cdot \frac{\partial \phi_m}{\partial x} \quad (38),$$

$\sigma_m$  étant la conductivité ionique de la membrane, fortement dépendante de l'état d'hydratation de ce milieu.

Dans une approche 1D, le courant ionique  $I_m$  est nécessairement égal au courant électrique de cellule  $I_{cell}$ . Il est donc indépendant de la variable d'espace, de sorte que la chute de tension ohmique  $\eta_m$  aux bornes de la membrane est celle d'un dipôle résistif non-linéaire :

$$\eta_m = \left( \frac{1}{A_{cell}} \cdot \int_{\delta_a}^{\delta_a + \delta_m} \frac{dx}{\sigma_m} \right) \cdot I_{cell} \quad (39).$$

### II.2.2.3 Conditions aux limites pour le transport d'eau

Aux interfaces membrane-électrode ( $x = \delta_a$  et  $x = \delta_a + \delta_m$ ), on considère la continuité des flux molaires d'eau. Soit donc, compte-tenu des relations (20) et (21) :

$$\begin{cases} J_{\text{H}_2\text{O}_m}(\delta_a) = J_{\text{H}_2\text{O}_a}(\delta_a) \\ J_{\text{H}_2\text{O}_m}(\delta_a + \delta_m) = J_{\text{H}_2\text{O}_c}(\delta_a + \delta_m) - \frac{I_c}{2F} \end{cases} \quad (40).$$

$I_c$  étant la composante faradique du courant de pile à la cathode (différente, pour mémoire, du courant de cellule  $I_{\text{cell}}$  en régime transitoire, le complément étant la composante capacitive liée à la couche double électrique existant à l'interface membrane-cathode).

Les teneurs en eau aux frontières de la membrane sont quant à elles définies au moyen d'une relation empirique décrivant le phénomène de sorption, par le matériau polymère de la membrane, de la vapeur d'eau présente côté couches de diffusion à ces interfaces. Cette relation, appelée courbe de sorption et notée ci-après  $\lambda_{\text{sorp}}$ , permet donc de calculer les teneurs en eau aux interfaces membrane-électrode, ce généralement en fonction de l'activité  $a_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{sat}}$  de la vapeur d'eau (côté couches de diffusion) à ces interfaces, comme suit :

$$\begin{cases} \lambda(\delta_a) = \lambda_{\text{sorp}} \left( \frac{P_{\text{H}_2\text{O}_a}(\delta_a)}{P_{\text{sat}}(T_{\text{cell}})} \right) \\ \lambda(\delta_a + \delta_m) = \lambda_{\text{sorp}} \left( \frac{P_{\text{H}_2\text{O}_c}(\delta_a + \delta_m)}{P_{\text{sat}}(T_{\text{cell}})} \right) \end{cases} \quad (41).$$

### II.2.2.4 Lois paramétriques

Nous utiliserons ici des lois paramétriques établies par certains auteurs pour les membranes Gore-Select. Les monocellules dont nous disposons, et que nous avons caractérisées, sont en effet équipés de ce type de membrane. On trouve dans d'anciennes études de T. E. Springer *et al.* [37] une loi empirique proportionnelle, pour le coefficient d'entraînement électro-osmotique en fonction de la teneur en eau locale :



$$n_d = \frac{2,5}{22} \cdot \lambda \quad (42).$$

Plus récemment, ce coefficient a été mesuré par X. Ye et C.-Y. Wang [60] pour une membrane de type Gore-Select. Ces auteurs ont obtenus, sur une large plage d'activité de l'eau (entre 40 % et 95 %) la valeur constante suivante, que nous utiliserons par la suite :

$$n_d = 1,07 \quad (43).$$

Dans la même étude, les propriétés de diffusion d'une membrane Gore sont caractérisées, et les auteurs proposent, pour le coefficient de diffusion de l'eau en fonction de la teneur en eau et de la température, la loi empirique suivante [60] :

$$\begin{cases} D_{H_2O_m} = f_D(\lambda) \cdot g_D(T) \cdot 10^{-10} \\ f_D(\lambda) = \frac{2,563 - 0,33 \cdot \lambda + 0,0264 \cdot \lambda^2 - 0,000671 \cdot \lambda^3}{2} \\ g_D(T) = \exp\left(2416 \cdot \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right) \end{cases} \quad (44).$$

Pour évaluer la conductivité ionique de la membrane, nous utiliserons la loi empirique établie par Neubrand [61] :

$$\begin{cases} \sigma_m = f_\sigma(\lambda) \cdot g_\sigma(T) \\ f_\sigma(\lambda) = 0,2658 \cdot \lambda + 0,0298 \cdot \lambda^2 + 0,0013 \cdot \lambda^3 \\ g_\sigma(T) = \exp\left((2640 \exp(-0,6\lambda) + 1183) \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right) \end{cases} \quad (45).$$

Enfin, le phénomène de sorption aux interfaces membrane-électrode seront décrites par les isothermes de sorption établies par Hinatsu *et al.* [62]. A 30 °C et 80 °C, ces courbes sont définies par :

$$\begin{cases} \lambda_{\text{sorp}}(30^\circ\text{C}) = 0,043 + 17,81 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} - 39,85 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2 + 36 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^3 \\ \lambda_{\text{sorp}}(80^\circ\text{C}) = 0,3 + 10,8 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} - 16 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2 + 14,1 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^3 \end{cases} \quad (46).$$

Pour estimer les teneurs en eau aux interfaces à une température de pile intermédiaire, on réalise une interpolation linéaire entre ces deux courbes expérimentales :

$$\lambda_{\text{sorp}}(T) = \lambda_{\text{sorp}}(30^\circ\text{C}) + (\lambda_{\text{sorp}}(80^\circ\text{C}) - \lambda_{\text{sorp}}(30^\circ\text{C})) \cdot \frac{T - 30^\circ\text{C}}{80^\circ\text{C} - 30^\circ\text{C}} \quad (47).$$

### II.2.3 Tension de cellule, surtensions d'électrode et courants

La tension de cellule est donnée en fonction des potentiels d'équilibre  $E_a$  et  $E_c$ , des surtensions d'électrodes  $\eta_a$  et  $\eta_c$ , de la chute de tension ohmique  $\eta_m$  aux bornes de la membrane, et des résistances ohmiques  $r_a$  et  $r_c$  des couches de diffusion, par :

$$V_{\text{cell}} = (E_c - \eta_c) - (E_a + \eta_a) - \eta_m - (r_a + r_c) \cdot I_{\text{cell}} \quad (48).$$

Notons que cette expression relève d'une convention générateur pour la cathode (convention opposée à celle classiquement utilisée en électrochimie). De la sorte, les courants faradiques d'anode et de cathode, respectivement  $I_a$  et  $I_c$ , sont tous deux comptés positivement dans le sens normal (en fonctionnement pile) du courant de cellule, et les surtensions d'électrodes associées, toutes deux positives en fonctionnement normal, correspondent clairement à des chutes de tension, et donc à des pertes.

Les surtensions d'électrodes sont évaluées à l'aide d'expressions simplifiées, basées sur l'équation cinétique de Butler-Volmer. Les simplifications ont essentiellement pour but de faciliter la convergence de l'algorithme de résolution. Pour la surtension anodique, on suppose simplement que les deux coefficients de transfert sont égaux à 1/2, de sorte que l'on écrit :

$$\eta_a = \frac{RT}{F} \cdot \arg \operatorname{sh} \left( \frac{y_{\text{H}_2}(0)}{y_{\text{H}_2}(\delta_a)} \cdot \frac{I_a}{2 \cdot A_{\text{cell}} \cdot j_{0a}} \right) \quad (49),$$

avec  $j_{0a}$  la densité de courant anodique d'échange, et  $y_{\text{H}_2} = P_{\text{H}_2}/P_a$  la fraction molaire locale

d'hydrogène.

L'expression utilisée pour la surtension de cathode suppose en premier lieu, et de façon tout à fait classique compte tenu de la faible concentration en oxygène (pour une alimentation de la pile en air), que la composante d'oxydation du courant faradique  $I_c$  est négligeable par rapport à sa composante de réduction. On obtient alors une expression logarithmique bien connue, que nous avons légèrement modifiée (en ajoutant 1 à l'argument du logarithme) de façon à en assurer la continuité et la nullité en  $I_c = 0$ . Au final, on prendra donc :

$$\eta_c = \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{2\alpha_c} \cdot \ln \left( 1 + \frac{y_{O_2}(\delta_a + \delta_m + \delta_c)}{y_{O_2}(\delta_a + \delta_m)} \cdot \frac{I_c}{A_{\text{cell}} \cdot j_{0c}} \right) \quad (50),$$

avec  $j_{0c}$  la densité de courant cathodique d'échange, et  $y_{O_2} = P_{O_2}/P_c$  la fraction molaire locale d'oxygène.

Aux interfaces membrane-électrode, où ont lieu les réactions d'oxydo-réduction, le courant de cellule est partagé entre une composante faradique vérifiant l'équation cinétique de Butler-Volmer, et une composante capacitive due aux couches doubles électriques induites par les potentiels d'électrode. Ceci s'écrit, avec nos conventions :

$$\begin{cases} I_a = I_{\text{cell}} - C_{dl,a} \cdot \frac{d(E_a + \eta_a)}{dt} \\ I_c = I_{\text{cell}} + C_{dl,c} \cdot \frac{d(E_c - \eta_c)}{dt} \end{cases} \quad (51),$$

$C_{dl,a}$  et  $C_{dl,c}$  étant les capacités de couche double développées aux interfaces membrane-électrode, à l'anode et à la cathode respectivement. Pour simplifier, elles seront supposées constantes.

#### II.2.4 Résumé des équations et conditions aux limites

Nous résumons, figure 26, les équations locales, les conditions aux limites, et les relations électriques du modèle 1D de pile à combustible considéré dans ce travail.

GDL anodique		Membrane		GDL cathodique	
$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial P_i}{\partial x} &= -\frac{RT}{A_{\text{cell}}} \cdot \left( \frac{J_i}{D_i^{\text{eff}}} + \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{P_j \cdot J_i - P_i \cdot J_j}{P \cdot D_{ij}^{\text{eff}}} \right) \\ \frac{\partial P_i}{\partial t} &= -\frac{RT}{\varepsilon \cdot A_{\text{cell}}} \cdot \frac{\partial J_i}{\partial x} \\ i &= \text{H}_2 \text{ or } \text{H}_2\text{Oa} \end{aligned} \right.$		$\left\{ \begin{aligned} J_{\text{H}_2\text{Om}} &= \frac{n_d}{F} \cdot I_m - A_{\text{cell}} \cdot D_{\text{H}_2\text{Om}} \cdot \frac{\partial C_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial x} \\ \frac{\partial C_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial t} &= -\frac{1}{A_{\text{cell}}} \cdot \frac{\partial J_{\text{H}_2\text{Om}}}{\partial x} \\ \lambda &= \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{X_m \cdot \rho_m} \end{aligned} \right.$		$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial P_i}{\partial x} &= -\frac{RT}{A_{\text{cell}}} \cdot \left( \frac{J_i}{D_i^{\text{eff}}} + \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{P_j \cdot J_i - P_i \cdot J_j}{P \cdot D_{ij}^{\text{eff}}} \right) \\ \frac{\partial P_i}{\partial t} &= -\frac{RT}{\varepsilon \cdot A_{\text{cell}}} \cdot \frac{\partial J_i}{\partial x} \\ i &= \text{O}_2 \text{ or } \text{N}_2 \text{ or } \text{H}_2\text{Oc} \end{aligned} \right.$	
<b>CL entrée</b>	<b>CL interface</b>	<b>CL interface</b>	<b>CL interface</b>	<b>CL interface</b>	<b>CL entrée</b>
$\left\{ \begin{aligned} J_{\text{H}_2}^{\text{in}} &= \zeta_a \cdot \frac{I_{\text{ref}}}{2F} \\ J_{\text{H}_2\text{Oa}}^{\text{in}} &= \frac{P_{\text{H}_2\text{Oa}}^{\text{in}}}{P_{\text{H}_2}^{\text{in}}} \cdot J_{\text{H}_2}^{\text{in}} \\ \begin{cases} P_{\text{H}_2\text{Oa}}^{\text{in}} = \text{HR}_a \cdot P_{\text{sat}}(T_{\text{hum},a}) \\ P_{\text{H}_2}^{\text{in}} = P_a^{\text{in}} - P_{\text{H}_2\text{Oa}}^{\text{in}} \end{cases} \end{aligned} \right.$	$\left\{ \begin{aligned} J_{\text{H}_2} &= \frac{I_a}{2F} \\ J_{\text{H}_2\text{Oa}} &= J_{\text{H}_2\text{Om}} \end{aligned} \right.$	$\lambda = \lambda_{\text{sorp}} \left( \frac{P_{\text{H}_2\text{Oa}}}{P_{\text{sat}}(T_{\text{cell}})} \right)$	$\lambda = \lambda_{\text{sorp}} \left( \frac{P_{\text{H}_2\text{Oc}}}{P_{\text{sat}}(T_{\text{cell}})} \right)$	$\left\{ \begin{aligned} J_{\text{O}_2} &= -\frac{I_c}{4F} \\ J_{\text{N}_2} &= 0 \\ J_{\text{H}_2\text{Oc}} &= J_{\text{H}_2\text{Om}} + \frac{I_c}{2F} \end{aligned} \right.$	$\left\{ \begin{aligned} J_{\text{O}_2}^{\text{in}} &= -\zeta_c \cdot \frac{I_{\text{ref}}}{4F} \\ J_{\text{H}_2\text{Oc}}^{\text{in}} &= \frac{P_{\text{H}_2\text{Oc}}^{\text{in}}}{P_{\text{O}_2}^{\text{in}}} \cdot J_{\text{O}_2}^{\text{in}} \\ J_{\text{N}_2}^{\text{in}} &= \frac{P_{\text{N}_2}^{\text{in}}}{P_{\text{O}_2}^{\text{in}}} \cdot J_{\text{O}_2}^{\text{in}} \\ \begin{cases} P_{\text{H}_2\text{Oc}}^{\text{in}} = \text{HR}_c \cdot P_{\text{sat}}(T_{\text{hum},c}) \\ P_{\text{O}_2}^{\text{in}} = 0.21 \cdot (P_c^{\text{in}} - P_{\text{H}_2\text{Oc}}^{\text{in}}) \\ P_{\text{N}_2}^{\text{in}} = 0.79 \cdot (P_c^{\text{in}} - P_{\text{H}_2\text{Oc}}^{\text{in}}) \end{cases} \end{aligned} \right.$
<b>courant et surtension d'anode</b>		<b>courant et chute de tension de membrane</b>		<b>courant et surtension de cathode</b>	
$\left\{ \begin{aligned} I_a &= I_{\text{cell}} - C_{\text{dl},a} \cdot \frac{d(E_a^{\text{eq}} + \eta_a)}{dt} \\ \eta_a &= \frac{RT}{F} \cdot \text{asinh} \left( \frac{y_{\text{H}_2}^{\text{in}}}{y_{\text{H}_2}^{\text{m}}} \cdot \frac{I_a}{2 \cdot A_{\text{cell}} \cdot j_{0a}} \right) \end{aligned} \right.$		$\left\{ \begin{aligned} I_m &= I_{\text{cell}} \\ \eta_m &= \frac{I_m}{A_{\text{cell}}} \cdot \int_{\delta_a}^{\delta_a + \delta_m} \frac{dx}{\sigma_m} \end{aligned} \right.$		$\left\{ \begin{aligned} I_c &= I_{\text{cell}} + C_{\text{dl},c} \cdot \frac{d(E_c^{\text{eq}} - \eta_c)}{dt} \\ \eta_c &= \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{2\alpha_c} \cdot \ln \left( 1 + \frac{y_{\text{O}_2}^{\text{in}}}{y_{\text{O}_2}^{\text{m}}} \cdot \frac{I_c}{A_{\text{cell}} \cdot j_{0c}} \right) \end{aligned} \right.$	

Figure 26 : Equations et conditions aux limites associées au modèle 1D de pile.

## II.3 Modélisation basée sur l'analogie électrique des équations de transport

Dans cette section, nous détaillons une formulation des équations de transport des mélanges gazeux dans les couches de diffusion (équations (17) et (18)), de l'eau dans la membrane (équations (36) et (37)), et des conditions aux limites associées. Cette formulation, basée sur une analogie électrique des phénomènes, permet d'implanter le modèle local de cellule directement dans les logiciels standards de simulation des systèmes électriques. Dans le cadre de ce travail, nous utiliserons le logiciel Saber.

### II.3.1 Couches de diffusion

La discrétisation spatiale des équations (17) et (18) conduit au système suivant, pour la description du transport des mélanges gazeux dans les couches de diffusion :

$$\begin{cases} P_i(x + \Delta x) = P_i(x) - \left( R_i + \sum_{j=1, j \neq i}^N R_{ij}(x) \right) \cdot J_i(x) + \sum_{j=1, j \neq i}^N V_{ij}(x) \\ J_i(x + \Delta x) = J_i(x) - C \cdot \frac{dP_i}{dt} \end{cases} \quad (52),$$

avec :

$$\begin{cases} R_i = \frac{RT \cdot \Delta x}{A_{\text{cell}} \cdot D_{i,\text{eff}}} \\ R_{ij}(x) = \frac{RT \cdot \Delta x}{A_{\text{cell}} \cdot D_{ij,\text{eff}}} \cdot \frac{P_j(x)}{P(x)} \\ V_{ij}(x) = \frac{RT \cdot \Delta x}{A_{\text{cell}} \cdot D_{ij,\text{eff}}} \cdot \frac{P_i(x)}{P(x)} \cdot J_j(x) \\ C = \frac{\epsilon_s \cdot A_{\text{cell}} \cdot \Delta x}{RT} \end{cases} \quad (53),$$

$\Delta x$  étant le pas de discrétisation. Ce système non-linéaire peut être résolu à l'aide d'un logiciel standard de simulation des circuits électriques. Pour ce faire, on utilise une analogie électrique pour décrire les phénomènes de transport des mélanges gazeux dans les couches de diffusion, analogie selon laquelle les pressions partielles sont assimilées à des différences de potentiel, et les flux molaires à des courants. Les figures 27 et 28 ci-dessous présentent ainsi les

schémas équivalents de la diffusion des mélanges gazeux dans un élément de couche de diffusion (anodique pour la figure 27, cathodique pour la figure 28). Ces schémas équivalents se composent de deux (dans le cas de l'anode) ou trois (dans le cas de la cathode) circuits électriques, couplés entre eux par les pressions partielles (résistances  $R_{ij}$  de l'équation (52)) et les flux molaires (sources de tension de l'équation (52)). Pour transcrire ces couplages, comme indiqué figures 27 et 28, chaque circuit électrique du schéma (par exemple : celui décrivant le transport d'hydrogène dans un élément de couche de diffusion anodique) reçoit des autres circuits leurs pressions partielles et flux molaires (dans notre exemple :  $P_{H_2O}(x)$  et  $J_{H_2O}(x)$ , respectivement). Ceci permet le calcul des composants de couplage du circuit considéré (dans notre exemple :  $R_{H_2,H_2O}$  et  $V_{H_2,H_2O}$ ), conformément à l'équation (53). En retour, le circuit considéré fournit aux autres circuits auxquels il est couplé sa pression partielle et son flux molaire (dans notre exemple :  $P_{H_2}(x)$  et  $J_{H_2}(x)$ , respectivement), pour le calcul des composants de couplage des autres circuits (dans notre exemple :  $R_{H_2O,H_2}$  et  $V_{H_2O,H_2}$ ), toujours selon l'équation (53).

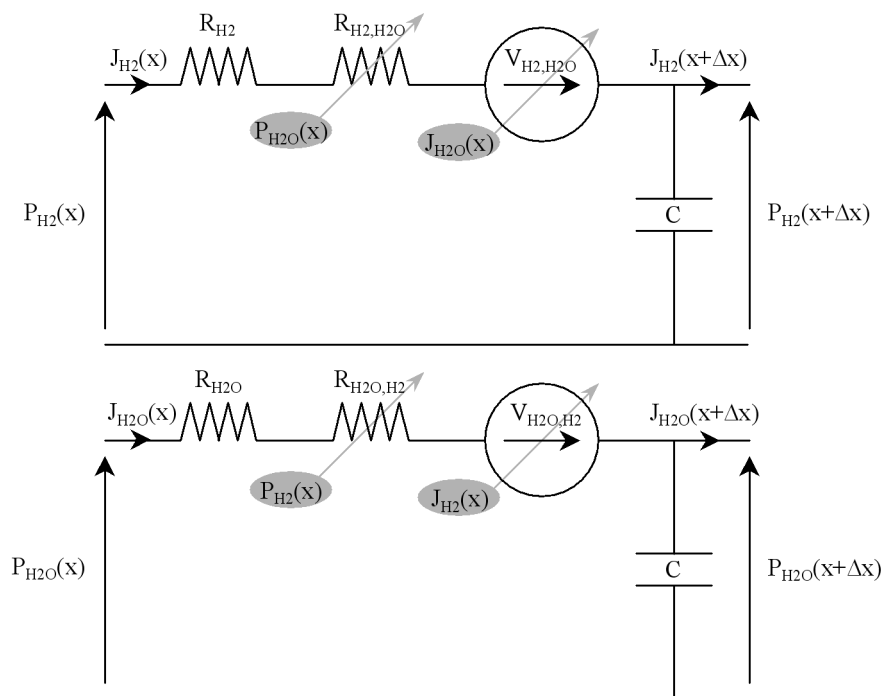


Figure 27 : Schéma équivalent du transport du mélange gazeux dans un élément de couche de diffusion anodique.

## Chapitre 2 : Modélisation d'une pile PEM par analogie électrique

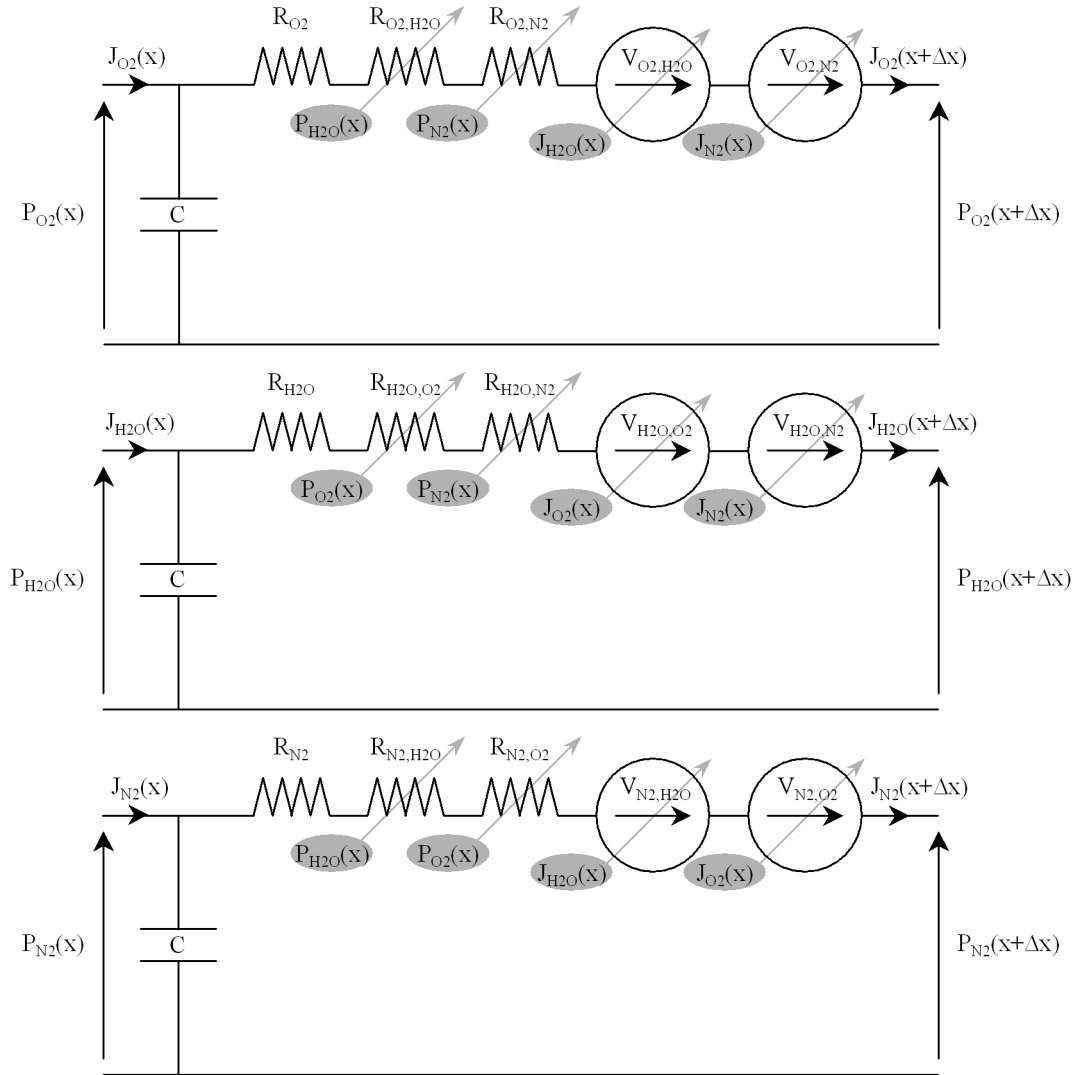


Figure 28 : Schéma équivalent du transport du mélange gazeux dans un élément de couche de diffusion cathodique.

Le transport des mélanges gazeux dans les couches de diffusion est alors décrit en associant en série de tels schémas équivalents. Pour le modèle analogique présenté ici, une discrétisation spatiale de 10 éléments a été utilisée pour chaque couche de diffusion ( $\Delta x_a = \delta_a/10$  et  $\Delta x_c = \delta_c/10$ ). Les figures 29 et 30 ci-dessous décrivent les entrées, sorties et conditions aux limites pour les modèles d'anode et de cathode résultants. Les entrées, à savoir le courant de consigne  $I_{ref}$ , le courant faradique  $I_a$  ou  $I_c$ , et le flux d'eau dans la membrane  $J_{H_2O_m}(\delta_a)$  ou  $J_{H_2O_m}(\delta_a+\delta_m)$  à l'interface membrane-électrode, servent à déterminer les conditions de flux molaire aux limites. Les sorties sont nécessaires au calcul de la tension de cellule (surtensions d'électrode  $\eta_a$  ou  $\eta_c$ ) et de la sorption d'eau (pression partielle d'eau  $P_{H_2O_a}(\delta_a)$  ou  $P_{H_2O_c}(\delta_a+\delta_m)$  à l'interface membrane-électrode). Les conditions aux limites

## Chapitre 2 : Modélisation d'une pile PEM par analogie électrique

(équations (20) et (21) pour les conditions de flux molaire aux interfaces membrane-électrode, équations ((22)) à (25) pour les conditions de flux molaire ou de pression partielle aux entrées de couche de diffusion) sont décrites au moyen de sources de courant et de sources de tension. Notons que pour plus de clarté, les couplages entre circuits d'un même modèle de transport ne sont pas représentés.

Aux entrées de couche de diffusion, l'utilisation de fonctions diode permet de distinguer les conditions d'alimentation en sur-stœchiométrie, pour lesquelles on impose les pressions partielles, des conditions d'alimentation en sous-stœchiométrie, pour lesquelles ce sont les flux molaires qui sont pris en compte. De cette façon, et bien que le modèle soit 1D, on inclue la possibilité de décrire les phénomènes de sous-alimentation transitoire en air ou en hydrogène, et l'influence des conditions d'alimentation sur les performances électriques de la pile.

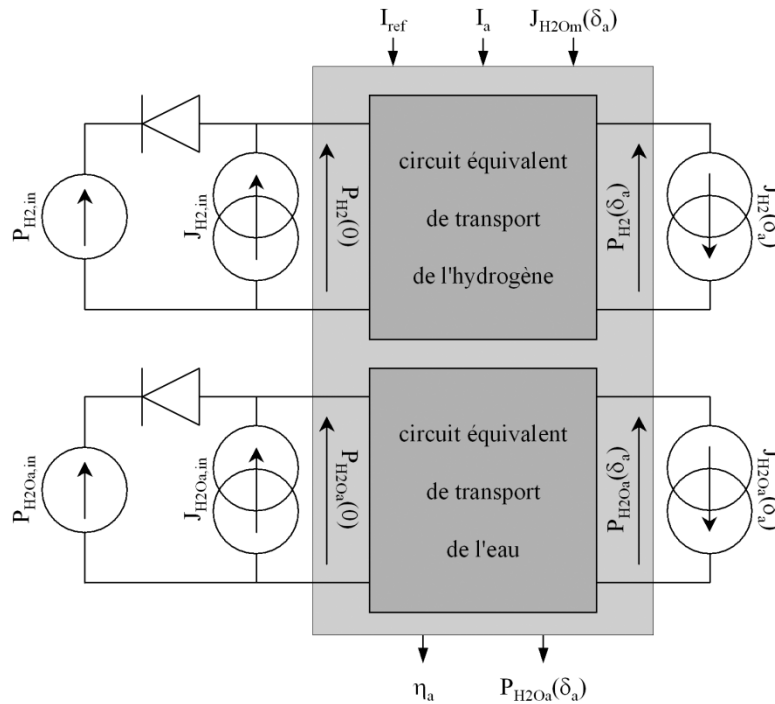


Figure 29 : Analogie électrique du transport de gaz dans la couche de diffusion anodique.



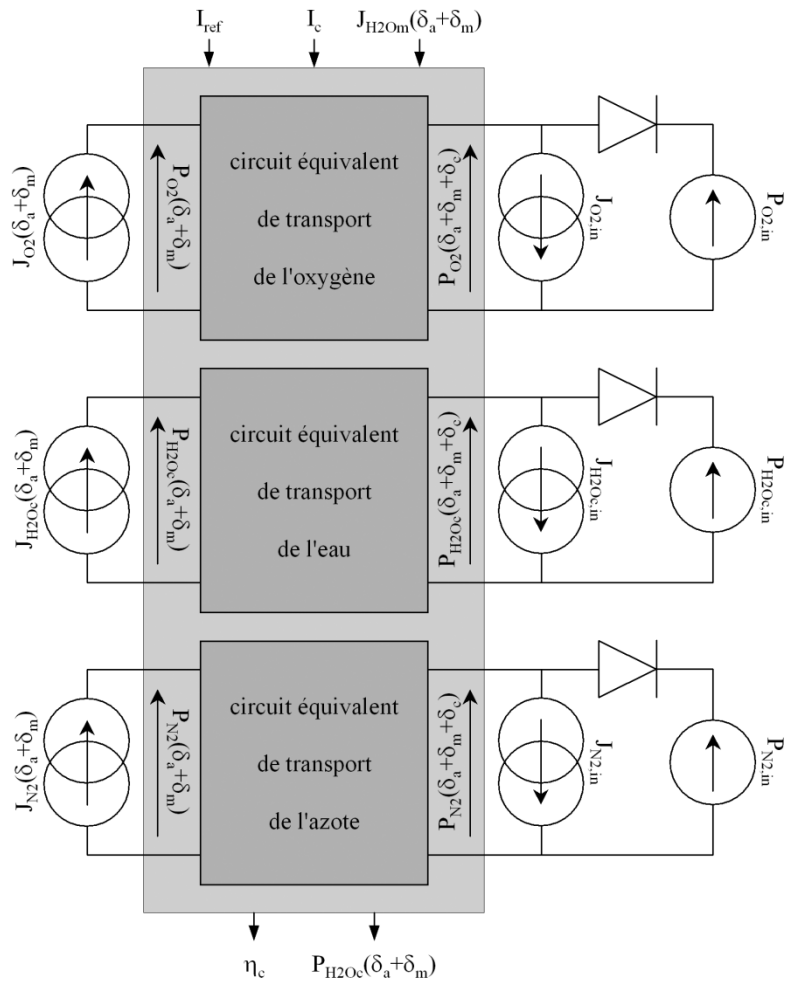


Figure 30 : Analogie électrique du transport de gaz dans la couche de diffusion cathodique.

### II.3.2 Membrane

La discrétisation spatiale des équations (36) et (37) conduit au système suivant, pour la description du transport de l'eau dans la membrane :

$$\begin{cases} \lambda(x + \Delta x) = \lambda(x) - R_w \cdot J_{H2O_m}(x) + V_w \\ J_{H2O_m}(x + \Delta x) = J_{H2O_m}(x) - C_m \cdot \frac{d\lambda}{dt} \end{cases} \quad (54),$$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} R_w = \frac{\Delta x}{A_{\text{cell}} \cdot D_{\text{H}_2\text{O}_m} \cdot X_m \cdot \rho_m} \\ V_w = \frac{n_d}{F} \cdot R_w \cdot I_m \\ C_m = A_{\text{cell}} \cdot X_m \cdot \rho_m \cdot \Delta x \end{array} \right. \quad (55),$$

$\Delta x$  étant le pas de discrétisation. Là encore, ce système non-linéaire peut être résolu à l'aide d'une analogie électrique, pour laquelle la teneur en eau et le flux molaire d'eau sont assimilés respectivement à une différence de potentiel et un courant. Nous présentons figure 31 les deux schémas électriques équivalents du transport d'eau dans la membrane. Le premier (figure 31a) est utilisé pour la moitié de membrane côté anode ( $\delta_a \leq x \leq \delta_a + \delta_m/2$ ), et le second (figure 31b) pour la moitié de membrane côté cathode ( $\delta_a + \delta_m/2 \leq x \leq \delta_a + \delta_m$ ). Cette distinction s'impose ici en raison du type de conditions aux limites appliquées aux interfaces membrane-électrode, conditions de Dirichlet (teneurs en eau imposées) qui interdisent la présence d'une capacité à ces interfaces.

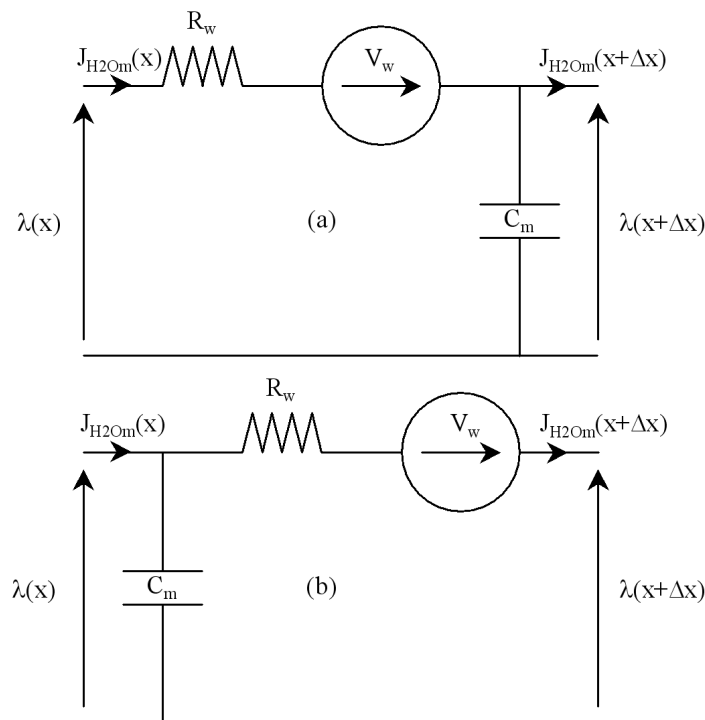


Figure 31 : Schéma équivalent du transport d'eau dans la membrane. (a) : côté anode, (b) : côté cathode.

## Chapitre 2 : Modélisation d'une pile PEM par analogie électrique

Le transport de l'eau dans la membrane est alors décrit en associant en série de tels schémas équivalents. Pour le modèle analogique présenté ici, une discrétisation spatiale de 20 éléments ( $\Delta x = \delta_m/20$ ) a été utilisée (10 éléments côté anode, et 10 éléments côté cathode). La figure 32 ci-dessous décrit les entrées, sorties et conditions aux limites pour le modèle de membrane résultant. Les entrées  $P_{H_2Oa}(\delta_a)$  et  $P_{H_2Oc}(\delta_a+\delta_m)$ , c'est-à-dire les pressions partielles d'eau anodique et cathodique aux interfaces membrane-électrode, sont nécessaires pour le calcul des teneurs en eau dans les membranes au niveau de ces interfaces. Le courant ionique  $I_m$  circulant dans la membrane, autre entrée du modèle, sert à la détermination du terme d'entraînement électro-osmotique (composant  $V_w$  dans l'équation (55)), et à l'évaluation de la chute ohmique de tension  $\eta_m$  à travers la membrane (équation (39)). Les sorties  $J_{H_2Om}(\delta_a)$  et  $J_{H_2Om}(\delta_a+\delta_m)$ , flux molaires d'eau aux interfaces membrane-électrode, sont utilisées directement comme entrées des modèles de transport dans les couches de diffusion (cf. figures 29 et 30) pour fixer les conditions de flux d'eau de ces modèles au niveau de ces interfaces. Les deux autres sorties, à savoir la résistance de membrane  $R_m$  et la chute ohmique de tension  $\eta_m$ , servent simplement à l'évaluation des performances électriques de la membrane et de la tension de cellule. Ces paramètres sont calculés comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} R_m = \frac{\Delta x}{2 \cdot A_{\text{cell}}} \cdot \sum_{k=1}^{N_m} \left( \frac{1}{\sigma_m(x_k)} + \frac{1}{\sigma_m(x_k + \Delta x)} \right) \\ \eta_m = R_m \cdot I_m \end{array} \right. \quad (56),$$

$N_m$  étant le nombre d'éléments de membrane. Enfin, les conditions aux limites sur les teneurs en eau au niveau des interfaces membrane-électrode (équation (41)) sont décrites par des sources de tension liées aux entrées  $P_{H_2Oa}(\delta_a)$  et  $P_{H_2Oc}(\delta_a+\delta_m)$ , via les relations (46) et (47).

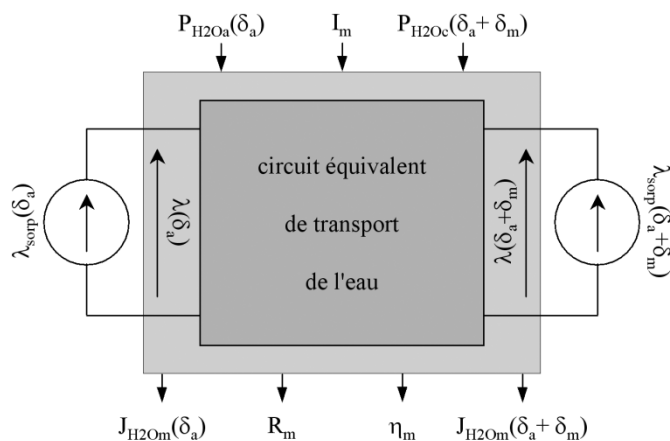


Figure 32 : Analogie électrique du transport de l'eau dans la membrane.

### II.3.3 Cellule de pile

Nous présentons figure 33 le modèle complet de pile qui a été implanté sous Saber. Ce modèle associe :

- les modèles analogiques de transport précédemment décrits, lesquels calculent les flux molaires de gaz et les pressions partielles dans les couches de diffusion, le flux molaire d'eau et la teneur en eau dans la membrane, les surtensions électrochimiques aux interfaces membrane-électrode (équations (49) et (50)) et la chute de tension à travers la membrane (équation (56)),
- un schéma électrique standard, image des relations (48) et (51), qui permet de déterminer d'une part la tension instantanée de cellule en fonction des potentiels d'équilibre, des surtensions électrochimiques, de la chute ohmique de tension à travers la membrane et des résistances électriques des couches de diffusion, d'autre part le courant instantané de cellule en fonction des courants faradiques, des capacités de couches et des tensions d'électrode.

Comme indiqué figure 33, ces deux parties du modèle sont couplées, de la partie transport vers la partie électrique par les surtensions électrochimiques et la chute ohmique de tension à travers la membrane, de la partie électrique vers la partie transport par les courants faradiques.

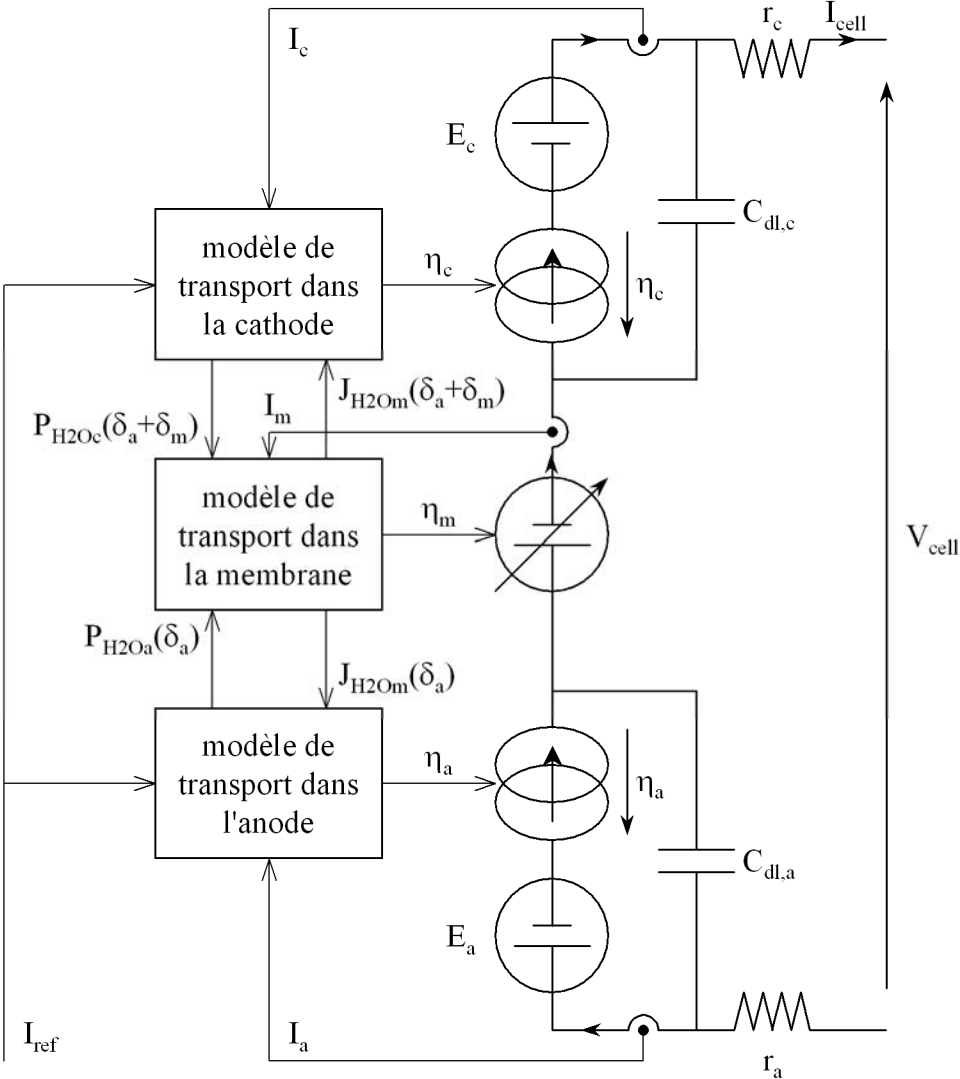


Figure 33 : Modèle électrique de cellule de pile PEM.

## II.4 Comparaison avec une modélisation "éléments finis" sous Comsol

Le modèle 1D de cellule de pile à combustible, décrit en section II.2, a été programmé sous Comsol Multiphysics, logiciel mettant en œuvre la méthode des éléments finis pour résoudre des problèmes physiques décrits par des équations aux dérivées partielles. Nous avons ainsi élaboré 3 modèles 1D séparés de transport de matière dans les divers domaines constituant la cellule (couche de diffusion anodique, couche de diffusion cathodique, et membrane), ainsi qu'un modèle de transport global pour lequel la cellule est considérée dans son intégralité.

L'objectif de cette section est de comparer, dans les différents cas, les résultats de la modélisation "analogique" sous Saber avec ceux de la modélisation sous Comsol considérée comme référente, et d'appréhender en particulier l'effet de la discrétisation "analogique" et l'ordre des circuits équivalents à considérer pour une représentation correcte des phénomènes. Les modélisations devant être comparables, on restreindra les conditions limites aux entrées de couches de diffusion aux équations (26) et (27), c'est-à-dire aux relations de Dirichlet imposant la constitution des gaz en entrée de couche de diffusion.

### II.4.1 Couche de diffusion anodique

L'épaisseur de la couche de diffusion est de 400  $\mu\text{m}$ , sa surface de 100  $\text{cm}^2$ , et sa porosité de 0,6. Côté conditions de fonctionnement, on considère une température de 60  $^{\circ}\text{C}$ , une pression totale de 1 bar en entrée de couche de diffusion, et une humidité relative nulle de l'hydrogène entrant. On fixe en conséquence à 0 et 1 les fractions molaires d'eau et d'hydrogène respectivement, en entrée de couche de diffusion anodique, soit donc pour la relation (26) :

$$\begin{cases} P_{\text{H}_2\text{O}_a}(0) = 0 \\ P_{\text{H}_2}(0) = 10^5 \text{ Pa} \end{cases} \quad (57).$$

A l'interface anode/membrane, et conformément à la relation (20), on impose des conditions de Neumann pour les flux molaires d'hydrogène et d'eau. Le premier est donné par une relation de proportionnalité avec le courant de pile (relation (20) exprimée sans couche double électrique) :

$$J_{\text{H}_2}(\delta_a) = \frac{I_{\text{cell}}}{2F} \quad (58),$$

et le second, de façon tout à fait arbitraire, par une relation du même type :

$$J_{\text{H}_2\text{Oa}}(\delta_a) = -\frac{I_{\text{cell}}}{2F} \quad (59).$$

Le courant de pile  $I_{\text{cell}}$  est un échelon de valeur initiale nulle et d'amplitude 50 A. Nous présentons figure 34 la réponse à cet échelon de courant de la fraction molaire d'eau à l'interface anode/membrane, et des flux molaires d'hydrogène et d'eau à l'entrée de la couche de diffusion. Les courbes en noir correspondent aux résultats numériques obtenus sous Comsol (discrétisation du domaine en 50 éléments), et celles en gris à la modélisation "analogique" sous Saber. Pour cette dernière, nous avons discrétisé la couche de diffusion anodique en 1, 2, 5 ou 10 circuits de transport équivalents.

On peut constater d'une part que les régimes permanents sont identiques, ce quels que soient le nombre d'éléments utilisés en représentation analogique, et d'autre part qu'un ordre 5 permet déjà d'approximer très correctement la réponse théorique supposée. Comme indiqué auparavant en section II.3.1, nous utiliserons une discrétisation de la couche de diffusion anodique en 10 éléments, et la figure 34 permet de se rendre compte, au moins qualitativement, de la qualité de l'approximation effectuée.

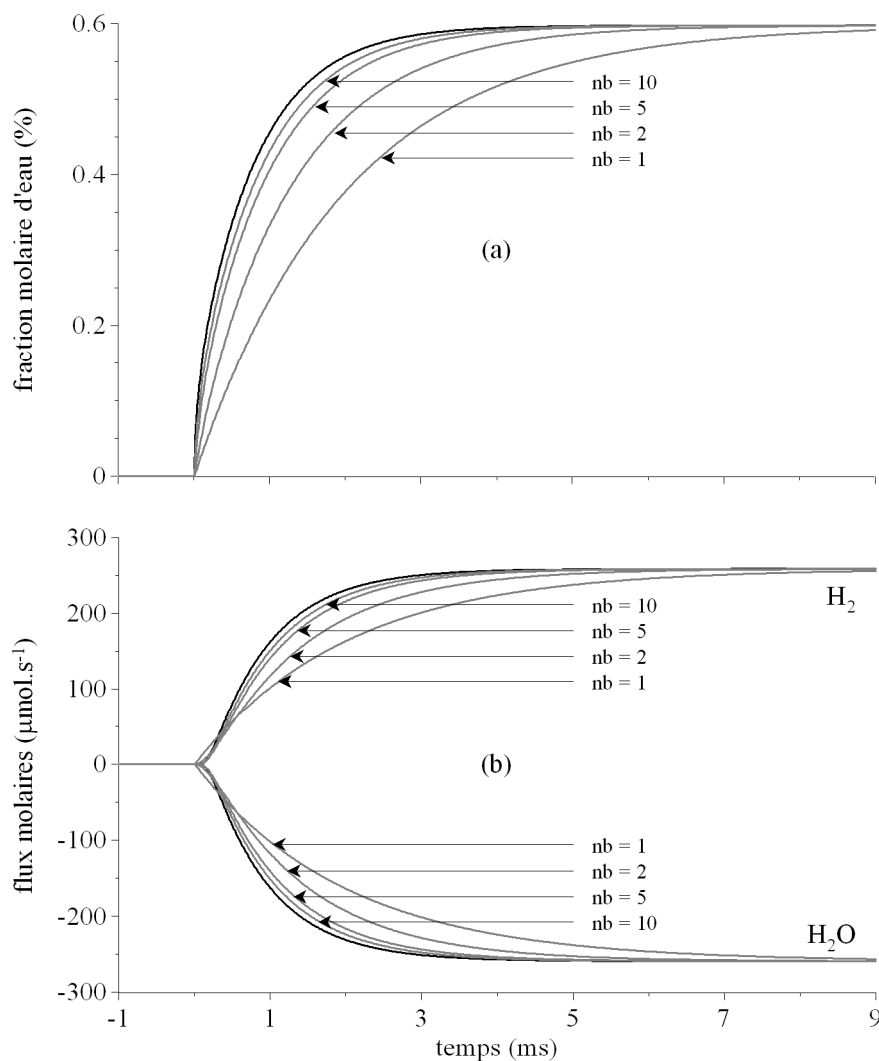


Figure 34 : Réponses fluidiques des modèles de transport dans la couche de diffusion anodique à un échelon de courant. (a) : fraction molaire d'eau, (b) : flux molaires d'eau et d'H<sub>2</sub>. En noir : réponses du modèle "Comsol", en gris : réponses du modèle "Saber" pour différents indices nb de discrétisation.

#### II.4.2 Couche de diffusion cathodique

Un travail similaire a été fait sur la couche de diffusion cathodique. Les paramètres géométriques (épaisseur : 400 μm, surface : 100 cm<sup>2</sup>, porosité : 0,6) et les conditions de fonctionnement (température : 60 °C, pression totale : 1 bar) sont les mêmes que précédemment, à l'exception de l'humidité relative de l'air entrant, qui est fixée à 62 % (température d'humidificateur de 50 °C). Les pressions partielles en entrée de couche de diffusion cathodique sont donc fixées à :



$$\begin{cases} P_{\text{H}_2\text{O}_c}(\delta_a + \delta_m + \delta_c) = 12309 \text{ Pa} \\ P_{\text{O}_2}(\delta_a + \delta_m + \delta_c) = 18415 \text{ Pa} \\ P_{\text{N}_2}(\delta_a + \delta_m + \delta_c) = 69276 \text{ Pa} \end{cases} \quad (60).$$

A l'interface cathode/membrane, et conformément à la relation (21), on impose des conditions de Neumann pour les flux molaires d'oxygène, d'azote et d'eau. Le premier est donné par une relation de proportionnalité avec le courant de pile (relation (21) exprimée sans couche double électrique), et le second par une relation de Neumann homogène :

$$\begin{cases} J_{\text{O}_2}(\delta_a + \delta_m) = -\frac{I_{\text{cell}}}{4F} \\ J_{\text{N}_2}(\delta_a + \delta_m) = 0 \end{cases} \quad (61).$$

Le flux molaire d'eau est quant à lui fixé, comme précédemment de façon tout à fait arbitraire, à une relation du même type que celle associée au flux molaire d'oxygène :

$$J_{\text{H}_2\text{O}_c}(\delta_a + \delta_m) = -\frac{I_{\text{cell}}}{2F} \quad (62).$$

Le courant de pile  $I_{\text{cell}}$  est à nouveau un échelon de valeur initiale nulle et d'amplitude 50 A. Nous présentons figure 35 la réponse à cet échelon de courant des fractions molaires d'eau et d'oxygène à l'interface cathode/membrane, et des flux molaires d'oxygène, d'azote et d'eau à l'entrée de la couche de diffusion. Les courbes en noir correspondent aux résultats numériques obtenus sous Comsol (discrétisation du domaine en 50 éléments), et celles en gris à la modélisation "analogique" sous Saber (discrétisation en 10 circuits de transport équivalents). On peut à nouveau constater, si l'on prend la modélisation "Comsol" comme référence, une description fidèle des régimes permanents, et une précision très correcte en transitoire. Nous utiliserons donc, pour la suite, une discrétisation de la couche de diffusion cathodique en 10 éléments.

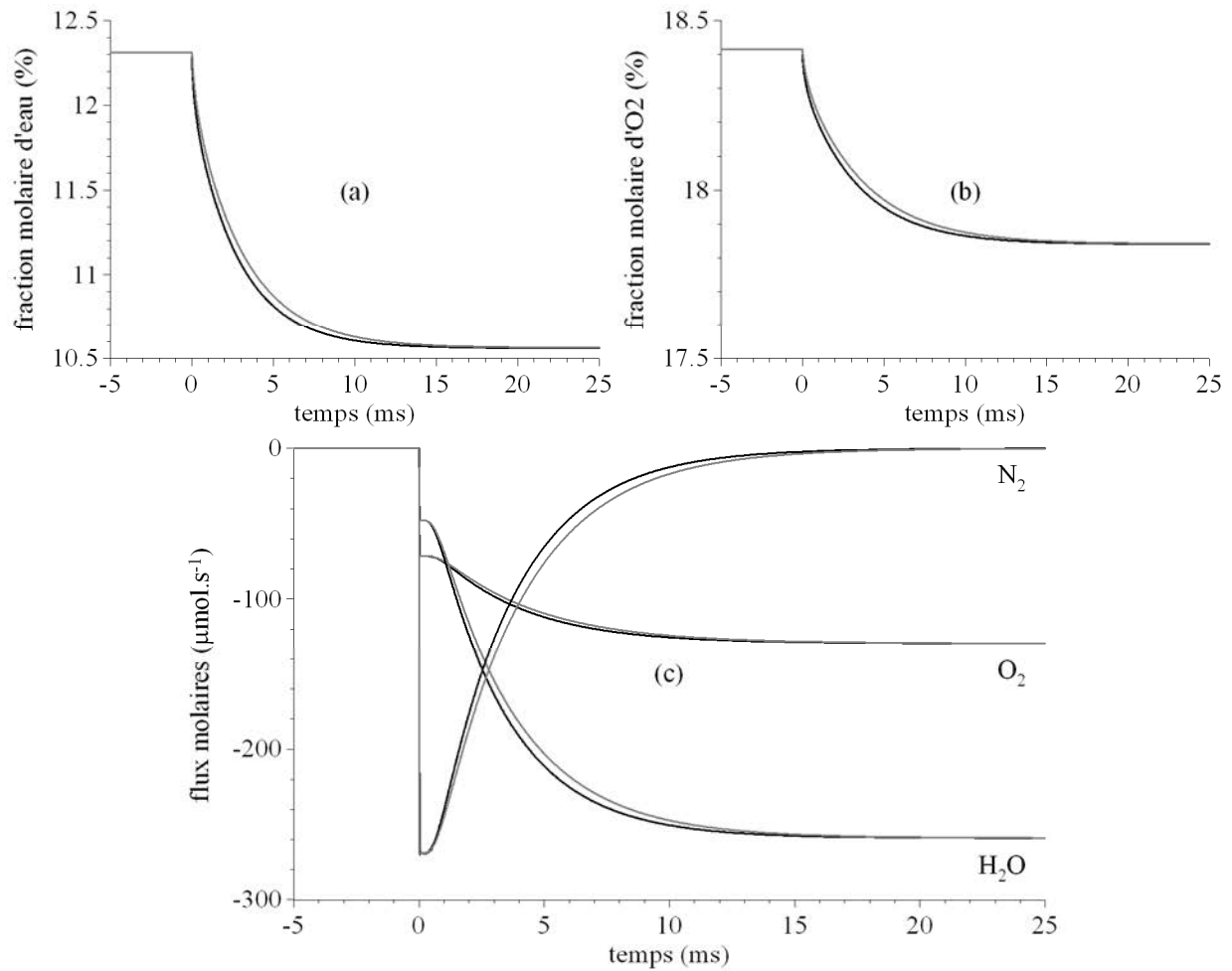


Figure 35 : Réponses fluidiques des modèles de transport dans la couche de diffusion cathodique à un échelon de courant. (a) : fraction molaire d'eau, (b) : fraction molaire d'O<sub>2</sub>, (c) : flux molaires d'eau, d'O<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub>. En noir : réponses du modèle "Comsol", en gris : réponses du modèle "Saber".

### II.4.3 Membrane

Nous avons également testé à part le modèle de transport d'eau dans la membrane. Pour ce faire, on fixe les pressions partielles d'eau aux interfaces membrane/électrode, et donc les teneurs en eau dans la membrane aux dites interfaces, calculées selon la relation (41). De façon tout à fait arbitraire, on prend, pour les pressions partielles d'eau en fonction du courant de pile :

$$\begin{cases} P_{H_2Oa}(\delta_a) = 500 + 10 \times I_{cell} \\ P_{H_2Oc}(\delta_a + \delta_m) = 5000 + 100 \times I_{cell} \end{cases} \quad (63).$$

L'épaisseur de la membrane est de 15  $\mu\text{m}$ , et sa surface de 100  $\text{cm}^2$ . La température de fonctionnement est de 60  $^{\circ}\text{C}$ . Le courant de pile  $I_{\text{cell}}$  est un échelon de valeur initiale nulle et d'amplitude 50 A.

Nous présentons figure 36 la réponse à cet échelon de courant de la résistance ohmique de la membrane, et des flux molaires d'eau aux interfaces membrane/électrode.

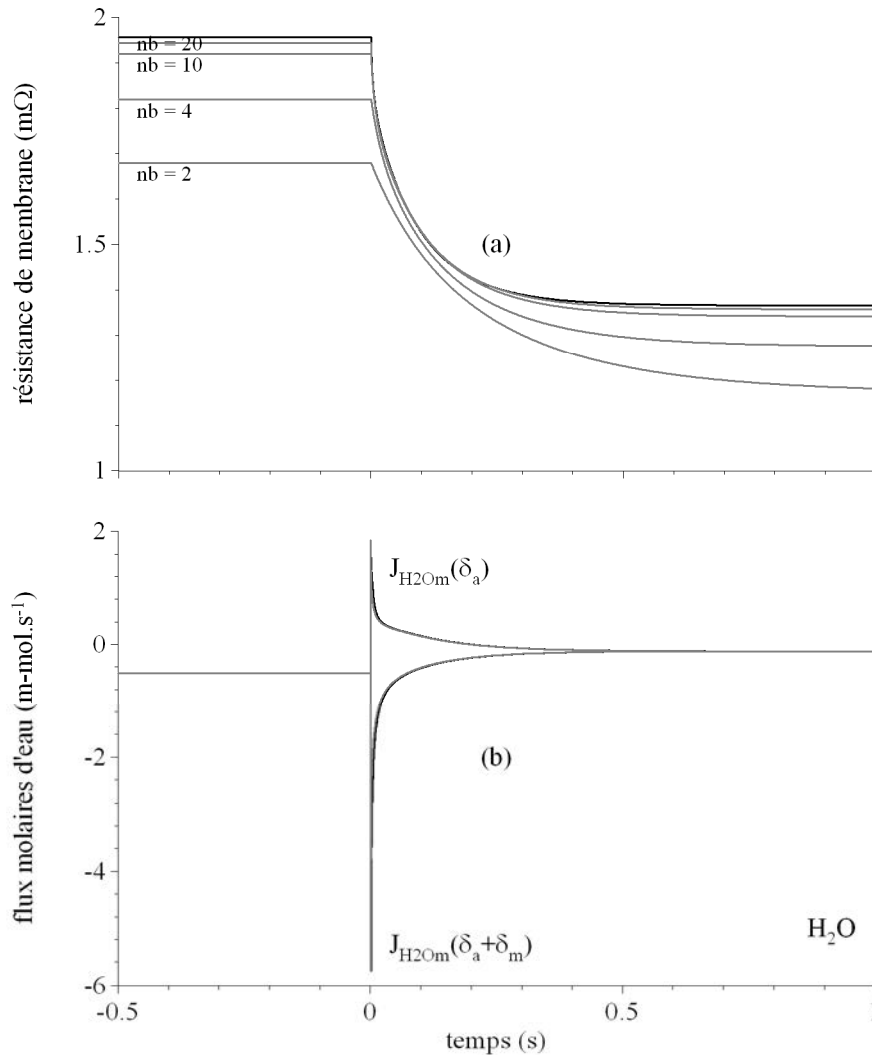


Figure 36 : Réponses fluidiques des modèles de transport d'eau dans la membrane à deux échelons de teneurs en eau aux interfaces membrane/électrode. (a) : résistance ohmique de membrane, (b) : flux molaires d'eau aux interfaces membrane/électrode. En noir : réponses du modèle "Comsol", en gris : réponses du modèle "Saber".

Les courbes en noir correspondent aux résultats numériques obtenus sous Comsol (discrétisation du domaine en 50 éléments), et celles en gris à la modélisation "analogique"

## Chapitre 2 : Modélisation d'une pile PEM par analogie électrique

sous Saber. Pour cette dernière, nous avons discrétisé la membrane 2, 4, 10 ou 20 circuits de transport équivalents. L'unique simulation présentée sur les courbes de flux molaires correspond à une discrétisation en 20 circuits de transport équivalents.

On peut constater que les régimes permanents associés à la résistance de membrane, et donc au final aux performances électriques de la cellule, dépendent du nombre d'éléments utilisés en représentation analogique. On utilisera par conséquent, pour la membrane, une discrétisation plus fine que pour les couches de diffusion, en l'occurrence une discrétisation en 20 circuits de transport équivalents, permettant d'approximer correctement tant les transitoires que les permanents.

### II.4.4 Modèle de transport

Les couches de diffusion ont une épaisseur de 400  $\mu\text{m}$  et une porosité de 0,6. L'épaisseur de la membrane est de 15  $\mu\text{m}$ , et la surface active de 100  $\text{cm}^2$ . Côté conditions de fonctionnement, on considère une température de cellule de 60  $^{\circ}\text{C}$ , une pression totale de 1 bar en entrée des couches de diffusion, une humidité relative nulle de l'hydrogène entrant :

$$\begin{cases} P_{\text{H}_2\text{O}_a}(0) = 0 \\ P_{\text{H}_2}(0) = 10^5 \text{ Pa} \end{cases} \quad (64),$$

et une humidité relative de 62 % (température d'humidificateur de 50  $^{\circ}\text{C}$ ) de l'air entrant :

$$\begin{cases} P_{\text{H}_2\text{O}_c}(\delta_a + \delta_m + \delta_c) = 12309 \text{ Pa} \\ P_{\text{O}_2}(\delta_a + \delta_m + \delta_c) = 18415 \text{ Pa} \\ P_{\text{N}_2}(\delta_a + \delta_m + \delta_c) = 69276 \text{ Pa} \end{cases} \quad (65)$$

Aux interfaces membrane/électrode, on impose les conditions (20) et (21) exprimées sans couche double électrique, à savoir, côté anode :

$$\begin{cases} J_{H_2}(\delta_a) = \frac{I_{cell}}{2F} \\ J_{H_2Oa}(\delta_a) = J_{H_2Om}(\delta_a) \end{cases} \quad (66),$$

et côté cathode :

$$\begin{cases} J_{O_2}(\delta_a + \delta_m) = -\frac{I_{cell}}{4F} \\ J_{N_2}(\delta_a + \delta_m) = 0 \\ J_{H_2Oc}(\delta_a + \delta_m) = J_{H_2Om}(\delta_a + \delta_m) + \frac{I_{cell}}{2F} \end{cases} \quad (67).$$

Les teneurs en eau aux frontières de la membrane sont quant à elles définies au moyen des conditions de Dirichlet (41) retranscrites ci-dessous :

$$\begin{cases} \lambda(\delta_a) = \lambda_{sorp} \left( \frac{P_{H_2Oa}(\delta_a)}{P_{sat}(T_{cell})} \right) \\ \lambda(\delta_a + \delta_m) = \lambda_{sorp} \left( \frac{P_{H_2Oc}(\delta_a + \delta_m)}{P_{sat}(T_{cell})} \right) \end{cases} \quad (68).$$

Enfin, le courant de pile  $I_{cell}$  est un échelon de valeur initiale nulle et d'amplitude 50 A.

Nous présentons figures 37 à 41 les transitoires obtenus sur les pressions partielles à l'anode, à la cathode, sur les flux molaires d'eau et les teneurs en eau dans la membrane aux interfaces membrane/électrode, et sur la résistance ohmique de membrane. Les courbes en noir correspondent aux résultats numériques obtenus sous Comsol (discrétisation du domaine en 50 éléments), et celles en gris à la modélisation "analogique" sous Saber (discrétisation des couches de diffusion en 10 circuits de transport équivalents, et de la membrane en 20 circuits de transport équivalents).

Comme précédemment lors de l'étude séparée des phénomènes de transport, on peut constater que les régimes permanents sont identiques, à l'exception de la résistance de membrane, et que les transitoires des variables d'état (pressions partielles et teneur en eau) sont très similaires (figures 37, 38 et 39). Dans l'exemple traité, l'erreur commise en régime permanent

sur la résistance ohmique de membrane (en prenant la modélisation "Comsol" comme référence) est de  $-0,4\%$  à courant de cellule nul, et de  $-1,1\%$  à  $50\text{ A}$  (erreur absolue sur la chute de tension ohmique inférieure au mV). Le transitoire est quant à lui tout à fait conforme à ce que l'on obtient sous Comsol.

Concernant enfin les courbes de flux molaires d'eau aux interfaces membrane/électrode (cf. figure 39), on peut certes observer une similitude certaine entre les deux modèles, mais également à l'instant d'application de l'échelon de courant, une discontinuité (à l'échelle de temps de la figure 39) sur les résultats associés à la modélisation "analogique" sous Saber, discontinuité absente des résultats obtenus sous Comsol. Cette discontinuité "existe", elle est liée au terme d'entraînement électro-osmotique et vaut environ  $550\ \mu\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$  pour un échelon de courant de  $50\text{ A}$ . Valeur que l'on ne retrouve pas sur les courbes "Saber" de la figure 39, dans la mesure où nous avons introduit un temps de montée de  $100\ \mu\text{s}$ , mais que l'on retrouverait effectivement sous Saber dans le cas d'un véritable échelon de courant (ce résultat a été vérifié). Si cette discontinuité est absente des résultats obtenus sous Comsol, c'est essentiellement dû à un problème de gestion du pas de temps, en configuration pas de temps variable. Vérification faite, on la retrouve avec un pas de temps fixe de  $1\ \mu\text{s}$ .

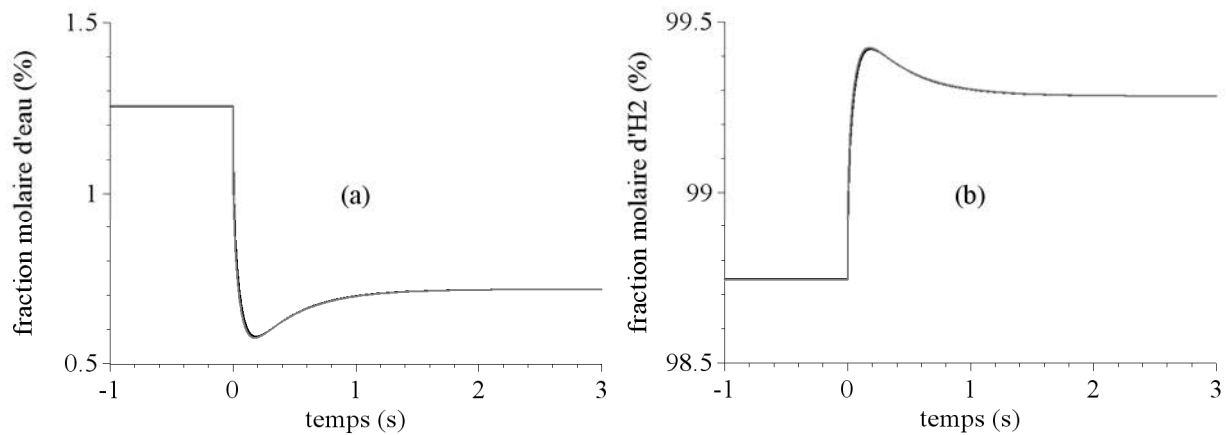


Figure 37 : Réponses fluidiques des modèles de transport dans la couche de diffusion anodique à un échelon de courant. (a) : fraction molaire d'eau, (b) : fraction molaire d' $\text{H}_2$ . En noir : réponses du modèle "Comsol", en gris : réponses du modèle "Saber".

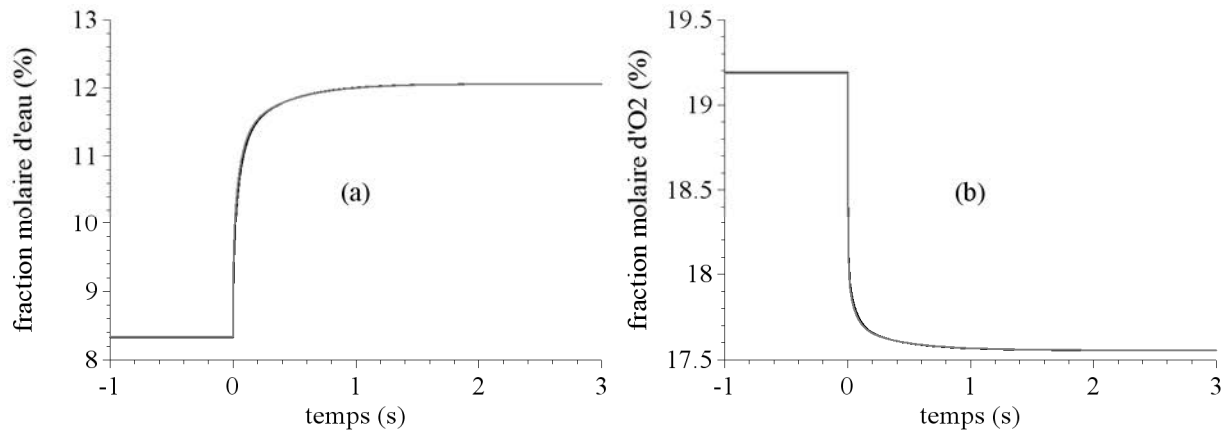


Figure 38 : Réponses fluidiques des modèles de transport dans la couche de diffusion cathodique à un échelon de courant. (a) : fraction molaire d'eau, (b) : fraction molaire d'O<sub>2</sub>. En noir : réponses du modèle "Comsol", en gris : réponses du modèle "Saber".

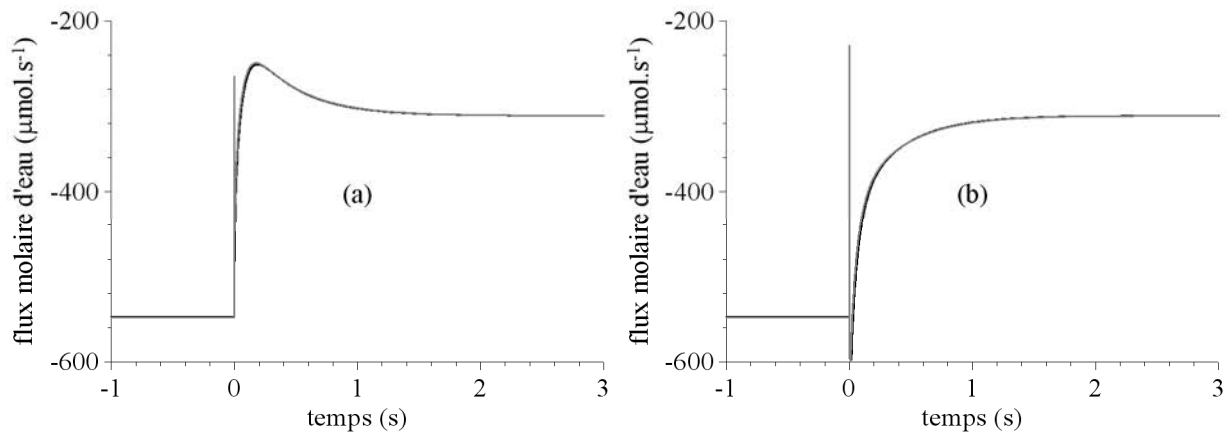


Figure 39 : Réponses fluidiques des modèles de transport aux interfaces membrane/électrode à un échelon de courant. (a) : flux molaire d'eau à l'interface anode/membrane, (b) : flux molaire d'eau à l'interface cathode/membrane. En noir : réponses du modèle "Comsol", en gris : réponses du modèle "Saber".

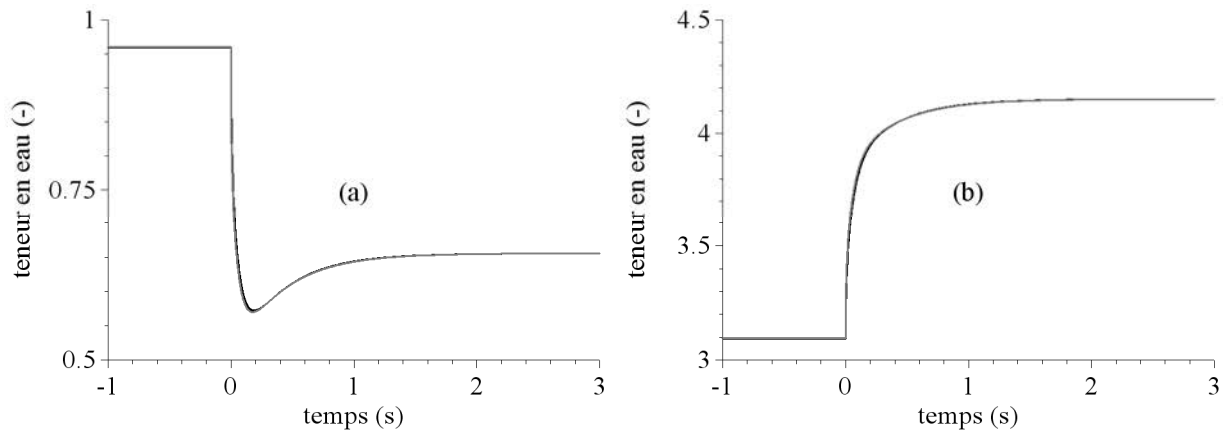


Figure 40 : Réponses fluidiques des modèles de transport aux interfaces membrane/électrode à un échelon de courant. (a) : teneur en eau dans la membrane à l'interface anode/membrane, (b) : teneur en eau dans la membrane à l'interface cathode/membrane. En noir : réponses du modèle "Comsol", en gris : réponses du modèle "Saber".

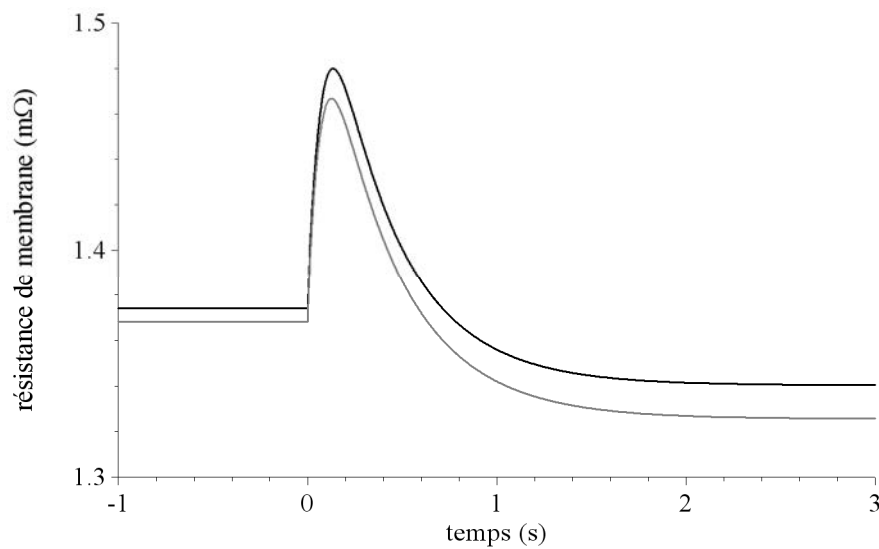


Figure 41 : Réponse ohmique de la membrane à un échelon de courant. En noir : réponses du modèle "Comsol", en gris : réponses du modèle "Saber".



## II.5 Validation expérimentale

### II.5.1 Banc expérimental

Les tests de validation expérimentale ont été menés sur un banc conçu et développé au GREEN, banc mettant en œuvre une monocellule de pile à combustible, de marque UBzM (Ulmer Brennstoffzellenmanufaktur). La figure 42 en donne une photographie. L'assemblage membrane-électrodes, de type Gore-Primea<sup>®</sup>, a une surface active est de 100 cm<sup>2</sup> et une épaisseur de 15 µm. Les couches de diffusion ont, quant à elles, une épaisseur de 400 µm. La température de cellule est régulée par circulation d'eau, au moyen d'un bain d'eau thermostaté. L'anode est alimentée en hydrogène pur et sec, stocké en bouteilles sous 200 bars. Deux détendeurs permettent d'abaisser la pression à 3 bars. Le débit d'hydrogène est réglé par un contrôleur de flux en entrée de cellule, et la pression anodique par un régulateur de pression en sortie de cellule.

La cathode est alimentée en air par un compresseur équipé d'un filtre à particule et d'un déshumidificateur. Un détendeur abaisse la pression à 3 bars, et un contrôleur de flux permet de régler le débit d'air. L'air est humidifié par un humidificateur à bulles, dont la température est régulée au moyen d'un bain d'eau thermostaté. La température de l'air entrant est mesurée par thermocouple, de façon à estimer sa fraction molaire d'eau (selon l'équation (31), l'air étant supposé saturé en eau) et son humidité relative (à la température de cellule). La pression cathodique, enfin, est réglée par un régulateur de pression en sortie de cellule.

Le courant nominal de cellule est de l'ordre de 50 A. Une charge électronique du commerce (de type Chroma C63201, 300 A nominaux sous 8 V), combinée à une alimentation stabilisée du commerce (mise en série avec la monocellule, pour augmenter la tension à un niveau compatible avec le bon fonctionnement de la charge électronique), permet d'imposer le courant de cellule avec une grande dynamique de réponse. Les mesures instantanées de tension et de courant se font par un oscilloscope numérique (de type Tektronix TDS 5034B, bande passante : 350 MHz, échantillonnage vertical : 11 bits en mode "high resolution"), via une sonde différentielle de tension à gain unitaire (sonde Hameg HZ109, bande passante 20 MHz) et une sonde active de courant à large bande (sonde TCP303 150A - 15 MHz, associée à l'amplificateur TCPA300 DC - 100 MHz). Le banc de tests est piloté au moyen d'une carte "temps réels" dSPACE DS1104 (fréquence d'échantillonnage maximum : 100 kHz, 8 entrées analogiques, 8 sorties analogiques) interfacée avec l'environnement mathématique Matlab-

## Chapitre 2 : Modélisation d'une pile PEM par analogie électrique

Simlink. Nous contrôlons ainsi les débits de gaz en entrée de cellule, les pressions de sortie, et le courant de charge.

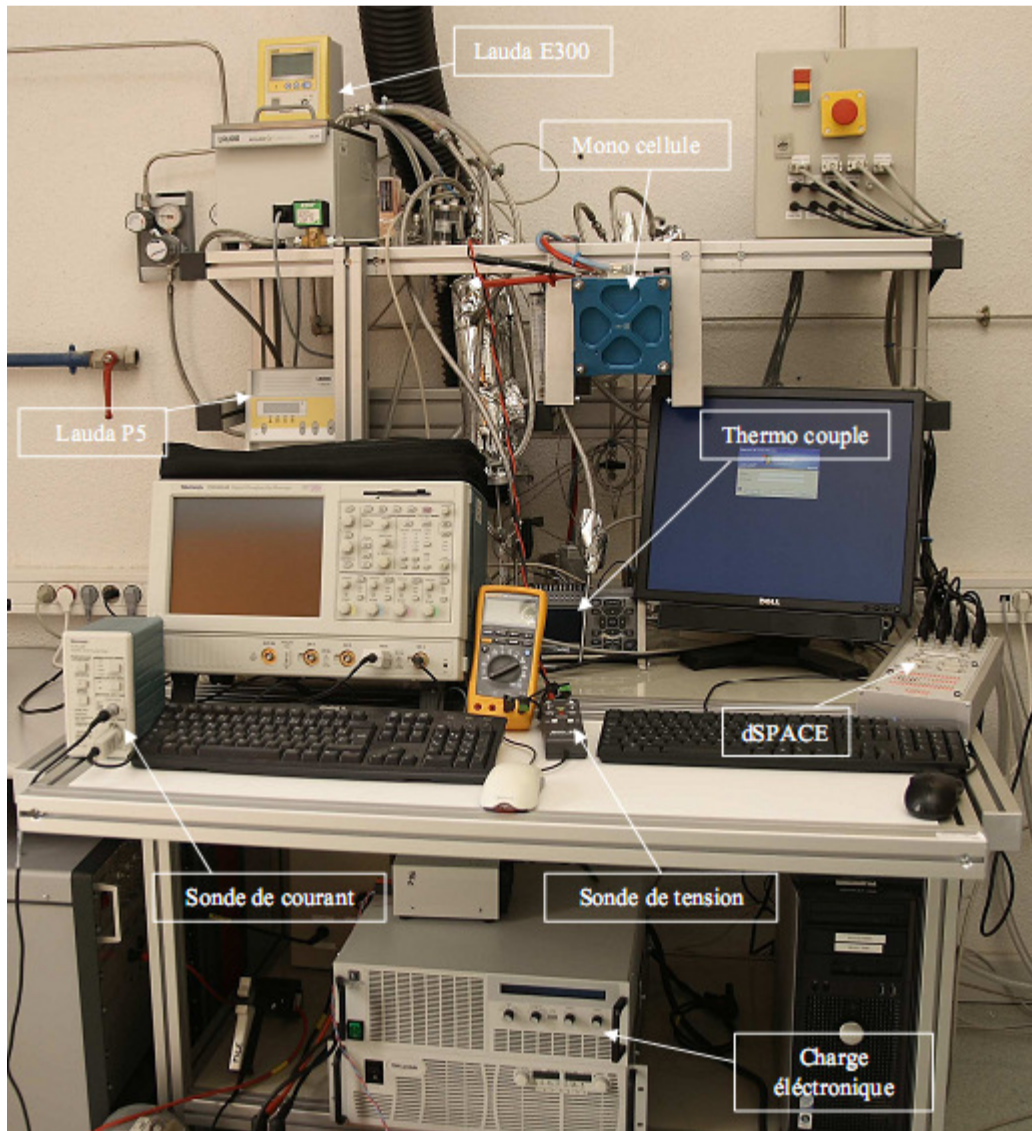


Figure 42 : Banc de test monocellule du GREEN [63].

Les débits de gaz en entrée de cellule sont calculés en fonction des coefficients stœchiométriques  $\zeta_a$  et  $\zeta_c$  et d'un courant de référence  $I_{ref}$  (pouvant être fixé par une consigne externe, notamment en cas de condition de flux de gaz adaptés) comme suit :

$$\begin{cases} d_{H_2} = \frac{I_{ref}}{2F} \cdot \frac{RT_0}{P_0} \cdot \zeta_a \cdot 1000 \cdot 60 \\ d_{air} = \frac{I_{ref}}{4F} \cdot \frac{RT_0}{P_0} \cdot \frac{1}{0.21} \cdot \zeta_c \cdot 1000 \cdot 60 \end{cases} \quad (69),$$

## Chapitre 2 : Modélisation d'une pile PEM par analogie électrique

avec  $T_0 = 273 \text{ K}$  et  $P_0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . Les autres conditions de fonctionnement sont détaillées dans le tableau 8.

Tableau 8 : Conditions opératoires

Paramètre	Symbole	Valeur	Unité
température de cellule	T	333	K
température d'humidificateur	$T_{\text{hum,c}}$	333	K
température de l'air entrant	$T_{\text{air,in}}$	320	K
humidité relative à l'anode	$HR_a$	0 %	-
humidité relative à la cathode	$HR_c$	53,2 %	-
pression de sortie à l'anode	$P_{a,in}$	1	atm
pression de sortie à la cathode	$P_{c,in}$	1	atm

### II.5.2 Paramètres du modèle

Nous donnons ou rappelons, tableau 9, les valeurs des paramètres géométriques et physiques requis pour le modèle de monocellule de pile à combustible. Notons ici que nous ne prendrons pas en compte le phénomène de diffusion de Knudsen, et que nous négligerons les résistances ohmiques des couches de diffusion (que l'on peut aisément évaluer à  $66 \mu\Omega$  chacune). Les capacités de couche double des électrodes sont supposées être toutes deux égales au double de la valeur mesurée, par spectroscopie d'impédance, pour la capacité de couche double globale de la cellule.

Tableau 9 : Paramètres du modèle

<i>Paramètre</i>	<i>Symbole</i>	<b>Valeur ou équation</b>	<b>Référence</b>
épaisseur des couches de diffusion	$\delta_a, \delta_c$	400 $\mu\text{m}$	-
épaisseur de la membrane	$\delta_m$	15 $\mu\text{m}$	-
surface active de la cellule	$A_{\text{cell}}$	100 $\text{cm}^2$	-
porosité des couches de diffusion	$\varepsilon_s$	0,6	[64]
coefficients de diffusion de Stefan-Maxwell	$D_{ij,\text{eff}}$	(32) (33) (34)	[55] [56] [57]
conductivité des électrodes	$\sigma_s$	1000 $\text{S.m}^{-1}$	[65]
résistances des couches de diffusion	$r_a, r_c$	0	négligées
masse volumique de la membrane sèche	$\rho_m$	2050 $\text{kg.m}^{-3}$	[66]
capacité d'échange de la membrane	$X_m$	0,91 $\text{mol.kg}^{-1}$	[67]
coefficient d'entraînement électro-osmotique	$n_d$	(43)	[60]
coefficient de diffusion de l'eau	$D_{\text{H}_2\text{O}m}$	(44)	[60]
conductivité ionique de la membrane	$\sigma_m$	(45)	[61]
densité de courant d'échange anodique	$j_{0a}$	5000 $\text{A.m}^{-2}$	[68]
densité de courant d'échange cathodique	$j_{0c}$	0,5 $\text{A.m}^{-2}$	estimée
coefficient de transfert cathodique	$\alpha_c$	0,5	[68]
capacité de couche double électrique	$C_{\text{dl},a}, C_{\text{dl},c}$	2 F	mesurée
pression de vapeur saturante	$P_{\text{sat}}$	(31)	[54]
isothermes de sorption d'eau	$\lambda_{\text{sorp}}$	(46)	[62]

### II.5.3 Validation expérimentale en régime stationnaire

Nous présentons figure 43 les caractéristiques statiques de la monocellule obtenue à flux de gaz constants, fixés par un courant de référence de 40 A, une stœchiométrie unitaire côté anode, double côté cathode. Il est clair que dans ces conditions d'alimentation en gaz, le modèle décrit fidèlement le comportement stationnaire de la monocellule de pile à combustible. On peut néanmoins observer un écart grandissant entre expérience et simulation,

lorsque le courant de cellule approche de sa limite  $I_{ref} \times \zeta_a$  imposée par le débit d'hydrogène, en l'occurrence 40 A ici.

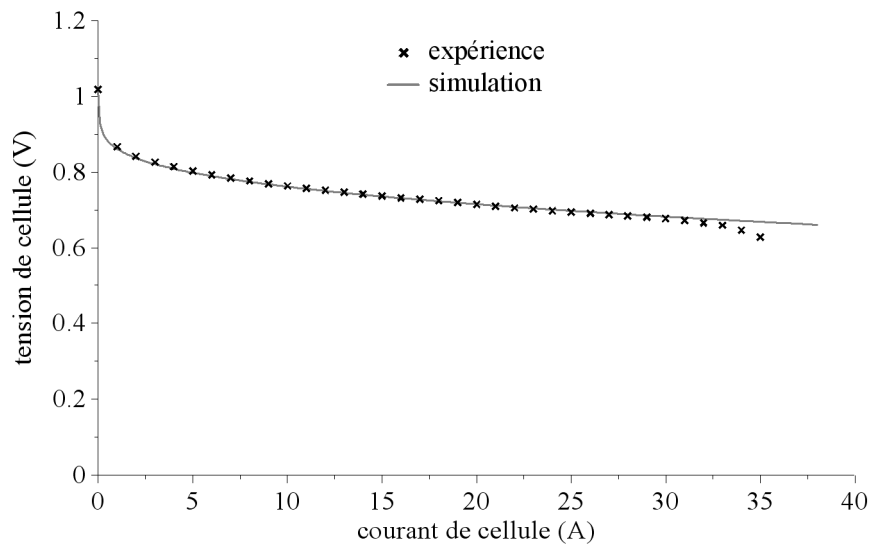


Figure 43 : Caractéristique statique de la monocellule de pile à combustible. Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40$  A,  $\zeta_a = 1$  et  $\zeta_c = 2$ . En noir : caractéristique expérimentale, en gris : caractéristique simulée.

Pour une stœchiométrie unitaire côté cathode, modèle et expérience donnent en revanche des résultats relativement différents, comme le montre la figure 44. En effet, si indéniablement simulation et expérience concordent de façon plus que correcte pour des courants inférieurs à 20 A, on peut observer, à des courants plus élevés, une tension de pile mesurée chutant beaucoup plus rapidement que celle simulée. Il semble que notre monocellule entre dans un régime de fonctionnement limité en courant par l'alimentation en air. Lequel régime devrait normalement apparaître pour un courant de pile voisin de  $I_{ref} \times \zeta_c$ , soit donc 40 A ici. Tel n'est clairement pas le cas, et des investigations supplémentaires menées sur le banc expérimental, détaillées dans le mémoire d'habilitation à diriger des recherches de M. Hinaje [69], ont montré que le flux de gaz imposé à l'entrée cathodique était significativement différent de celui entrant effectivement dans la couche de diffusion cathodique. De fait, pour la technologie de cellule utilisée ici, les gaz circulent de l'entrée vers la sortie de l'électrode dans des canaux de distribution, et ce parallèlement à la couche de diffusion. Il en résulte qu'une part non négligeable de ces gaz, environ 37 % à la cathode, circule directement vers la sortie, sans entrer dans la couche de diffusion. Cette part ne peut donc participer à la réaction électrochimique, elle est simplement perdue. Ce phénomène est également observable à

l'anode, mais de façon moins prononcée (de l'ordre de 5 % de perte directe). Il n'en est pas moins responsable de l'écart grandissant observé figure 43 entre expérience et simulation, au-delà de 35 A.

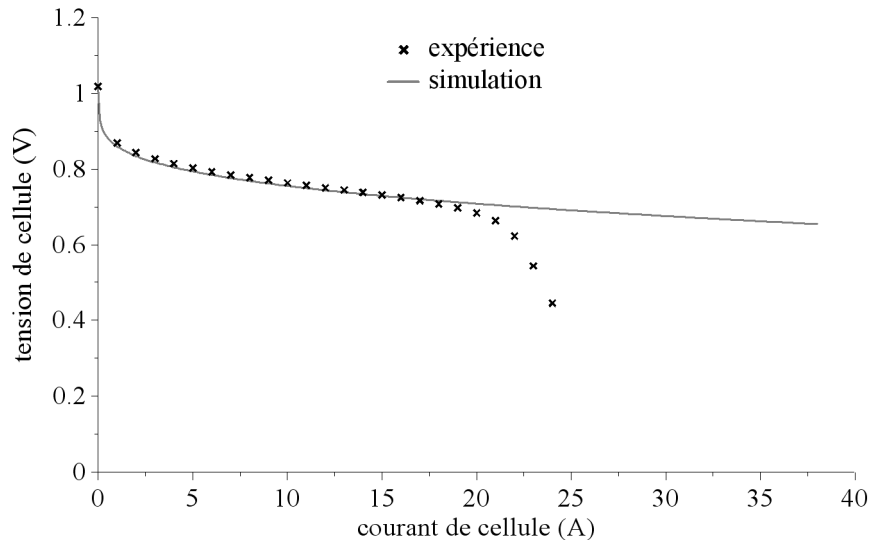


Figure 44 : Caractéristique statique de la monocellule de pile à combustible. Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40$  A,  $\zeta_a = 1$  et  $\zeta_c = 1$ . En noir : caractéristique expérimentale, en gris : caractéristique simulée.

La figure 45 ci-après présente l'évolution, en régime stationnaire, de la résistance de membrane en fonction du courant de cellule, ce à flux de gaz constants, fixés par un courant de référence de 40 A, et la stœchiométrie 2-4 ( $\zeta_a = 2$  et  $\zeta_c = 4$ ) préconisée par le constructeur. La mesure a été faite au moyen de la technique de l'échelon de courant (mesure de l'amplitude de l'échelon de tension induit par un échelon de courant ajouté au courant permanent). La courbe expérimentale est comparée à deux courbes simulées : la première, en trait pointillé, est calculée avec les conditions d'alimentation en gaz imposées aux entrées des électrodes ( $I_{ref} = 40$  A,  $\zeta_a = 2$ ,  $\zeta_c = 4$ ), et la seconde, en trait plein, avec des conditions corrigées par des coefficients rendant compte des pertes directes ( $I_{ref} = 40$  A,  $\zeta_a = 2 \times 0.95$ ,  $\zeta_c = 4 \times 0.63$ ). Excepté à bas niveau de courant, on a une bonne correspondance entre simulation et expérience, pour peu que l'on tienne compte des pertes d'air à la cathode, dues au transit direct de l'entrée vers la sortie.

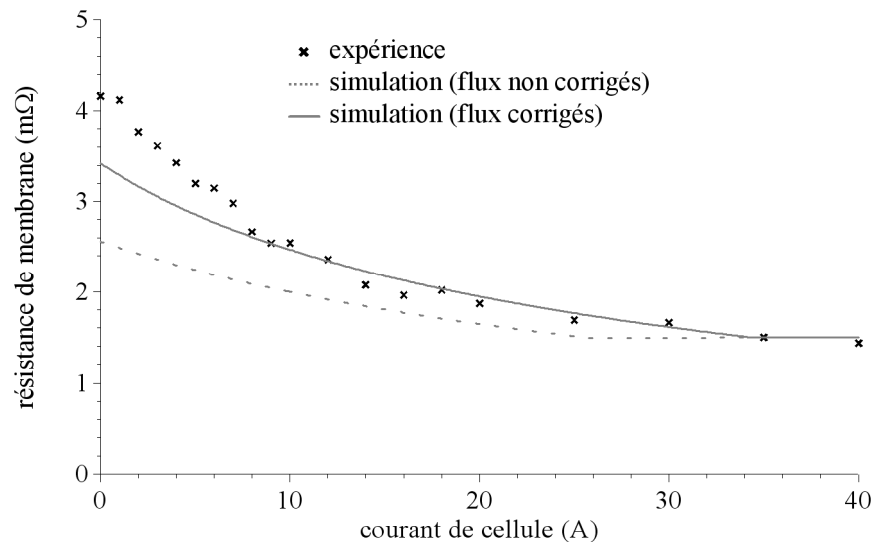


Figure 45 : Résistance de membrane en fonction du courant de cellule. Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40$  A,  $\zeta_a = 2$ ,  $\zeta_c = 4$ . En noir : caractéristique expérimentale, en gris : caractéristiques simulées.

Enfin, figure 46, nous mettons l'accent sur le fait que notre modèle, bien que fondamentalement unidimensionnel, rend compte de l'influence des conditions d'alimentation en gaz, notamment en air, sur le régime de fonctionnement de la pile et la tension résultante. Les caractéristiques statiques de cette figure ont été simulées pour deux valeurs de la stœchiométrie en air :  $\zeta_c = 1$  pour la courbe noire, et  $\zeta_c = 4$  pour la courbe grise. On peut observer que la tension calculée avec  $\zeta_c = 4$  est supérieure à celle associée à  $\zeta_c = 1$ . L'analyse des différentes variables du modèle permet d'établir que ce gain de performance, évidemment induit par l'augmentation de stœchiométrie en air, a deux origines. En premier lieu, une pression partielle d'oxygène interfaciale (c'est-à-dire à l'interface membrane-cathode) plus élevée. L'effet sur la tension de cellule augmente avec le courant. Dans l'exemple traité figure 46, il représente 60 % du gain en tension à 20 A, et 92 % à 35 A. En second lieu, l'augmentation de la stœchiométrie en air s'accompagne également d'une augmentation de la pression partielle d'eau interfaciale, et donc d'une meilleure hydratation de la membrane, synonyme d'une résistance de membrane plus faible. L'effet sur la tension de cellule est toutefois partiellement compensé par le phénomène d'entraînement électro-osmotique, de sorte qu'il diminue avec le courant de cellule. Dans l'exemple traité figure 46, il représente 40 % du gain en tension à 20 A, et seulement 8 % à 35 A.

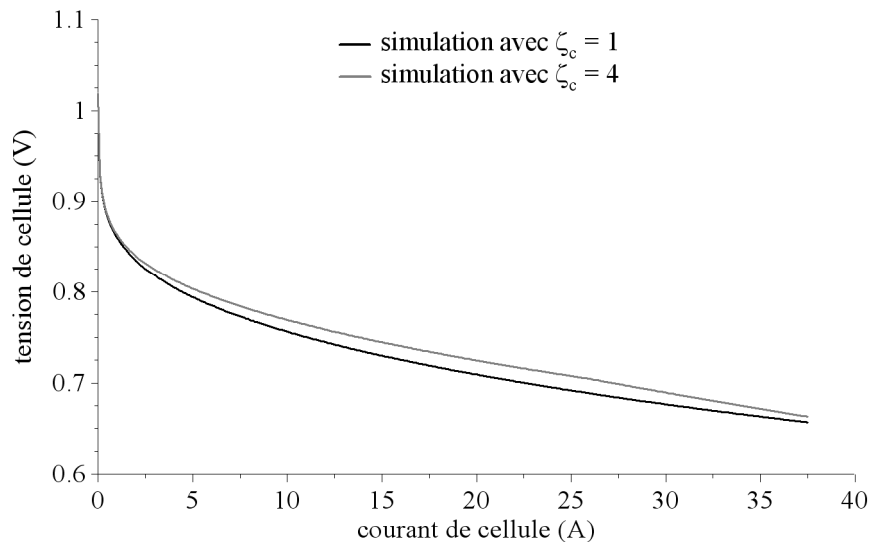


Figure 46 : Caractéristiques statiques de la monocellule de pile à combustible simulées pour différentes stœchiométries en air. Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40$  A,  $\zeta_a = 1$ , en noir :  $\zeta_c = 1$ , en gris :  $\zeta_c = 4$ .

#### II.5.4 Validation expérimentale en régime transitoire

Nous présentons dans cette section deux résultats de validation expérimentale en régime indicial, en réponse à un échelon de courant. Le premier, synthétisé figure 47, est relatif à un essai à flux de gaz constants, fixés par un courant de référence de 40 A, une stœchiométrie unitaire côté anode, double côté cathode. Le courant de cellule est initialement nul, et l'amplitude de l'échelon est de 30 A. Comme précédemment dans ces conditions d'alimentation en gaz, on constate que les régimes permanents sont correctement décrits par le modèle. Le transitoire est en revanche plus approximatif, notamment dans les temps courts (les 500 premières millisecondes). En effet, la tension calculée chute rapidement à 0.589 V, valeur obtenue à  $t = 59$  ms, avant de ré-augmenter à sa nouvelle valeur établie (i.e. 0.662 V). L'expérience donne, en revanche, une chute notablement plus lente et moins importante, à une valeur de 0.636 V obtenue à  $t = 506$  ms, avant ré-augmentation à sensiblement la même valeur établie que celle calculée. La tendance est donc globalement respectée, les ordres de grandeurs, en temps notamment, un peu moins. Comme on peut le voir sur la partie notée (b) de la figure 47, qui représente la réponse calculée de la résistance de membrane à l'échelon de courant considéré, la différence est principalement due à la description du transport d'eau dans la membrane, dont la dynamique est clairement trop rapide.



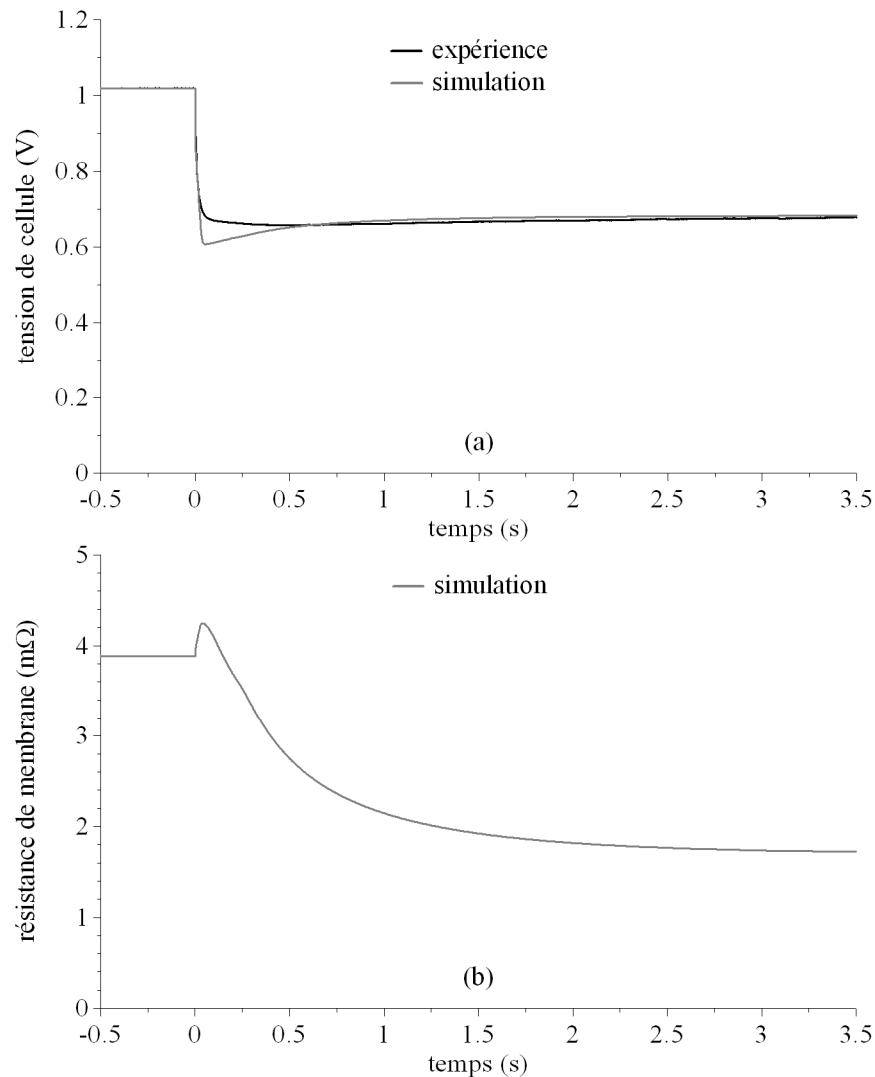


Figure 47 : Réponse de la tension de cellule et de la résistance de membrane à un échelon de courant (courant initial : 0 A, amplitude de l'échelon : 30 A). Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40$  A,  $\zeta_a = 1$ ,  $\zeta_c = 2$ . En noir : réponse expérimentale, en gris : réponses simulées.

Le phénomène de sous-alimentation transitoire en gaz (combustible et/ou air) a lieu lors des demandes rapides de puissance (échelons de courant, par exemple), lorsque les flux de gaz sont fixés par le niveau de courant de pile. Ce phénomène est dû essentiellement à la lente dynamique de réponse du régulateur de débit d'air. Dans le cas de notre banc expérimental, la constante de temps de cet organe est de l'ordre de la seconde. Nous présentons figure 48 les réponses en tension, expérimentale et simulée, à un échelon de courant de valeur initiale 10 A, et d'amplitude 20 A. Les flux de gaz sont fixés par le courant de pile  $I_{cell}(t)$ , avec une stœchiométrie anodique de 2 et une stœchiométrie cathodique de 4. Si l'on compare les réponses simulées des figures 47 (flux de gaz constants) et 48 (flux de gaz adaptés), il est clair que notre modèle inclut une description du phénomène de sous-alimentation transitoire en

gaz. Néanmoins, et comme vu précédemment lors du test indiciel comparatif à flux de gaz constants, la précision peut encore être améliorée, notamment par une réelle procédure d'identification des paramètres du modèle.

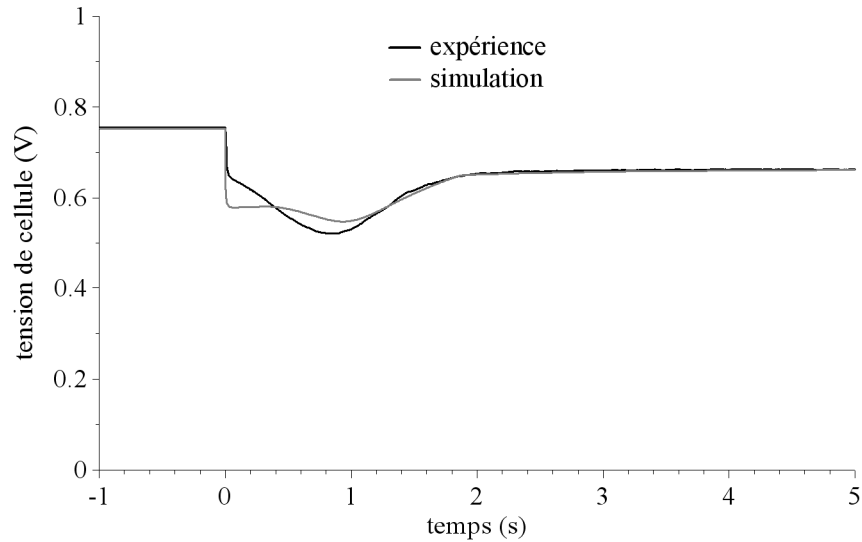


Figure 48 : Réponse de la tension de cellule un échelon de courant (courant initial : 10 A, amplitude de l'échelon : 20 A). Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = I_{cell}(t)$ ,  $\zeta_a = 2$ ,  $\zeta_c = 4$ .

En noir : réponse expérimentale, en gris : réponse simulée.

## II.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes attachés à exposer, dans le détail, les fondements d'un modèle 1D local de cellule de pile à combustible. Ce modèle est dynamique (au sens des "grands signaux"), et rend compte des phénomènes de transport de matière dans les couches de diffusion et la membrane, des effets capacitifs liés à la couche double électrique, des lois de cinétique électrochimique à chaque électrode, et, malgré son caractère unidimensionnel, et des effets associés aux conditions d'alimentation en gaz (influence de conditions sur-stœchiométriques sur la tension de cellule, sous-alimentation transitoire en air). Il est basé sur un traitement 1D des équations de transport de matière, par analogie électrique de ces équations. De sorte qu'il est directement implantable dans les logiciels usuels de simulation des systèmes électriques, ce qui en soit constituait un des objectifs de ce travail.

Nous avons procédé à la validation expérimentale de ce modèle, en régime permanent et en régime transitoire. Ce sur la base d'une paramétrisation essentiellement issue de la littérature, et donc pas forcément adaptée à notre banc expérimental. En régime stationnaire, nous avons toutefois pu mettre en évidence une correspondance plus que correcte entre expérience et simulation, tant sur les caractéristiques statiques de la cellule que sur sa résistance de membrane. Néanmoins, la nécessité d'affiner la représentation de la distribution des gaz, notamment pour décrire les limites diffusionnelles, a été mise à jour. En régime transitoire, les phénomènes sont qualitativement bien appréhendés. La dynamique du transport d'eau dans la membrane apparaît cependant trop rapide, il reste donc à la caractériser pour gagner en précision. Et d'ailleurs, de façon plus générale, il conviendrait de poursuivre la démarche de modélisation par un travail de caractérisation expérimental permettant, pour un système pile donné, de paramétrer correctement le modèle.

## III Exploitation du modèle

---

### III.1 Introduction

Nous abordons dans ce chapitre l'utilisation de notre modèle, en premier lieu à des fins d'étude paramétrique. On s'intéressera ainsi à l'influence, sur les performances de la pile et essentiellement en régime stationnaire, des conditions expérimentales :

- température de pile,
- coefficients de stœchiométrie,
- humidité de l'air entrant,

et des paramètres physiques :

- porosité des couches de diffusion,
- coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane,
- épaisseur de la membrane.

Pour ces deux derniers paramètres, on s'intéressera également à leur effet sur les caractéristiques dynamiques de la cellule de pile à combustible. En outre, on comparera quand cela est possible aux résultats présentés dans le mémoire de thèse de D.-A. Nguyen [63], résultats obtenus avec un modèle dynamique 2D de cellule implanté dans Comsol Multiphysics.

En second lieu, on s'attachera à montrer l'utilité et l'adéquation de notre modèle pour la simulation de toutes sortes de régimes de fonctionnement, associés à des contraintes électriques variées, autres que celle du courant imposé, typique des modèles implantés dans les logiciels de type Comsol Multiphysics. On étudiera ainsi quelques fonctionnements particuliers :

- couplage direct sur capacité,
- couplage direct sur supercapacité,
- fonctionnement en court-circuit,

ainsi que la mise en série de cellule, et l'association avec un convertisseur.

## III.2 Étude paramétrique

### III.2.1 Influence des conditions expérimentales

Nous analysons dans cette section l'influence, sur les caractéristiques statiques d'une cellule de pile à combustible (tension de pile, surtensions électrochimiques, résistance de membrane), de certaines conditions de fonctionnement. On étudiera ainsi, par la simulation, les effets de la température de pile, de l'alimentation en gaz (via les coefficients stœchiométriques), et de l'humidité de l'air entrant.

#### *III.2.1.1 Température de pile*

Avec la température de pile comme paramètre d'étude, paramètre qui intervient dans le calcul de la pression de vapeur saturante, et donc dans celui des isothermes de sorption, nous envisagerons deux cas d'étude. Le premier sera mené à pression partielle d'eau constante en entrée cathodique de pile, et le second à humidité relative constante de l'air entrant.

Etude à  $P_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}$  constante

Les paramètres du modèle sont ceux donnés dans les tableaux 8 et 9, exception faite de la température de pile  $T$  pour laquelle on prendra quatre valeurs : 50 °C (courbes bleues), 60 °C (courbes vertes), 70 °C (courbes jaunes) et 80 °C (courbes rouges), de la température de l'air  $T_{\text{air},\text{in}}$  en entrée de pile, fixée ici à 50 °C, et de l'humidité relative de l'air en entrée qui dépend de la température de pile. Nous présentons figure 49 les caractéristiques statiques de la monocellule simulées à flux de gaz constants, fixés par un courant de référence de 40 A, une stœchiométrie anodique de 2, et une stœchiométrie cathodique de 4.

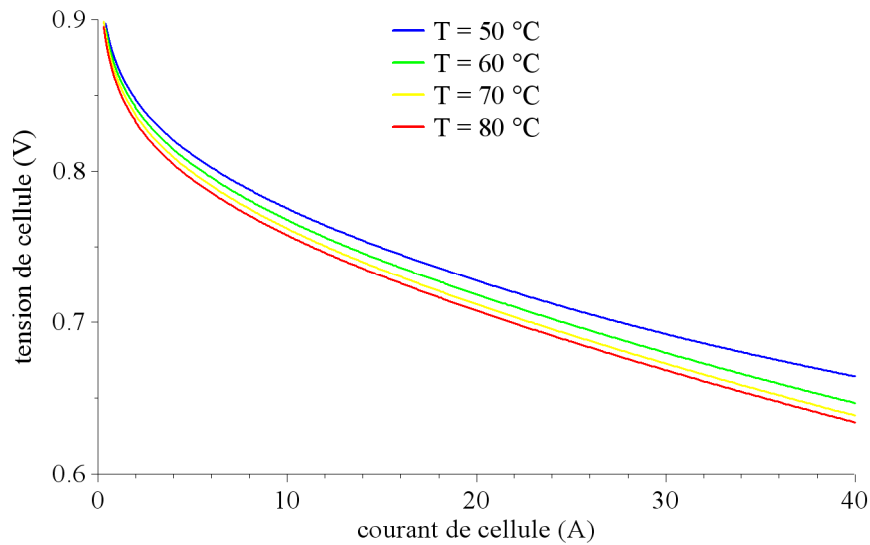


Figure 49 : Caractéristiques statiques simulées. Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40$  A,  $\zeta_a = 2$  et  $\zeta_c = 4$ .

De toute évidence, à pression partielle d'eau en entrée cathodique donnée, la tension de pile diminue avec la température de pile. Cette tendance est d'abord liée à celles, tracées figure 50, des surtensions d'électrode, qui sont des fonctions croissantes de T.

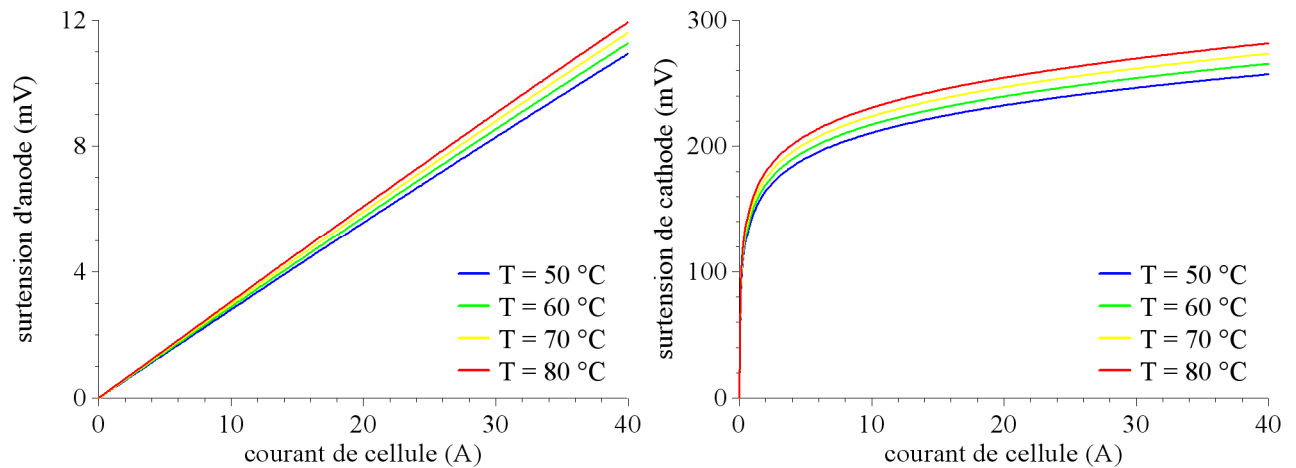


Figure 50 : Surtensions d'électrode simulées. Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40$  A,  $\zeta_a = 2$  et  $\zeta_c = 4$ .

Pour la résistance de membrane, la dépendance vis-à-vis de la température de pile est plus complexe. La conductivité ionique de la membrane, définie dans notre modèle par la relation empirique (45), est le produit d'une fonction croissante de la température et d'une fonction croissante de la teneur en eau.

Comment varie donc la teneur en eau avec la température? Deux grandeurs

thermodépendantes agissent sur cette variable, le coefficient de diffusion d'une part, et les isothermes de sorption d'autre part. On verra plus loin que la teneur en eau est une fonction décroissante du coefficient de diffusion, lequel croît avec la température (relation (44)). En conséquence, une augmentation de température tend à diminuer la teneur en eau dans la membrane, si seul l'effet du coefficient de diffusion est considéré. Les isothermes de sorption, qui définissent les teneurs en eau aux interfaces membrane-électrode, décroissent avec la température (de la relation (46), on montre que la teneur à 30 °C est supérieure à celle à 80 °C, ce quelle que soit l'activité de l'eau), et croissent avec l'activité de l'eau sur l'intervalle [0, 1]. Or, à pression partielle d'eau constante en entrée cathodique de pile, l'activité de l'eau, rapport entre la pression partielle d'eau à l'interface membrane-électrode et la pression de vapeur saturante, diminue avec la température puisque la pression de vapeur saturante, elle, augmente. En conséquence, une augmentation de température tend à diminuer la teneur en eau dans la membrane, si seul l'effet de l'activité de l'eau est considéré. En conclusion, à pression partielle d'eau constante en entrée cathodique de pile, la teneur en eau est une fonction décroissante de la température, ce que montre les courbes de teneurs aux interfaces ci-dessous.

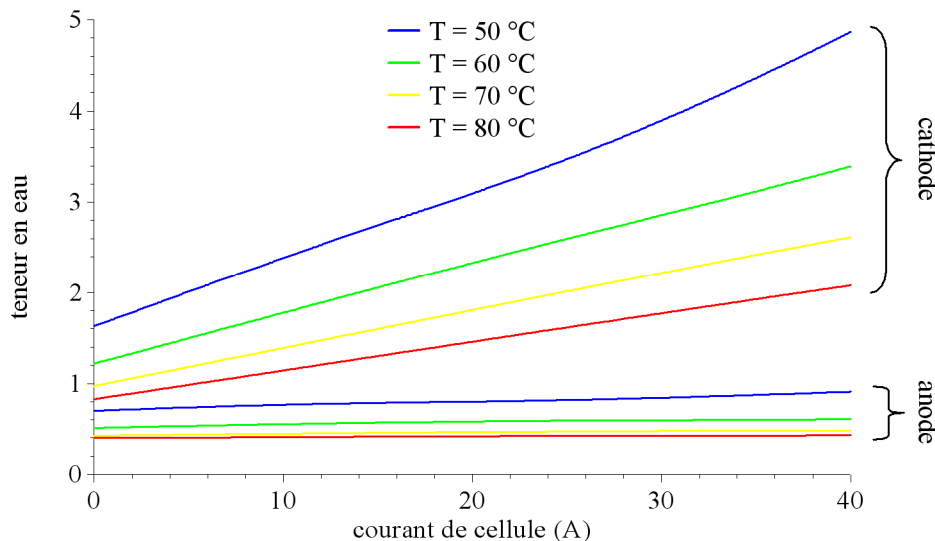


Figure 51 : Teneurs en eau simulées aux interfaces membrane-électrode. Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40$  A,  $\zeta_a = 2$  et  $\zeta_c = 4$ .

En définitive, à pression partielle d'eau constante en entrée cathodique de pile, la conductivité de la membrane est le produit de deux fonctions de la température, l'une croissante, et l'autre décroissante. Le résultat sur la résistance de membrane, résultat présenté figure 52, est

variable selon le niveau de courant.

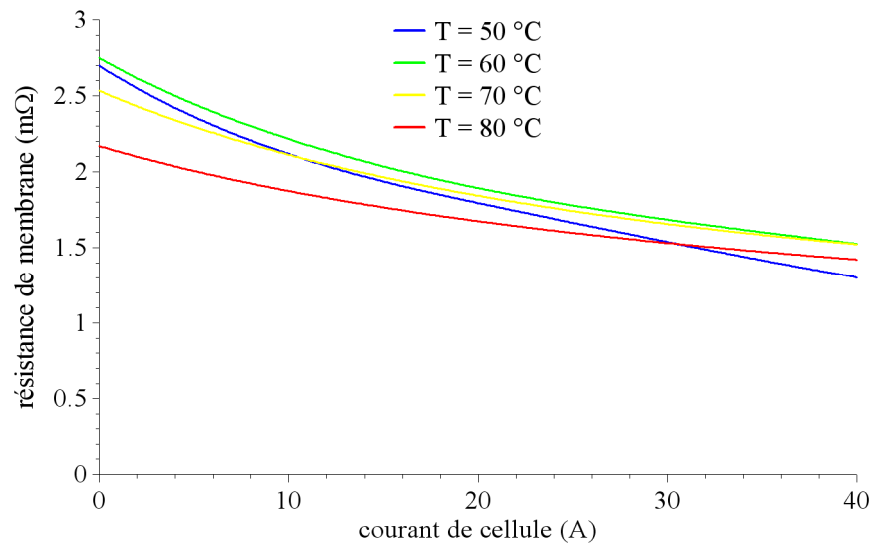


Figure 52 : Résistance de membrane simulée. Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40$  A,  $\zeta_a = 2$  et  $\zeta_c = 4$ .

#### Etude à $HR_C$ constante

Comme précédemment, les paramètres du modèle sont ceux donnés dans les tableaux 8 et 9, à l'exception de la température de pile, de l'humidité relative de l'air en entrée de pile, fixée ici à 80 %, et de la température de l'air en entrée de pile, adaptée selon la température de pile pour obtenir les 80 % d'humidité relative. Nous présentons figure 53 les caractéristiques statiques de la monocellule simulées à flux de gaz constants, fixés par un courant de référence de 40 A, une stœchiométrie anodique de 2, et une stœchiométrie cathodique de 4.



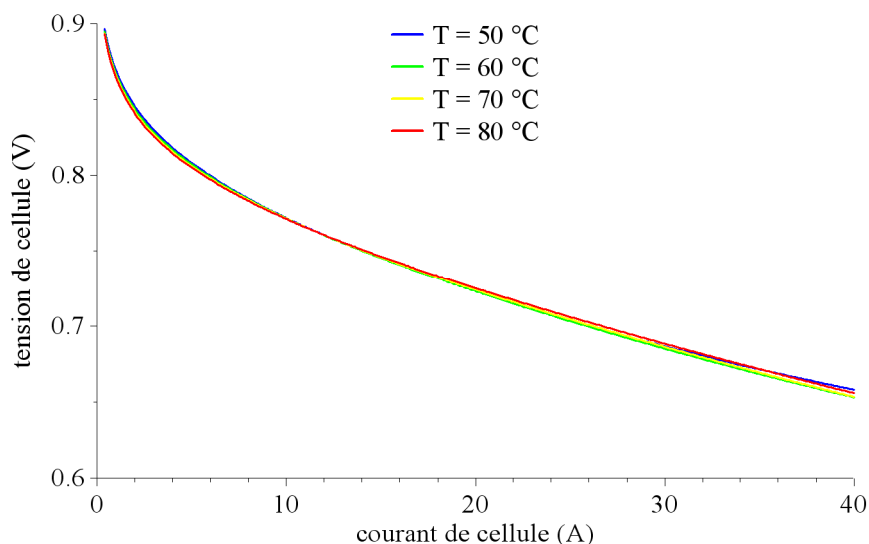


Figure 53 : Caractéristiques statiques simulées. Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40$  A,  $\zeta_a = 2$  et  $\zeta_c = 4$ .

Dans ce cas, la variation de la tension de cellule avec la température est insignifiante, résultat tout à fait conforme à celui de D.-A. Nguyen [63] (figure 3.1 de son mémoire de thèse, obtenue sous Comsol Multiphysics avec un modèle dynamique 2D de cellule). Les surtensions d'électrode, tracées figure 54, restent évidemment des fonctions croissantes de la température, sensiblement les mêmes que précédemment.

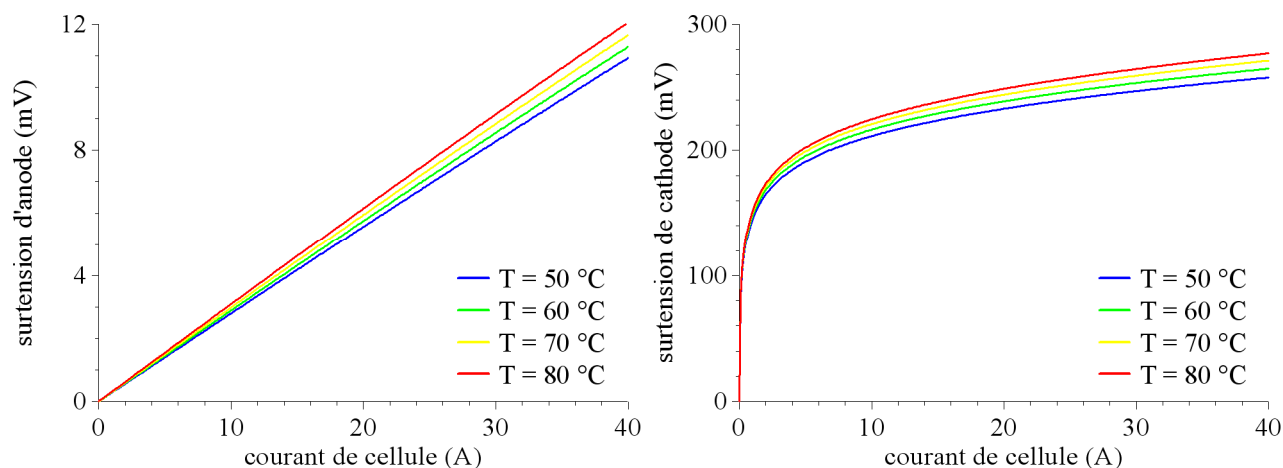


Figure 54 : Surtensions d'électrode simulées. Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40$  A,  $\zeta_a = 2$  et  $\zeta_c = 4$ .

A humidité relative donnée en entrée de pile, la quantité d'eau injectée dans la couche de diffusion cathodique augmente avec la température. L'activité de l'eau à l'interface membrane-cathode suit donc la même tendance, de sorte que contrairement au cas précédent, la teneur en

eau peut être une fonction croissante de la température de pile, au moins à faible courant. Les courbes de la figure 55 illustrent ce propos.

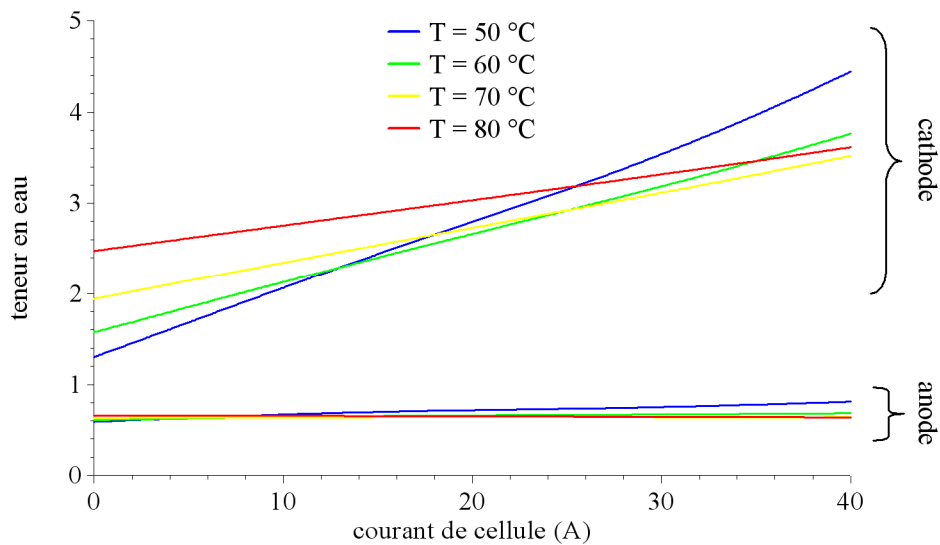


Figure 55 : Teneurs en eau simulées aux interfaces membrane-électrode. Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40$  A,  $\zeta_a = 2$  et  $\zeta_c = 4$ .

Le résultat sur la résistance de membrane, présenté figure 56, est clairement une diminution lorsque la température augmente. A nouveau, ce résultat est conforme à celui de D.-A. Nguyen [63] (figure 3.2 de son mémoire de thèse).

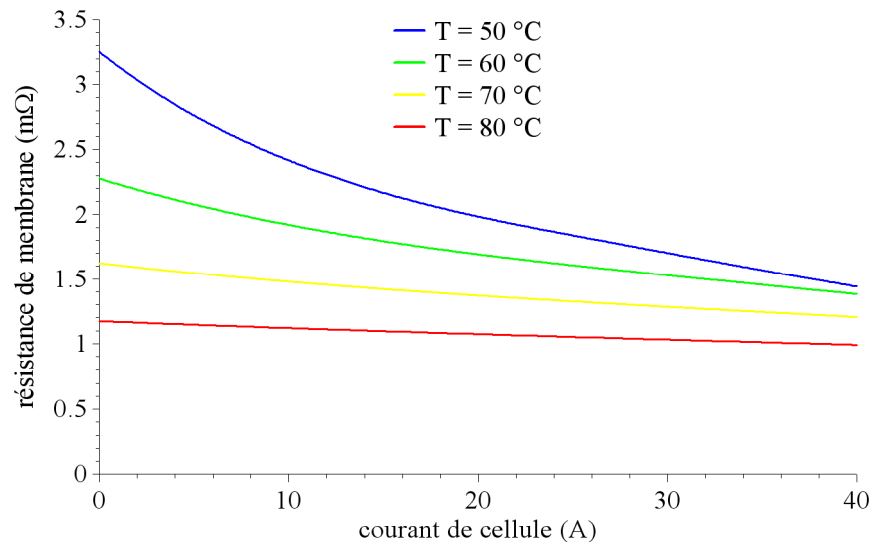


Figure 56 : Résistance de membrane simulée. Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40$  A,  $\zeta_a = 2$  et  $\zeta_c = 4$ .

### III.2.1.2 Stœchiométrie des gaz entrants

Comme déjà souligné au chapitre précédent (cf. section II.5.3, figure 46), notre modèle, bien qu'unidimensionnel, rend compte de l'influence des conditions d'alimentation en gaz, notamment en air, sur le régime de fonctionnement de la pile et la tension résultante. On se propose ici d'étudier plus en détail cette influence, pour en extraire l'origine. L'étude sera faite en régime stationnaire, et portera plus spécifiquement sur le coefficient de stœchiométrie cathodique  $\zeta_c$ . De fait, et comme également constaté en simulation par D.-A. Nguyen [63] (figure 3.9 de son mémoire de thèse), l'effet du coefficient de stœchiométrie anodique  $\zeta_a$  sur les performances de la cellule n'est pas significatif.

Les paramètres du modèle sont ceux donnés dans les tableaux 8 et 9, exception faite de la température de l'air  $T_{air,in}$  en entrée de pile, fixée ici à 50 °C, et de l'humidité relative associée, à savoir 62 % (température de pile de 60 °C). Nous présentons figure 57 les caractéristiques statiques de la monocellule simulées à flux de gaz constants, fixés par un courant de référence de 40 A, une stœchiométrie anodique de 2, et une stœchiométrie cathodique de 2 (courbe bleue), 3 (courbe verte) ou 4 (courbe rouge). On peut observer une légère dépendance de la tension de pile vis-à-vis des conditions d'alimentation en air, que l'on retrouve expérimentalement, au moins qualitativement. Entre  $\zeta_c = 2$  et  $\zeta_c = 4$ , le gain en tension est, dans l'exemple traité, est de 9 mV à 20 A, et de 13 mV à 40 A.

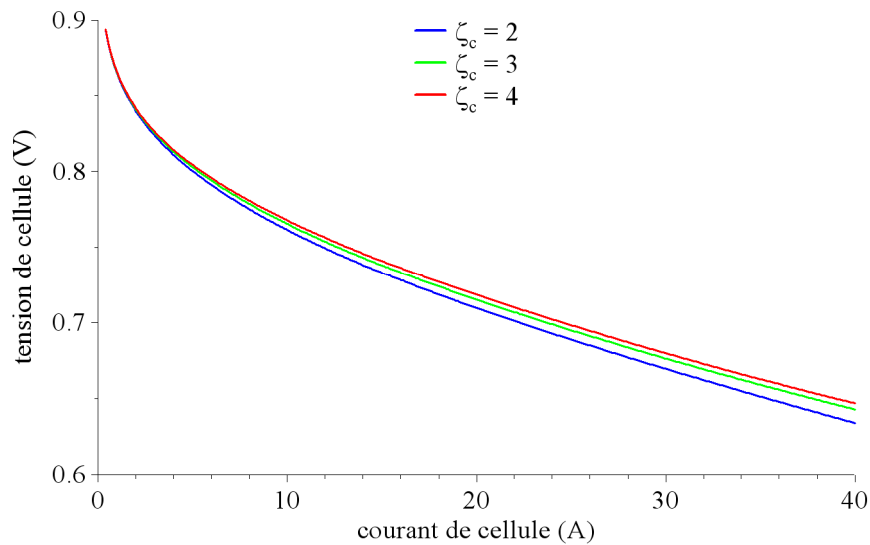


Figure 57 : Caractéristiques statiques simulées. Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40$  A,  $\zeta_a = 2$ .

Cette légère amélioration est due en premier lieu à une augmentation, avec la stœchiométrie cathodique, de la pression partielle d'O<sub>2</sub> à l'interface membrane-cathode. Ce qui se voit sur la surtension de cathode (cf. figure 58). L'effet sur la tension de pile augmente avec le courant. Dans l'exemple traité, il représente 38 % du gain en tension à 20 A, et 85 % à 40 A.

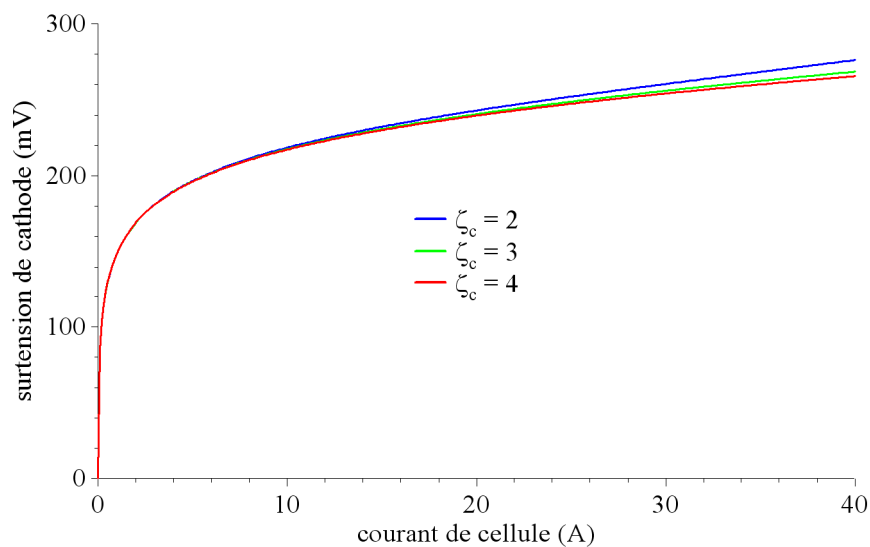


Figure 58 : Surtension de cathode simulée. Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40$  A,  $\zeta_a = 2$ .

En second lieu, l'augmentation de la stœchiométrie cathodique s'accompagne également d'une augmentation de la pression partielle d'eau à l'interface membrane-cathode, et donc d'une

meilleure hydratation de la membrane en circuit ouvert. Il en résulte une teneur en eau plus élevée, et résistance de membrane plus faible, ce que l'on peut observer figure 59 et figure 60 respectivement. Cependant, l'accroissement de la teneur en eau dans le membrane, et la diminution résultante de résistance ohmique, sont partiellement compensés par le phénomène d'entraînement électro-osmotique. En conséquence, l'effet associé sur la tension de cellule diminue avec le courant de pile. Dans l'exemple traité, il représente 62 % du gain en tension à 20 A, et seulement 15 % à 40 A.

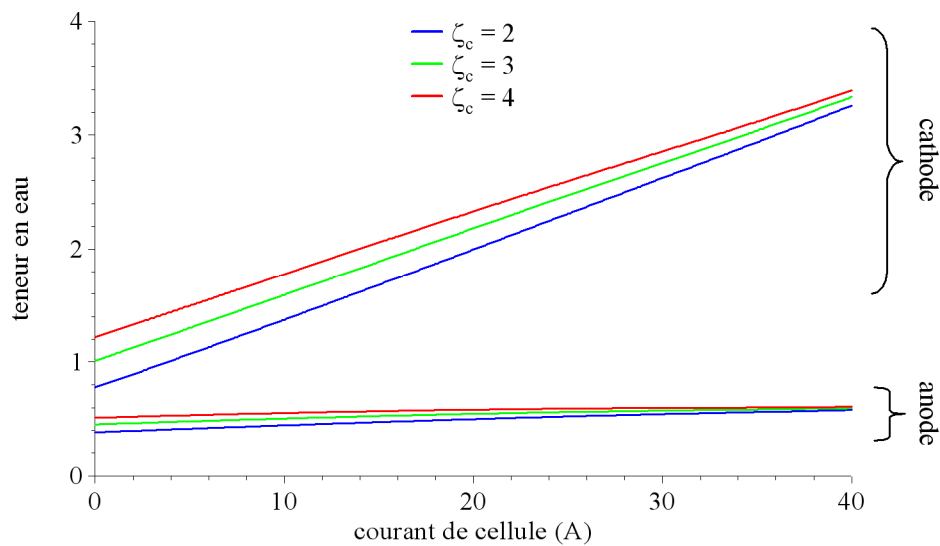


Figure 59 : Teneurs en eau simulées aux interfaces membrane-électrode. Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40$  A,  $\zeta_a = 2$ .

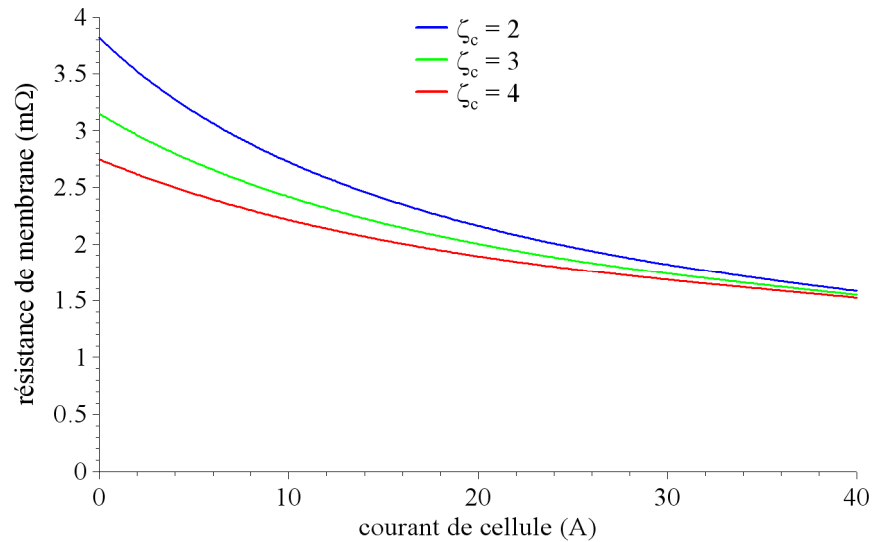


Figure 60 : Résistance de membrane simulée. Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40$  A,  $\zeta_a = 2$ .

Ces résultats restent à valider expérimentalement, au moins de façon qualitative.

### III.2.1.3 Humidité de l'air entrant

Les paramètres du modèle sont ceux donnés dans les tableaux 8 et 9, sauf la température de l'air  $T_{air,in}$  en entrée de pile, pour laquelle on prendra quatre valeurs : 30 °C (courbes bleues), 40 °C (courbes vertes), 50 °C (courbes jaunes) et 60 °C (courbes rouges), et bien sûr l'humidité relative associée (température de pile : 60 °C), qui prend respectivement les valeurs de 21 %, 37 %, 62 % et 100 %. Nous présentons figure 61 les caractéristiques statiques de la monocellule simulées à flux de gaz constants, fixés par un courant de référence de 40 A, une stœchiométrie anodique de 2, et une stœchiométrie cathodique de 4. De toute évidence, la tension de pile croît sensiblement avec l'humidité de l'air entrant.

Une analyse des résultats du modèle (surtensions d'électrode, teneur en eau, résistance de membrane) montre que ce gain de performance provient quasiment entièrement de la diminution de la résistance de membrane avec l'humidité de l'air entrant, conséquence d'une meilleure hydratation. Ainsi, sur l'intervalle d'étude (entre 21 % et 100 % pour  $HR_c$ , la température de pile étant de 60 °C), la résistance passe, en circuit ouvert de 5,1 mΩ à 1,9 mΩ, et à 40 A de 1,9 mΩ à 1,2 mΩ. Le gain pour la pile est donc tout à fait significatif. Pour le système pile en revanche, c'est évidemment une autre histoire, puisqu'il faut intégrer le coût énergétique de l'humidification dans le bilan global.

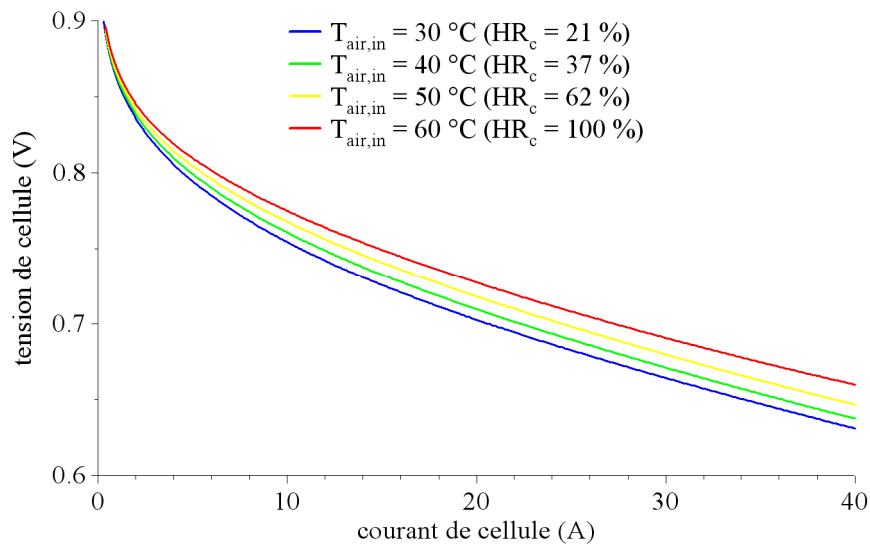


Figure 61 : Caractéristiques statiques simulées. Température de pile : 60 °C. Conditions d'alimentation en gaz : I<sub>ref</sub> = 40 A, ζ<sub>a</sub> = 2 et ζ<sub>c</sub> = 4.

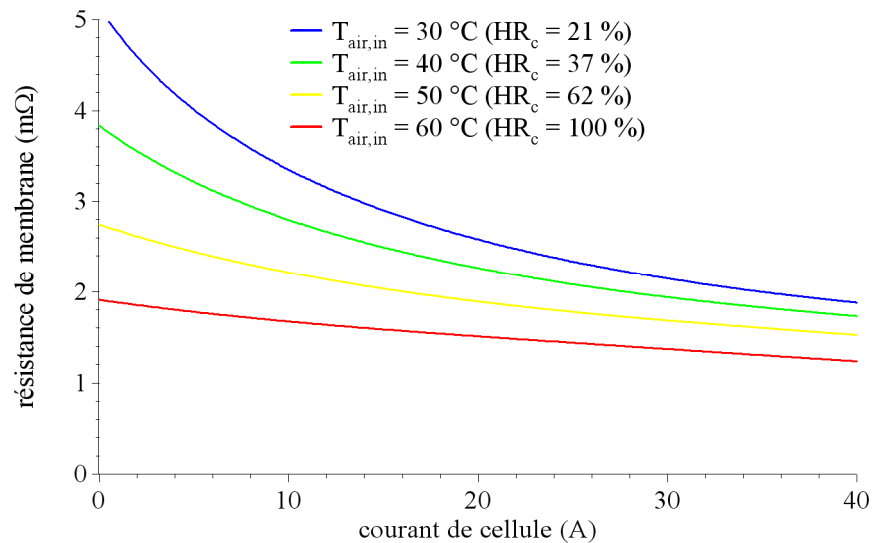


Figure 62 : Résistance de membrane simulée. Température de pile : 60 °C. Conditions d'alimentation en gaz : I<sub>ref</sub> = 40 A, ζ<sub>a</sub> = 2 et ζ<sub>c</sub> = 4.

### III.2.1.4 Conclusion

Avec notre modèle local de cellule de pile à combustible, il est donc possible d'étudier l'influence des conditions de fonctionnement, et notamment des conditions d'alimentation en gaz (bien que le modèle soit unidimensionnel), sur les performances de la cellule. Il n'y a pas vraiment d'intérêt à travailler à température de pile trop élevée, sauf éventuellement si l'on

utilise la chaleur contenue dans l'eau de refroidissement. Concernant la stœchiométrie de l'oxygène et l'humidité de l'air entrant, il est clair que des valeurs élevées pour ces deux paramètres conduisent à une amélioration du fonctionnement de la cellule. Ce n'est pas nécessairement le cas pour le système complet, notamment en termes de rendement énergétique.

A noter enfin que les résultats exposés dans cette section sont conformes à ceux obtenus par D.-A. Nguyen [63] avec un modèle dynamique 2D de cellule implanté dans Comsol Multiphysics.

### **III.2.2 . Influence des paramètres physiques**

Nous analysons dans cette section l'influence, sur les caractéristiques statiques et dynamiques d'une cellule de pile à combustible (tension de pile, pressions partielles, teneur en eau, résistance de membrane), des paramètres physiques suivants :

- porosité des couches de diffusion,
- coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane,
- épaisseur de la membrane.

Dans toute l'étude, les paramètres du modèle sont ceux donnés dans les tableaux 8 et 9, exception faite de la température  $T_{\text{air,in}}$  de l'air en entrée de pile, fixée à 50 °C, de l'humidité relative de l'air entrant associée, soit donc 62 % (température de pile : 60 °C), et bien sûr des paramètres physiques à l'étude. L'alimentation en gaz, à flux constants, est fixée par un courant de référence de 40 A, une stœchiométrie anodique de 2, et une stœchiométrie cathodique de 4. Comme précédemment enfin, on comparera quand cela est possible aux résultats du modèle dynamique 2D de D.-A. Nguyen.

#### ***III.2.2.1 Porosité de la couche de diffusion cathodique***

On adopte, pour la porosité de la couche de diffusion cathodique, trois valeurs :  $\varepsilon_s = 0,1$  (courbes bleues),  $\varepsilon_s = 0,3$  (courbes vertes), et  $\varepsilon_s = 0,6$  (courbes rouges). La porosité de la couche de diffusion anodique, quant à elle, est fixée à 0,6. La figure 63 présente les caractéristiques statiques de la monocellule obtenues dans ces conditions.

Globalement, la porosité a évidemment une influence sur les pressions partielles à l'interface



membrane-cathode, et donc sur la surtension de cathode et sur la teneur en eau dans la membrane. Diminuer la porosité, c'est augmenter la surtension de cathode et diminuer la teneur en eau (donc augmenter la résistance de membrane). Par conséquent, la tension de pile est une fonction croissante de la porosité de la GDL cathodique.

Le courant tend à faire baisser la pression partielle d'oxygène à l'interface membrane-cathode (cf. figure 64), et ce d'autant plus que la porosité est faible. Le courant aggrave donc l'effet d'une faible porosité sur la surtension de cathode, et on peut même entrer, comme on le verra par la suite, dans un régime de limitation, déjà amorcé sur la courbe à  $\epsilon_s = 0,1$ .

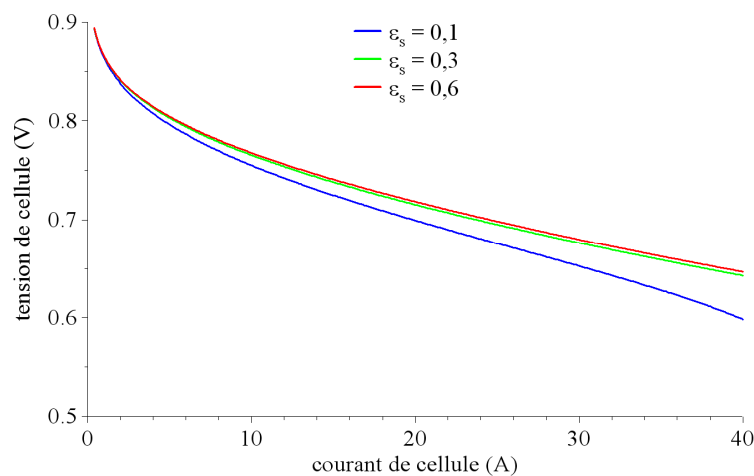


Figure 63 : Caractéristiques statiques simulées. Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 62 \%$ . Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40 \text{ A}$ ,  $\zeta_a = 2$  et  $\zeta_c = 4$ .

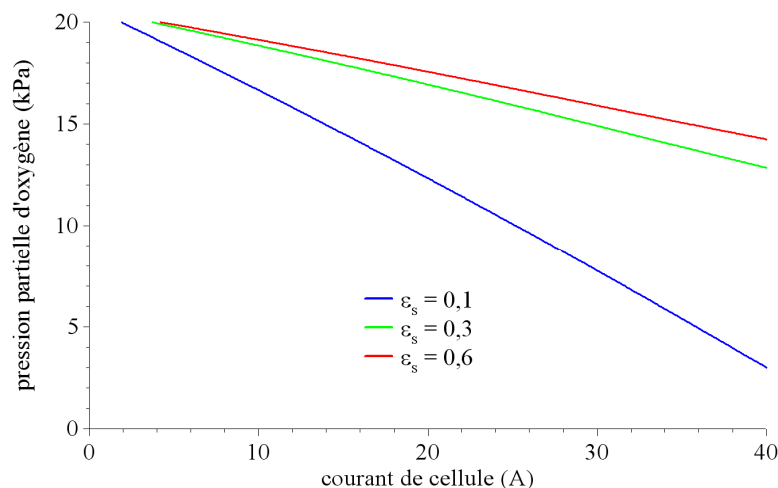


Figure 64 : Pression partielle d'oxygène à l'interface membrane-cathode. Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 62 \%$ . Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40 \text{ A}$ ,  $\zeta_a = 2$  et  $\zeta_c = 4$ .

En revanche, si à faible porosité l'eau injectée à la cathode n'arrive qu'avec difficulté, avec pour conséquence une teneur en eau moindre, c'est avec la même difficulté que l'eau produite sous courant est évacuée vers la sortie cathodique. Le courant tend donc à compenser l'effet d'une faible porosité sur l'hydratation de la membrane et sur la résistance de la membrane. Pour illustration, les figures ci-après montrent les courbes de teneur en eau aux interfaces membrane-électrode, et celles, résultantes, de la résistance de membrane. On peut constater que les écarts entre courbes s'amenuisent avec le niveau de courant.

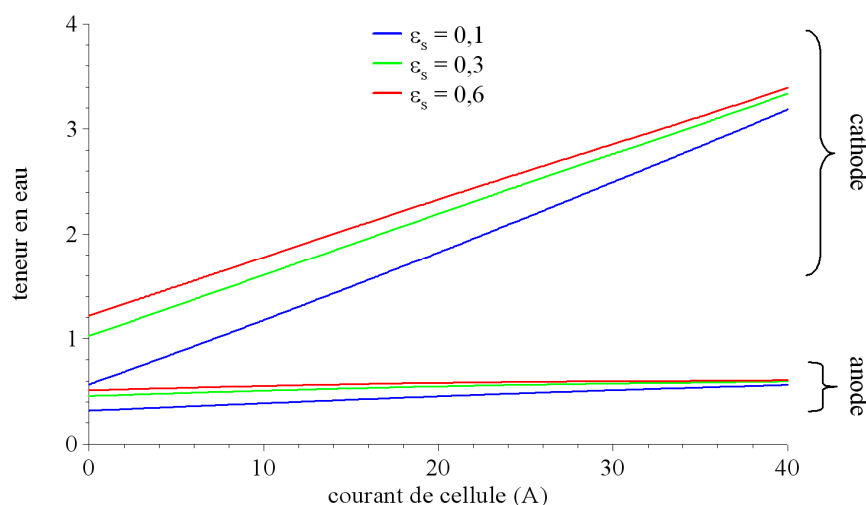


Figure 65 : Teneurs en eau simulées aux interfaces membrane-électrode. Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 62 \%$ . Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40 \text{ A}$ ,  $\zeta_a = 2$  et  $\zeta_c = 4$ .

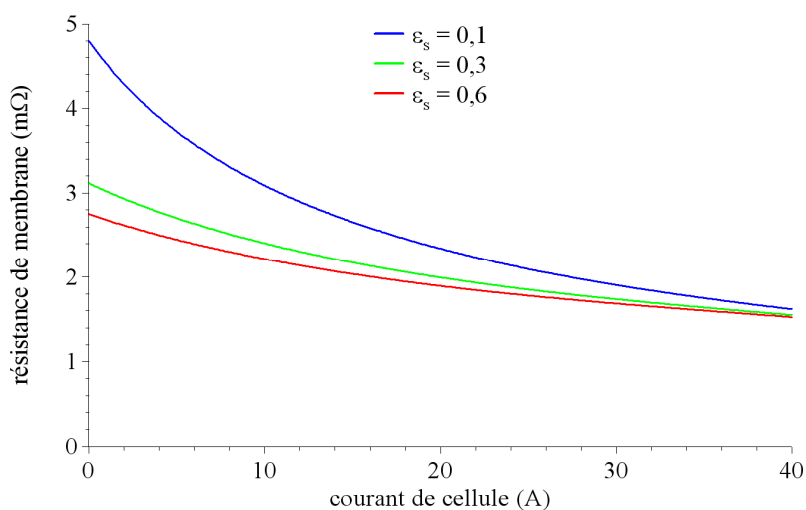


Figure 66 : Résistance de membrane simulée Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 62 \%$ . Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40 \text{ A}$ ,  $\zeta_a = 2$  et  $\zeta_c = 4$ .

### Chapitre 3 : Exploitation du modèle

Comme indiqué précédemment, le courant aggrave l'effet d'une faible porosité sur la surtension de cathode, et peut même conduire à un régime de limitation prématurée, obtenu pour un niveau de courant inférieur au courant limite théorique (défini par l'alimentation en gaz). Nous présentons figure 67 une mise en évidence de ce régime de limitation prématurée (courant limite théorique de 80 A), avec des caractéristiques statiques établies pour une porosité à la cathode de 0,01 (courbes bleues), de 0,03 (courbes vertes), de 0,05 (courbes jaunes), de 0,07 (courbes oranges), et de 0,09 (courbes rouges). Pour preuve de l'origine de la limitation, la figure 68 montre les pressions partielles d'oxygène à l'interface membrane-cathode, lesquelles chutent plus ou moins rapidement à 0, suivant la valeur de la porosité.

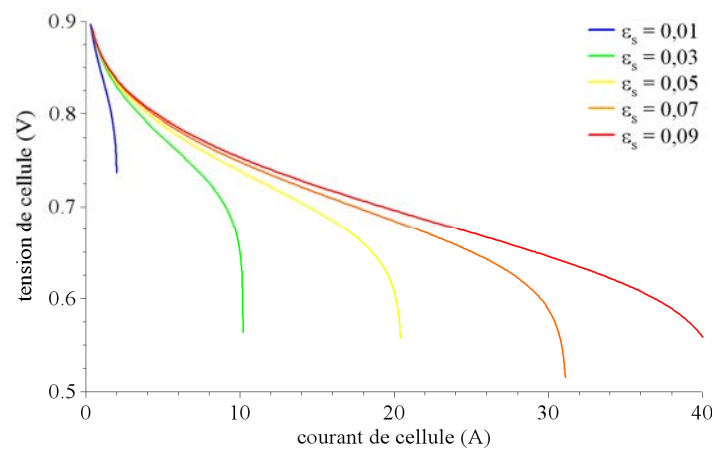


Figure 67 : Caractéristiques statiques simulées. Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 62 \%$ . Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40 \text{ A}$ ,  $\zeta_a = 2$  et  $\zeta_c = 4$ .

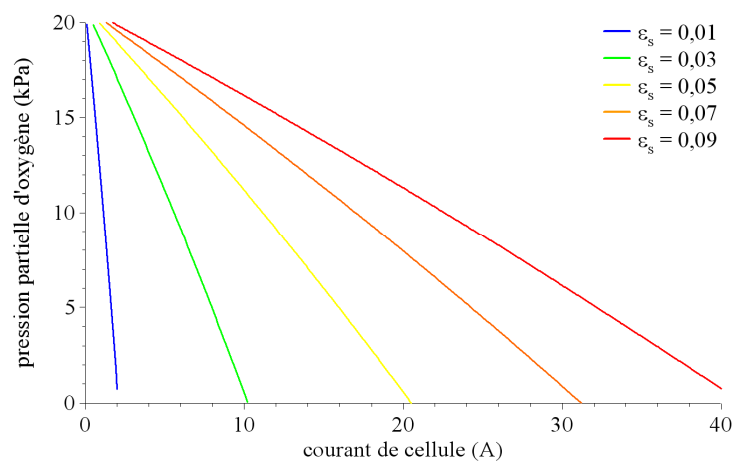


Figure 68 : Pression partielle d'oxygène à l'interface membrane-cathode. Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 62 \%$ . Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40 \text{ A}$ ,  $\zeta_a = 2$  et  $\zeta_c = 4$ .

Figure 69, représentant l'évolution de la résistance de membrane en fonction du courant de cellule pour les différentes valeurs de porosité cathodique considérées, on peut observer l'effet ambivalent du courant précédemment évoqué. L'eau produite par la réaction sert, dans une très large mesure, à l'humidification de la membrane, aidée en cela par la faible porosité. De sorte que l'effet de la porosité sur la résistance de membrane décroît et tend à disparaître lorsque le courant augmente.

A noter enfin que ces effets ont également été constatés en simulation par D.-A. Nguyen [63] (figure 3.17 et figure 3.18 de son mémoire de thèse).

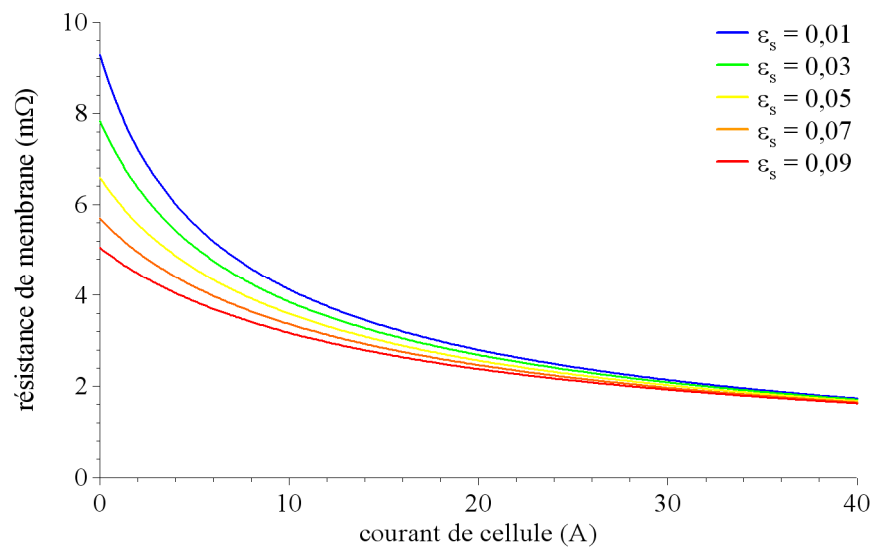


Figure 69 : Résistance de membrane simulée. Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 62 \%$ . Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40 \text{ A}$ ,  $\zeta_a = 2$  et  $\zeta_c = 4$ .

### III.2.2.2 Porosité de la couche de diffusion anodique

La porosité de la couche de diffusion anodique a, bien évidemment et à l'instar du cas précédent, une influence sur les pressions partielles des gaz à l'interface membrane-anode (une faible porosité entraîne une baisse de la pression partielle d'hydrogène, et une hausse de la pression partielle d'eau), et donc sur la surtension anodique et sur la teneur en eau dans la membrane. Cependant, on peut relever deux différences majeures par rapport au cas précédent :

- l'anode est alimentée en hydrogène pur, avec pour conséquence une influence modique voire insignifiante de la porosité sur la surtension d'anode,
- l'hydrogène entrant à l'anode n'étant pas humidifié, la porosité n'a évidemment aucune

influence sur le transport de la quantité d'eau injecté à l'anode. Une porosité plus faible n'a donc sur l'eau que l'effet de dégrader le transport de celle provenant de la cathode, et n'est donc synonyme que de meilleure hydratation de la membrane.

Par conséquent, et contrairement au cas précédent, la tension de cellule est une fonction décroissante de la porosité de la couche de diffusion anodique. L'analyse quantitative des résultats montre que cette tendance est imputable à la résistance de membrane qui croît lorsque la porosité augmente, conséquence d'une teneur en eau présentant le comportement opposé.

Pour illustrer ces effets, on simule le comportement statique d'une cellule de pile à combustible pour trois valeurs de porosité anodique :  $\varepsilon_s = 0,1$  (courbes bleues),  $\varepsilon_s = 0,3$  (courbes vertes), et  $\varepsilon_s = 0,6$  (courbes rouges). La porosité de la couche de diffusion anodique, quant à elle, est fixée à 0,6. Les figures 70, 71 et 72 présentent, dans ces conditions, respectivement les caractéristiques statiques de la monocellule, les teneurs en eau aux interfaces membrane-électrode, et la résistance de membrane.

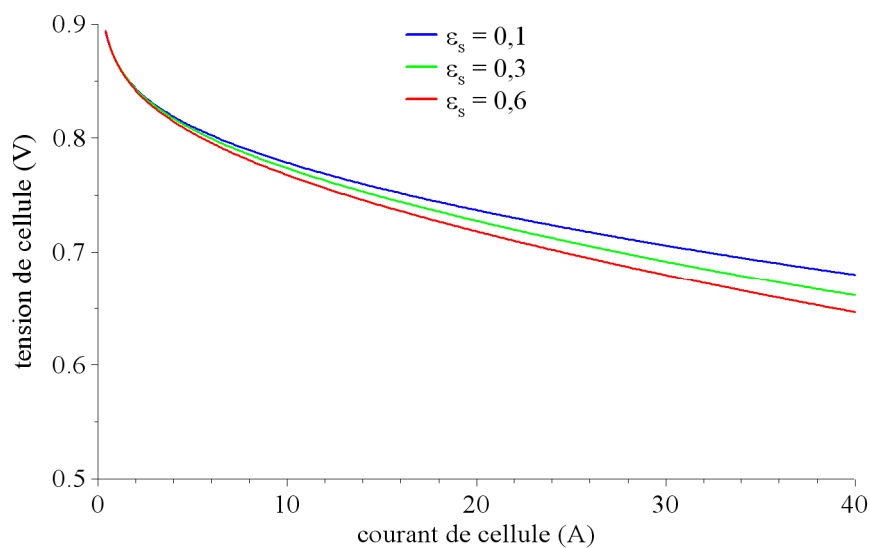


Figure 70 : Caractéristiques statiques simulées. Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 62 \%$ . Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40 \text{ A}$ ,  $\zeta_a = 2$  et  $\zeta_c = 4$ .

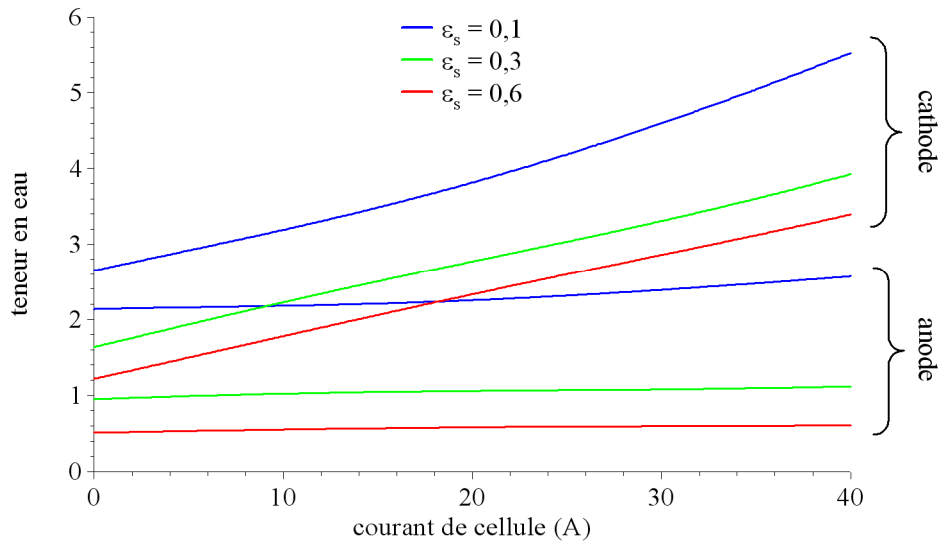


Figure 71 : Teneurs en eau simulées aux interfaces membrane-électrode. Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 62 \%$ . Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40 \text{ A}$ ,  $\zeta_a = 2$  et  $\zeta_c = 4$ .

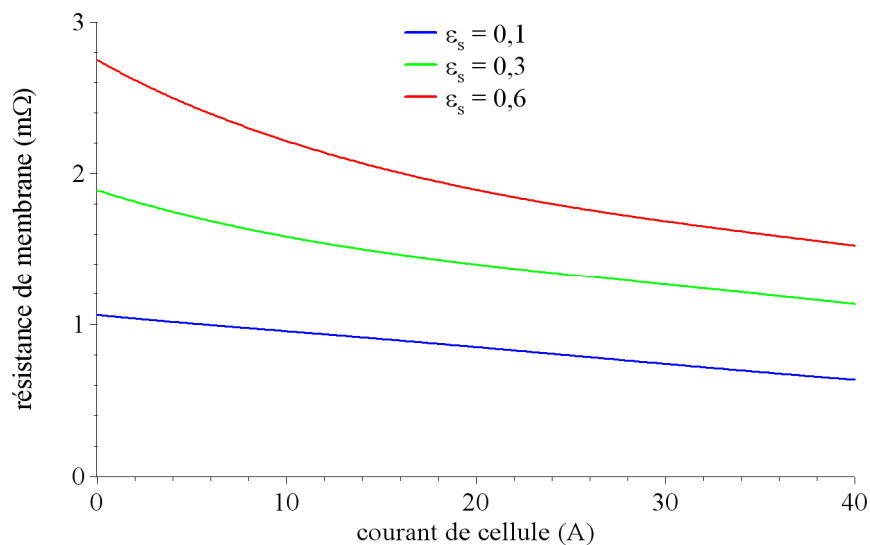


Figure 72 : Résistance de membrane simulée. Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 62 \%$ . Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40 \text{ A}$ ,  $\zeta_a = 2$  et  $\zeta_c = 4$ .

A nouveau, on retrouve ce type d'effets décrit dans le mémoire de thèse de D.-A. Nguyen [63], dans la partie dédiée à la présentation des résultats de simulation en régime dynamique (figure 3.46 dudit mémoire).

### III.2.2.3 Coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane

Le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane quantifie l'aptitude de la membrane au transport de l'eau, et donc à son évacuation par l'anode. Un coefficient plus faible permet donc de retenir l'eau dans la membrane, avec une augmentation de la teneur en eau côté cathode, et à l'inverse une diminution de cette même teneur côté anode. Evidemment, le courant (et son coefficient d'entraînement électro-osmotique) amplifie cet effet. La figure 73 illustre cet effet, elle a été obtenue en pondérant l'équation (44) définissant de façon empirique le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane en fonction de la teneur en eau et de la température. Trois valeurs de coefficient de pondération ont été utilisées : 0,5 (courbe bleue), 1 (courbe verte), et 2 (courbe rouge).

Les conséquences sur la résistance de membrane et la tension de cellule dépendent de l'évolution de la conductivité de la membrane avec la teneur locale en eau. Cependant, l'effet sur la teneur en eau étant notablement plus important côté cathode (injection et production d'eau) que côté anode, tension de cellule (figure 74) et résistance de membrane (figure 75) sont dans notre cas des fonctions respectivement décroissante et croissante du coefficient de diffusion. Des résultats qualitativement analogues ont été obtenus avec une épaisseur de membrane de 30  $\mu\text{m}$ , et une épaisseur de membrane de 5  $\mu\text{m}$ .

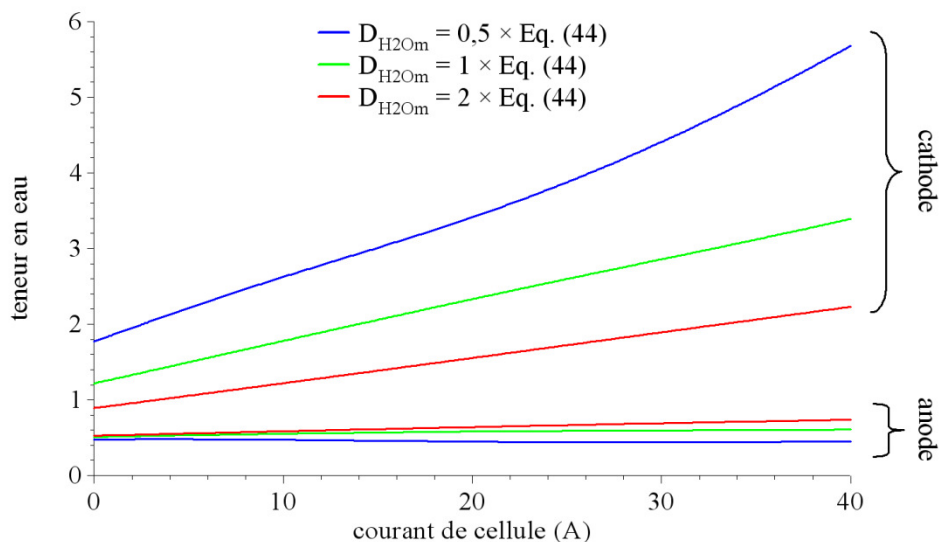


Figure 73 : Teneurs en eau simulées aux interfaces membrane-électrode. Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 62\%$ . Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40\text{ A}$ ,  $\zeta_a = 2$  et  $\zeta_c = 4$ .

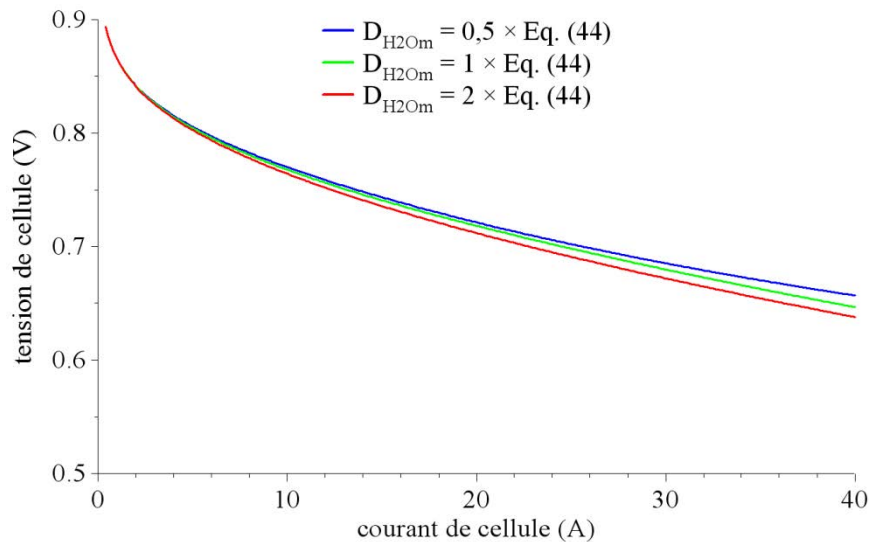


Figure 74 : Caractéristiques statiques simulées. Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 62 \%$ . Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40 \text{ A}$ ,  $\zeta_a = 2$  et  $\zeta_c = 4$ .

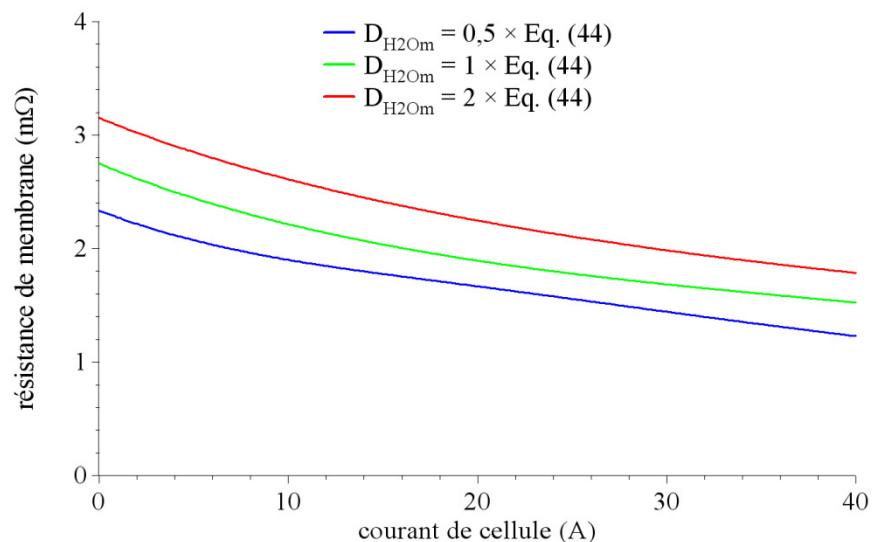


Figure 75 : Résistance de membrane simulée. Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 62 \%$ . Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40 \text{ A}$ ,  $\zeta_a = 2$  et  $\zeta_c = 4$ .

Le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane influe également sur la dynamique du transport de l'eau dans la membrane, dynamique caractérisée par la constante de temps  $\delta_m^2 / D_{H_2O_m}$ . Laquelle diminue lorsque le coefficient de diffusion augmente. On retrouve fort logiquement cette tendance, ainsi que les effets stationnaires précédemment exposés, dans les résultats de simulation présentés ci-après, obtenus sur la tension de cellule (figure 76) et la résistance de membrane (figure 77) en réponse à un échelon de courant 10 A / 40 A. Là encore, on a fait varier le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane en pondérant la



relation empirique (44), par un coefficient de 0,1 (courbes bleues), de 1 (courbes vertes), et de 10 (courbes rouges).

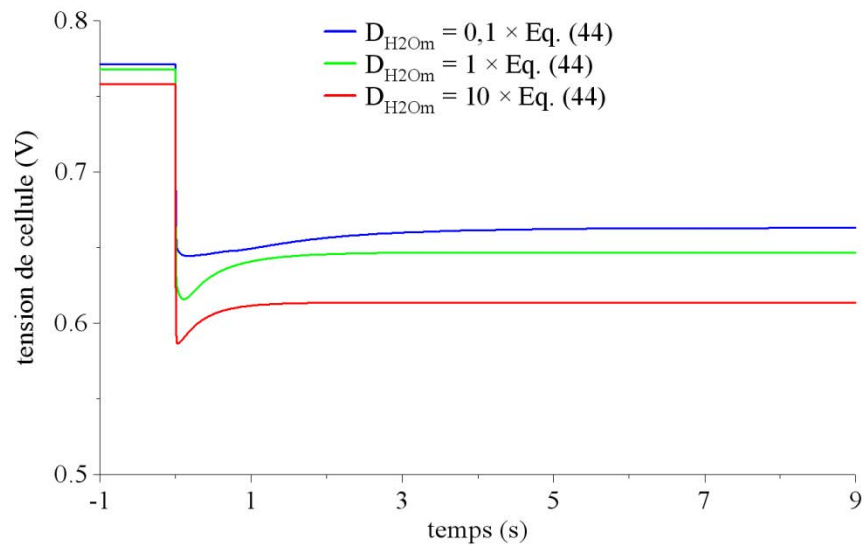


Figure 76 : Réponses simulées de la tension de cellule à un échelon de courant. Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 62\%$ . Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40\text{ A}$ ,  $\zeta_a = 2$  et  $\zeta_c = 4$ . Echelon de courant : valeur initiale : 10 A, valeur finale : 40 A.

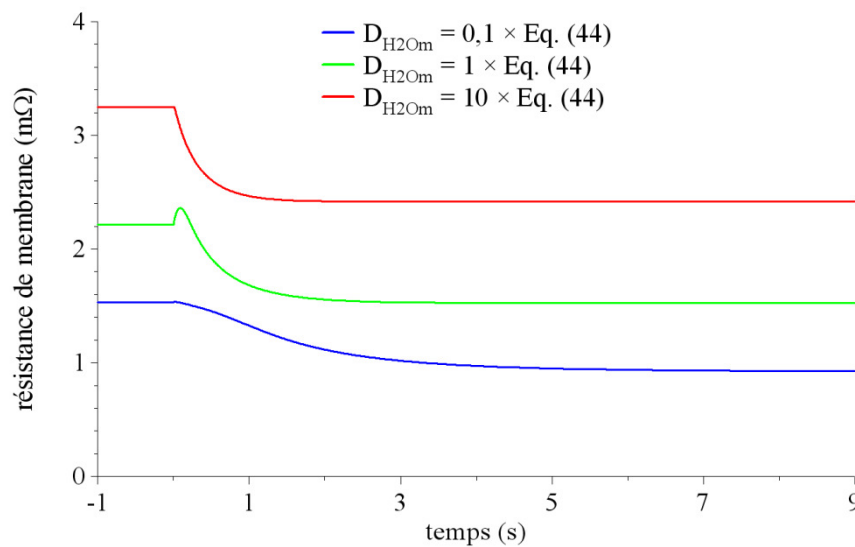


Figure 77 : Réponses simulées de la résistance de membrane à un échelon de courant. Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 62\%$ . Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40\text{ A}$ ,  $\zeta_a = 2$  et  $\zeta_c = 4$ . Echelon de courant : valeur initiale : 10 A, valeur finale : 40 A.

### III.2.2.4 Epaisseur de la membrane

On simule le régime stationnaire de notre cellule de pile à combustible pour trois valeurs d'épaisseur de membrane :  $\delta_m = 5 \mu\text{m}$  (courbes bleues),  $\delta_m = 15 \mu\text{m}$  (courbes vertes), et  $\delta_m = 30 \mu\text{m}$  (courbes rouges). Sans surprise, on peut constater figure 78 que la résistance de membrane en régime permanent est une fonction croissante de l'épaisseur de membrane.

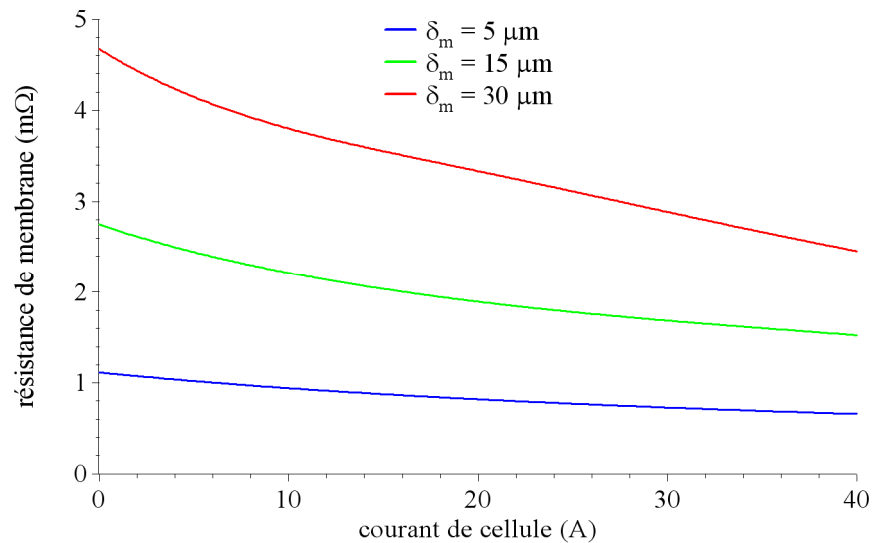


Figure 78 : Résistance de membrane simulée. Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 62 \%$ . Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40 \text{ A}$ ,  $\zeta_a = 2$  et  $\zeta_c = 4$ .

A noter cependant que la relation entre résistance et épaisseur est moins que proportionnelle. De fait, comme on peut le voir, figure 79, sur les courbes de teneur en eau, une membrane épaisse retient mieux l'eau venant du compartiment cathodique, avec par conséquent, côté cathode, une teneur en eau fonction croissante de l'épaisseur de membrane. Côté anode, la tendance est inverse, mais beaucoup moins sensible, avec toutefois un risque d'assèchement pour les épaisseurs élevées.

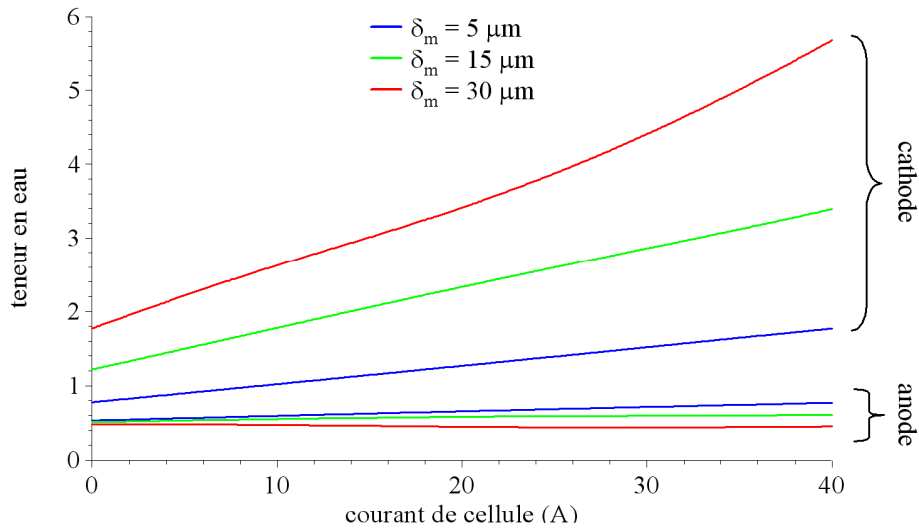


Figure 79 : Teneurs en eau simulées aux interfaces membrane-électrode. Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 62 \%$ . Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40 \text{ A}$ ,  $\zeta_a = 2$  et  $\zeta_c = 4$ .

L'épaisseur de la membrane intervient également dans la dynamique du transport de l'eau dans la membrane, et au carré dans sa constante de temps  $\delta_m^2 / D_{H_2O_m}$ . Ce que l'on retrouve donc à nouveau sans surprise, de même que les effets stationnaires précédemment exposés, sur les transitoires présentés ci-après, obtenus sur la tension de cellule (figure 80) et la résistance de membrane (figure 81) en réponse à un échelon de courant 10 A / 40 A.

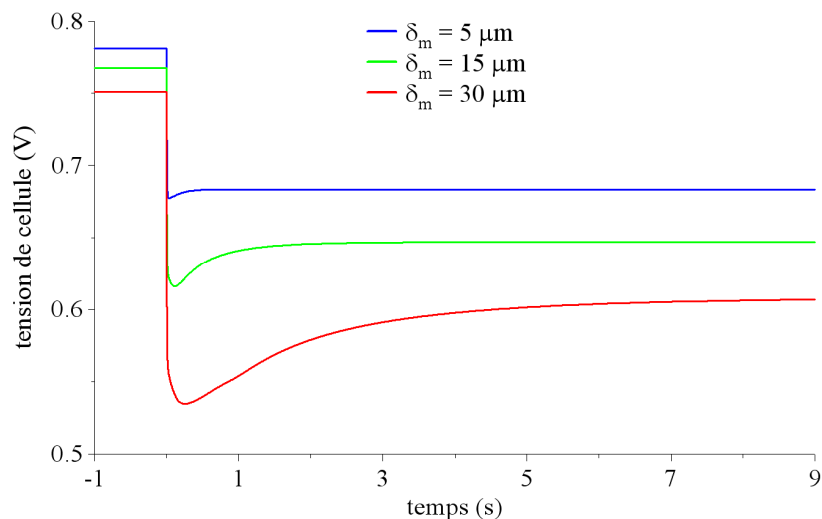


Figure 80 : Réponses simulées de la tension de cellule à un échelon de courant. Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 62 \%$ . Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40 \text{ A}$ ,  $\zeta_a = 2$  et  $\zeta_c = 4$ . Echelon de courant : valeur initiale : 10 A, valeur finale : 40 A.

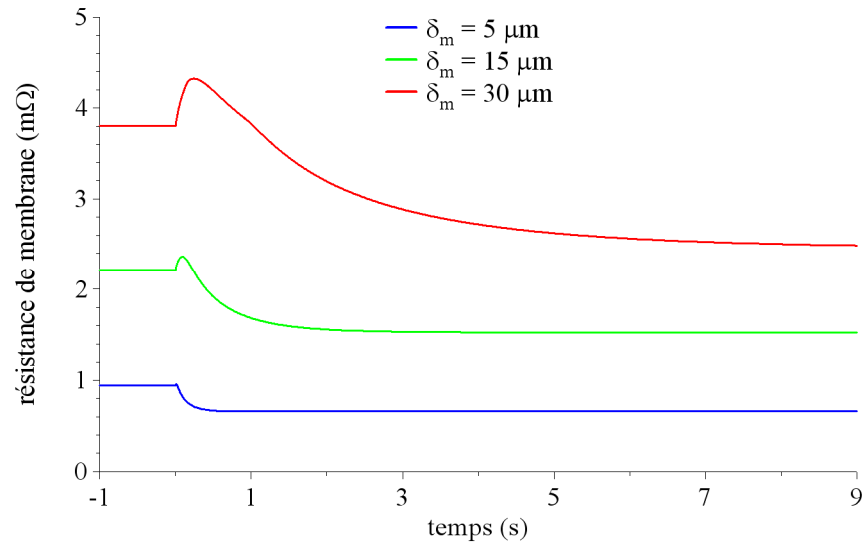


Figure 81 : Réponses simulées de la résistance de membrane à un échelon de courant. Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 62 \%$ . Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40 \text{ A}$ ,  $\zeta_a = 2$  et  $\zeta_c = 4$ . Echelon de courant : valeur initiale : 10 A, valeur finale : 40 A.

### III.2.2.5 Conclusion

Il n'est guère aisé de valider quantitativement, par l'expérience, les résultats de simulation relatifs aux effets de la porosité des couches de diffusion sur le comportement de la monocellule de pile à combustible en régime stationnaire. On doit toutefois pouvoir déduire de ce type d'étude paramétrique des indications concernant l'état des couches de diffusion, et la détection d'éventuels défauts associés à ces couches, comme l'encrassement ou la présence d'eau liquide.

Quant à la résistance de membrane, on doit pouvoir extraire, de sa mesure en régime permanent et de sa réponse dynamique à une sollicitation transitoire (échelon de courant par exemple), des estimations de l'épaisseur de membrane et d'un coefficient de diffusion moyen.

### III.3 Utilisation du modèle

Contrairement à un modèle local implanté dans un logiciel dédié à la résolution des EDP, comme par exemple celui développé par D.-A. Nguyen sous Comsol Multiphysics, on peut, avec notre modèle local, aisément appliquer toutes sortes de contraintes électriques liant tension de cellule et courant de cellule, et donc associées à l'utilisation de l'énergie produite par la cellule. En d'autres termes, et l'objet de cette section est d'en faire la démonstration, notre modèle local se prête particulièrement bien à la simulation de toutes sortes de régimes de fonctionnement. En contrepartie, étant donnée sa nature unidimensionnelle, on perd de l'information, notamment sur les répartitions surfaciques de courant au niveau des couches de réaction.

Dans ce qui suit, nous envisagerons dans une première partie quelques fonctionnements relatifs à des contraintes électriques externes autres que celle du courant imposé, et difficilement implantables sous Comsol Multiphysics. On étudiera ainsi :

- le couplage direct sur capacité,
- le couplage direct sur supercapacité,
- le fonctionnement en court-circuit.

Dans une seconde partie, nous utiliserons notre modèle de cellule de pile à combustible pour la simulation de systèmes électriques plus complexes. On appréhendera ainsi :

- la mise en série de cellules,
- l'association avec un convertisseur électronique de puissance.

Sauf exception dûment notifiée, on utilisera dans toute l'étude les valeurs numériques des tableaux 8 et 9 pour paramétrer la modèle.

#### III.3.1 Fonctionnements particuliers

##### *III.3.1.1 Couplage direct sur capacité initialement déchargée*

Les piles à combustible sont par essence des générateurs d'énergie électrique basse tension. On les associe donc en général avec des convertisseurs électroniques de puissance, permettant d'élever la tension à un niveau standard d'utilisation. La figure 82 ci-dessous présente une des

plus simples structures de conversion DC-DC, à savoir le hacheur élévateur standard (ou hacheur parallèle, ou encore hacheur boost), composée d'une inductance d'entrée, d'un interrupteur commandable à l'ouverture et à la fermeture, d'une diode, et d'un filtre capacitif de sortie.

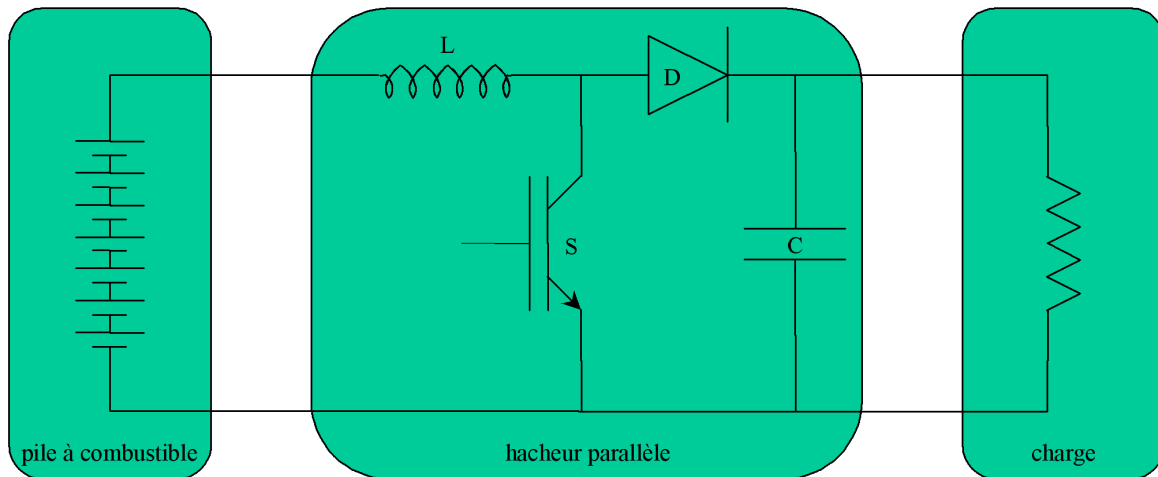


Figure 82 : Structure élévatrice de conversion DC-DC. Exemple du hacheur parallèle.

Avec ce type de structure élévatrice, se pose le problème du couplage de la pile et de son convertisseur, en raison de la capacité de sortie qui doit être chargée, au minimum, au niveau de la tension de pile. Pour ce faire, on peut naturellement recourir à un dispositif de précharge, on peut également envisager le couplage direct. C'est l'objet de cette section, la pile étant réduite ici à la monocellule.

Cette étude a été amorcée, tests expérimentaux à l'appui, par D.-A. Nguyen au cours de ses travaux de thèse. Ce avec de sérieux problèmes pour implanter, sous Comsol Multiphysics, la loi électrique externe, à savoir ici la relation capacitive (et ne parlons même pas de l'imperfection inductive et résistive du couplage) entre courant de cellule et tension de cellule. Si bien qu'en définitive, D.-A. Nguyen a été amené, pour simuler le couplage direct d'une cellule de pile à combustible et d'un condensateur initialement déchargé, à imposer à son modèle de monocellule la forme d'onde du courant expérimental.

L'étude qui suit se base sur un test expérimental effectué sur le banc monocellule du GREEN lors des travaux de thèse de D.-A. Nguyen. Le test en question consiste à coupler directement (via un interrupteur semiconducteur de type transistor MOSFET de puissance, permettant de commander le couplage et de s'affranchir d'éventuels problèmes de rebond) la monocellule sur un condensateur électrolytique de 40 mF, initialement déchargé (par un court-circuit préalable). La cellule est alimentée à flux de gaz constants, fixés par un courant de référence

de 40 A, une stœchiométrie anodique de 1, et une stœchiométrie cathodique de 2. Nous présentons, tracées en noir sur les figures 83 et 84, les formes d'ondes expérimentales de courant de cellule et de tension de cellule ainsi obtenues. La pointe de courant de charge s'élève à 30,7 A.

Sur la base de ces deux formes d'ondes, et en prenant comme modèle de circuit extérieur un circuit de type RLC série, nous avons pu identifier une résistance série  $R$  de 21,5 m $\Omega$ , une inductance série  $L$  de 4,2  $\mu$ H, et une capacité de couplage  $C$  de 37 mF. Les courbes grises des figures 83 et 84 donnent les formes d'ondes simulées (avec les mêmes conditions d'alimentation en gaz que celles utilisées expérimentalement) de courant de cellule et de tension de cellule.

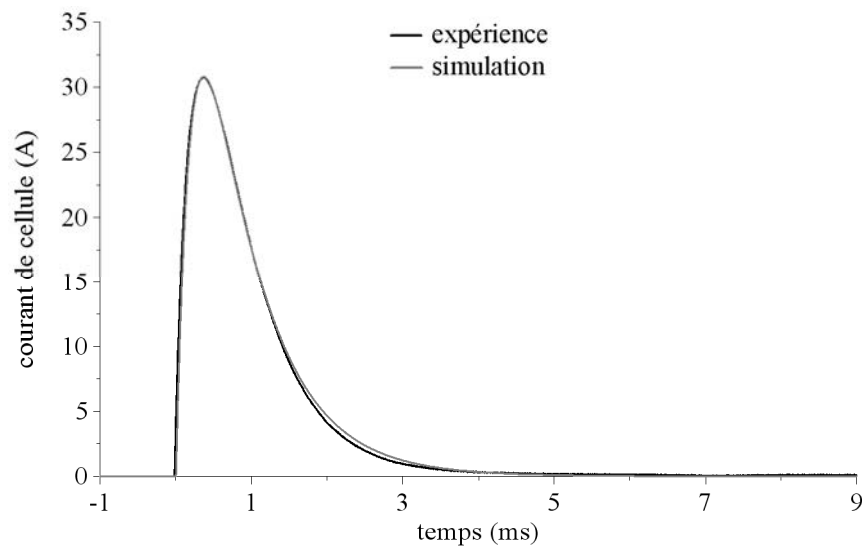


Figure 83 : Couplage d'une monocellule de pile à combustible et d'un condensateur 40 mF initialement déchargé : courant de cellule. En noir : expérience, en gris : simulation.

Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 53,2 \%$ . Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40$  A,  $\zeta_a = 1$  et  $\zeta_c = 2$ . Circuit de couplage simulé :  $R = 21,5$  m $\Omega$ ,  $L = 4,2$   $\mu$ H, et  $C = 37$  mF.

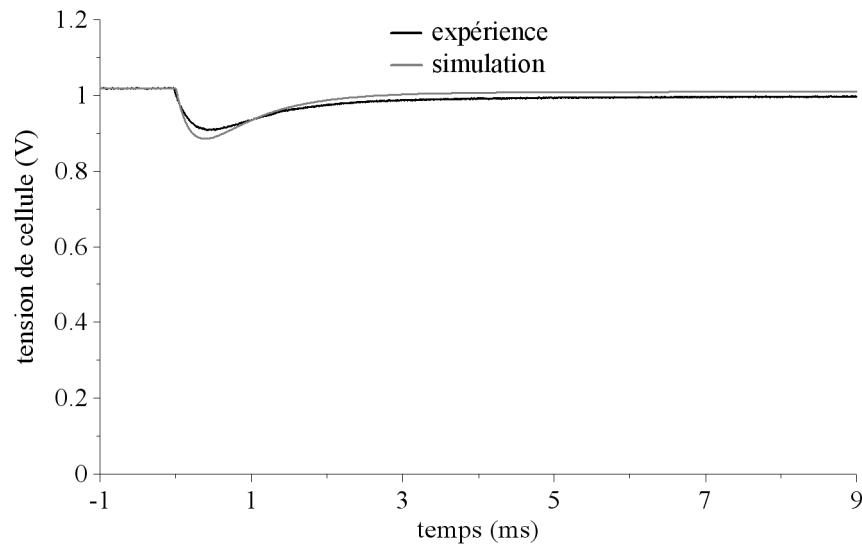


Figure 84 : Couplage d'une monocellule de pile à combustible et d'un condensateur 40 mF initialement déchargé : tension de cellule. En noir : expérience, en gris : simulation.

Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 53,2 \%$ . Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40 \text{ A}$ ,  $\zeta_a = 1$  et  $\zeta_c = 2$ . Circuit de couplage simulé :  $R = 21,5 \text{ m}\Omega$ ,  $L = 4,2 \text{ }\mu\text{H}$ , et  $C = 37 \text{ mF}$ .

Une analyse des résultats de simulation montre que le courant de cellule est principalement capacitif à l'anode, et complètement ou presque à la cathode. Ce que l'on peut voir sur la figure 85 ci-dessous, qui donne l'évolution simulée du courant de cellule (noir) et des courants faradiques d'électrode (courbe rouge : anode, courbe bleue : cathode). Au pic de courant de cellule, le courant faradique d'anode représente 20 % du courant total, et le celui de cathode 0,001 %. Cette différence de comportement des électrodes provient des quatre ordres de grandeur qui séparent les densités de courant d'échange, avec pour conséquence des résistances de transfert de charge très dissemblables. A titre indicatif, les courbes de surtension de la figure 50 permettent d'évaluer, à 60 °C de température de pile et 0 A de courant de cellule, ces résistances à 0,29 m $\Omega$  côté anode et 843 m $\Omega$  côté cathode.



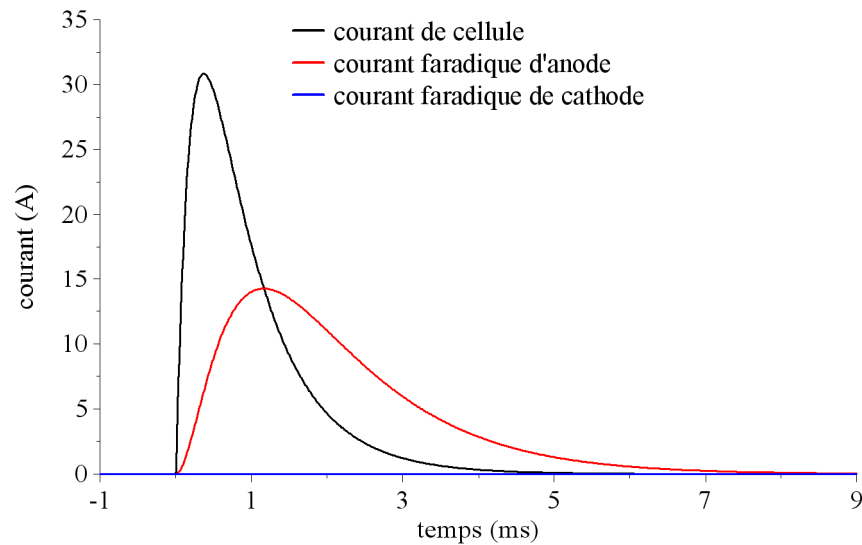


Figure 85 : Couplage d'une monocellule de pile à combustible et d'un condensateur 40 mF initialement déchargé : courant de cellule (noir) et courants faradiques (rouge : anode, bleu : cathode) obtenus en simulation. Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 53,2 \%$ . Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40 \text{ A}$ ,  $\zeta_a = 1$  et  $\zeta_c = 2$ . Circuit de couplage simulé :  $R = 21,5 \text{ m}\Omega$ ,  $L = 4,2 \text{ }\mu\text{H}$ , et  $C = 37 \text{ mF}$ .

Une seconde étude consiste à simuler (l'expérience n'a pas été menée) le couplage direct d'un stack sur condensateur déchargé. Le stack est ici supposé être composé de 16 cellules identiques et identiquement alimentées en gaz ( $I_{ref} = 40 \text{ A}$ ,  $\zeta_a = 1$  et  $\zeta_c = 2$ ), de sorte qu'à ce niveau, on se limitera à un unique modèle de cellule dont on multipliera par 16 la tension de sortie. Le circuit de couplage, quant à lui, est le même que précédemment ( $R = 21,5 \text{ m}\Omega$ ,  $L = 4,2 \text{ }\mu\text{H}$ , et  $C = 37 \text{ mF}$ ). Nous donnons figures 86 et 87 l'évolution des courants (en noir : courant de cellule, en rouge : courant faradique d'anode, en bleu : courant faradique de cathode) et de la tension de cellule. On observe évidemment une pointe de courant de charge plus importante que précédemment (numériquement de 173,6 A), le niveau de tension ayant augmenté. Le courant de cellule est à nouveau principalement capacitif à l'anode, au moins en début de charge, et complètement ou presque à la cathode. A noter toutefois que le courant faradique d'anode dépasse largement (pointe de courant à 104 A) le courant limite théorique  $I_{ref} \times \zeta_a$ , soit ici 40 A, imposé par l'alimentation en hydrogène. On n'observe donc pas de phénomène de limitation, ce qui signifie que l'hydrogène stocké dans la couche de diffusion anodique est suffisant et suffisamment accessible pour fournir cette pointe de courant faradique.

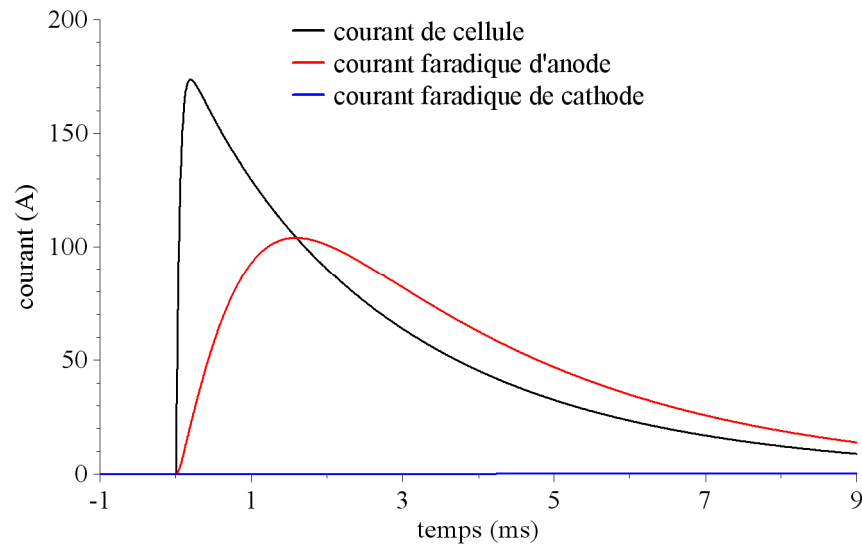


Figure 86 : Couplage d'un stack 16 cellules de pile à combustible et d'un condensateur 40 mF initialement déchargé : courant de cellule (noir) et courants faradiques (rouge : anode, bleu : cathode) obtenus en simulation. Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 53,2 \%$ . Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40 \text{ A}$ ,  $\zeta_a = 1$  et  $\zeta_c = 2$ . Circuit de couplage simulé :  $R = 21,5 \text{ m}\Omega$ ,  $L = 4,2 \text{ }\mu\text{H}$ , et  $C = 37 \text{ mF}$ .

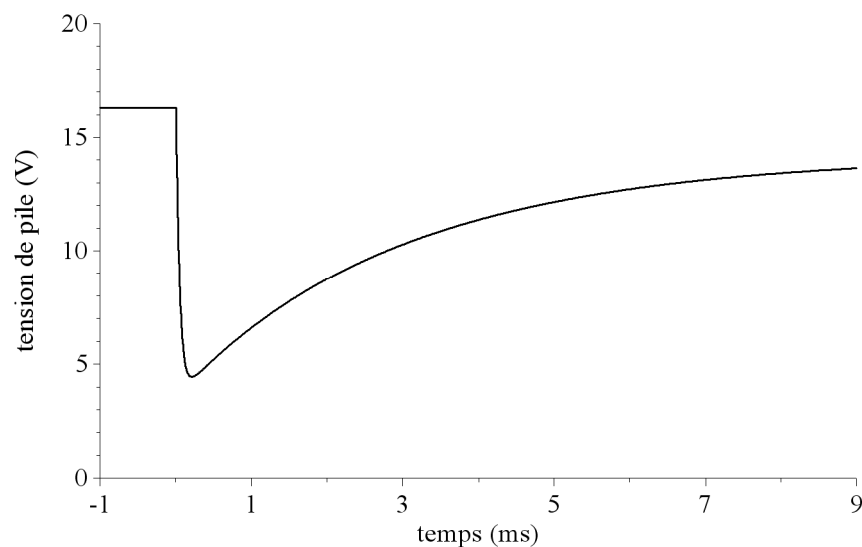


Figure 87 : Couplage d'un stack 16 cellules de pile à combustible et d'un condensateur 40 mF initialement déchargé : tension de cellule obtenue en simulation. Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 53,2 \%$ . Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40 \text{ A}$ ,  $\zeta_a = 1$  et  $\zeta_c = 2$ . Circuit de couplage simulé :  $R = 21,5 \text{ m}\Omega$ ,  $L = 4,2 \text{ }\mu\text{H}$ , et  $C = 37 \text{ mF}$ .

Il conviendrait de compléter cette étude par deux autres cas de couplage direct. Pour le premier, on effectue la mise en gaz après connexion de la cellule ou du stack au condensateur.

Là, clairement, notre modèle n'est pas adapté. Le second, pour lequel on prend en compte une éventuelle disparité dans l'alimentation en gaz des cellules du stack, est traité dans la section 3.2.2 relative à la mise en série de cellules.

### *III.3.1.2 Couplage direct sur supercapacité initialement déchargée*

L'idée sous-jacente est explicitée en détail dans le mémoire d'habilitation de M. Hinaje [69], ainsi que dans les publications [70] et [71]. Elle relève de l'hybridation supercapacitive directe (association directe d'une pile à combustible et d'un supercondensateur), solution permettant de s'affranchir d'un convertisseur de couplage, et dont on trouvera une étude énergétique dans [72]. En résumé, l'idée est d'utiliser le régime de fonctionnement en source de courant inhérent au système ouvert pile à combustible, pour charger ici un organe supercapacitif de stockage en contrôlant le courant par l'alimentation en gaz.

L'étude qui suit se base sur des tests expérimentaux réalisés sur le banc monocellule du GREEN. Lesquels tests consistent à coupler directement (toujours via notre transistor MOS de puissance) la monocellule sur un supercondensateur à couche double électrique initialement déchargé. La cellule est alimentée à flux de gaz constants, fixés par un courant de référence de 10 A, une stœchiométrie anodique de 1, et une stœchiométrie cathodique de 8. Le contrôle en courant de cellule se fera donc par l'alimentation en hydrogène, et l'on prend une stœchiométrie cathodique volontairement élevée pour s'en assurer. Le supercondensateur est constitué de trois éléments Saft SC3500 passablement vieilli, pour une capacité totale estimée à 8050 F. Nous présentons figure 88 les formes d'ondes expérimentales de courant de cellule, de tension de cellule et de tension supercapacitive ainsi obtenues. On peut observer trois phases :

1. consommation de l'hydrogène stocké dans les couches de diffusion et les tuyaux d'amenée. Le courant de cellule n'est limité que par les chutes de tension de pile (résistance de membrane, surtensions d'électrode) et la résistance du circuit,
2. fonctionnement en limite de diffusion côté anode (cf. figure 89, indiquant cette zone de fonctionnement sur la caractéristique statique), à un niveau de courant sensiblement constant. Ce niveau, de 8,1 A, est légèrement inférieur à la limite théorique  $I_{ref} \times \zeta_a$  imposée par le débit d'hydrogène, en l'occurrence 10 A ici. Cet écart est à rapprocher de ceux observés expérimentalement sur les caractéristiques statiques des figures 43 et 44, au voisinage des limites de diffusion. Il est imputable, rappelons-le, à la part des gaz circulant directement de

l'entrée vers la sortie, sans entrer dans la couche de diffusion. Durant cette phase, on peut aisément estimer la capacitance du supercondensateur (résultat : 8050 F), ainsi que la résistance du circuit de couplage (résultat : 22,3 m $\Omega$ ),

3. fin de charge. La charge du supercondensateur induisant une augmentation de la tension de cellule, on finit par quitter le régime de fonctionnement en source de courant, pour revenir à un fonctionnement "standard" de pile à combustible. Le courant diminue donc, de même par conséquent que l'écart tension de cellule et tension supercapacitive.

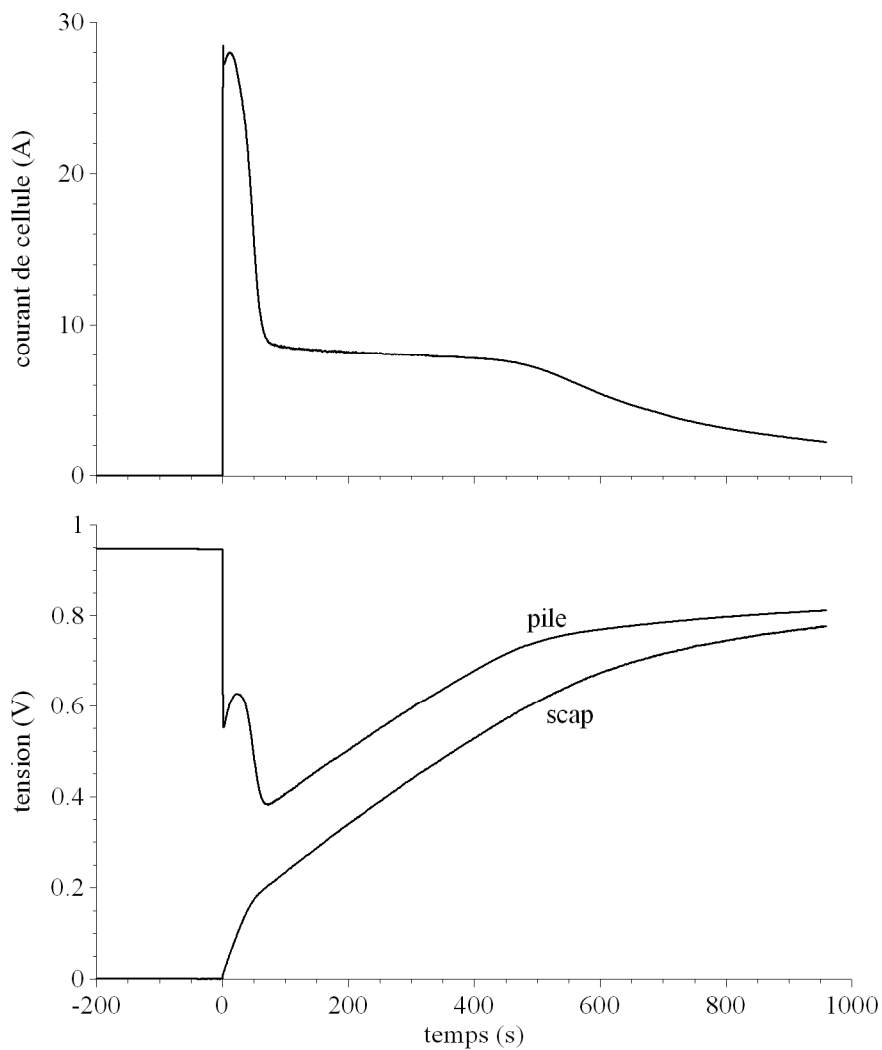


Figure 88 : Couplage expérimental d'une monocellule de pile à combustible et d'un supercondensateur 8050 F initialement déchargé. Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 53,2 \%$ . Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 10 \text{ A}$ ,  $\zeta_a = 1$  et  $\zeta_c = 8$ .

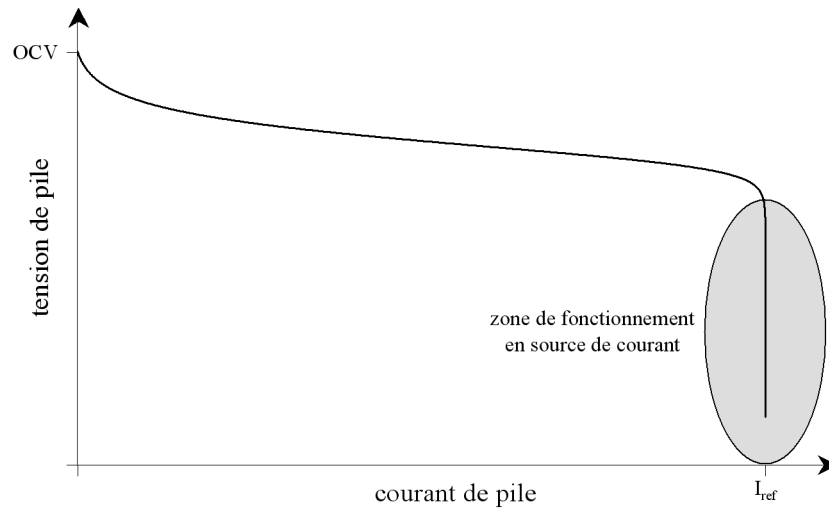


Figure 89 : Caractéristique statique complète d'une pile à combustible, incluant la zone de fonctionnement en source de courant contrôlé par le flux d'hydrogène (ou d'air, selon le facteur limitant) [71].

Nous avons procédé, sous Saber et au moyen de notre modèle de cellule de pile à combustible, à la simulation de cet essai expérimental particulier. Ce avec les mêmes conditions que celles utilisées expérimentalement, exception faite du coefficient de stœchiométrie anodique que nous avons pondéré par 0,81, de façon à tenir compte des pertes directes d'hydrogène et retrouver ainsi le niveau expérimental de courant limite de diffusion. La comparaison entre simulation (en gris) et expérience (en noir) est effectuée, figure 90, sur les formes d'onde de courant. Clairement, le modèle rend compte des trois phases évoquées précédemment, notamment du fonctionnement en limite de diffusion. Mais, de toute évidence, la première est trop courte (elle ne dure qu'une seconde environ, au lieu d'une cinquantaine), il manque à notre modèle une description de l'hydrogène stocké dans les tuyaux.

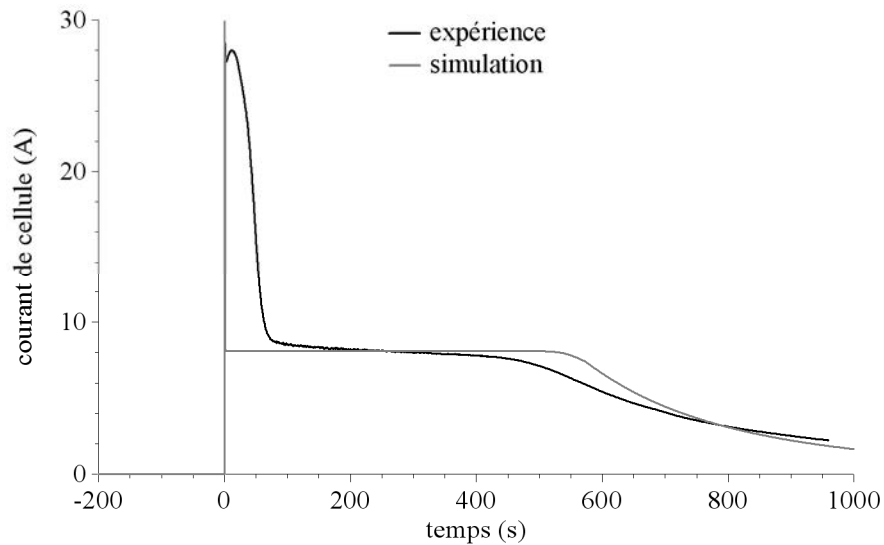


Figure 90 : Couplage d'une monocellule de pile à combustible et d'un supercondensateur 8050 F initialement déchargé. En noir : expérience, en gris : simulation. Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 53,2 \%$ . Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 10 \text{ A}$ ,  $\zeta_a = 1$  (expérience) ou  $\zeta_a = 0,81$  (simulation),  $\zeta_c = 8$ . Résistance du circuit de couplage simulé :

$$R = 22,3 \text{ m}\Omega.$$

On corrige le modèle, en ajoutant en entrée d'anode une capacité représentative de l'hydrogène stocké dans les tuyaux d'amenée. La figure 91 présente la comparaison entre simulation (en gris) et expérience (en noir), pour une valeur de 38 nF de cette capacité. Le résultat est plutôt de bonne qualité, le modèle rend assez fidèlement compte des formes d'onde obtenues expérimentalement.

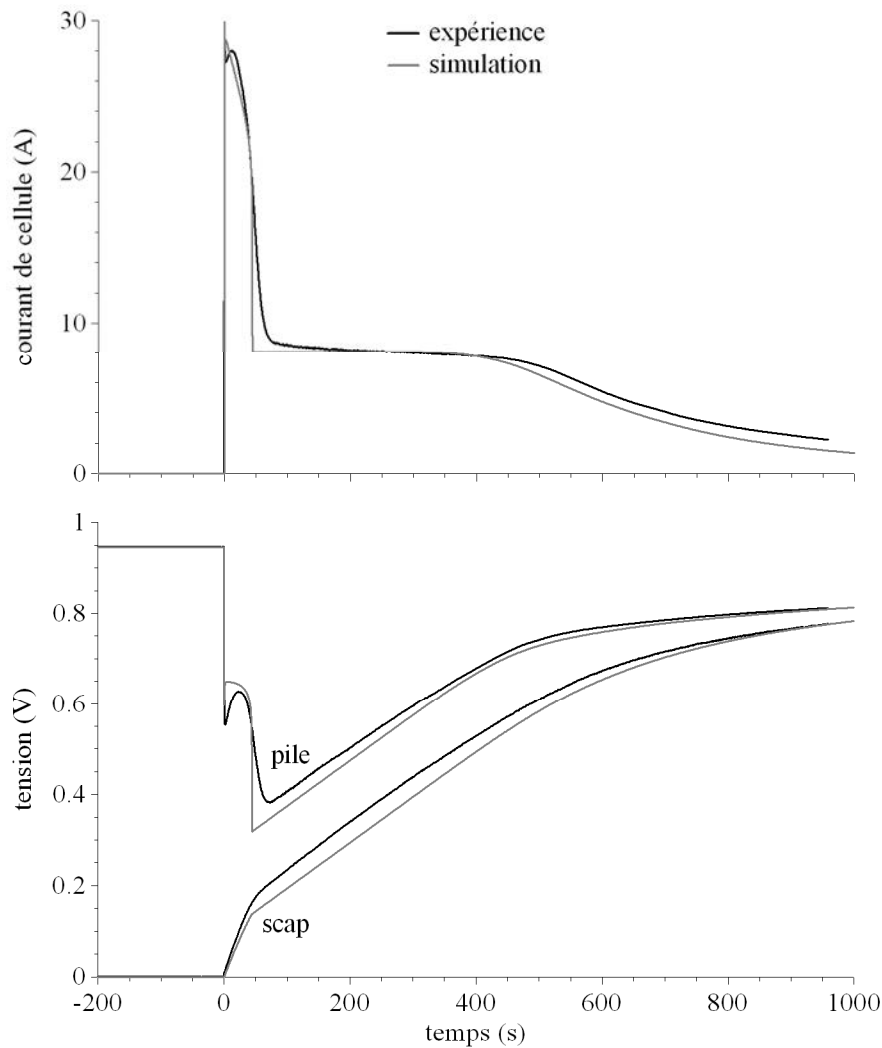


Figure 91 : Couplage d'une monocellule de pile à combustible et d'un supercondensateur 8050 F initialement déchargé. En noir : expérience, en gris : simulation. Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 53,2 \%$ . Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 10 \text{ A}$ ,  $\zeta_a = 1$  (expérience) ou  $\zeta_a = 0,81$  (simulation),  $\zeta_c = 8$ . Résistance du circuit de couplage simulé :  $R = 22,3 \text{ m}\Omega$ . Hydrogène stocké dans les tuyaux modélisé par une capacité de 38 nF.

### III.3.1.3 Fonctionnement en court-circuit

Dans ses travaux d'habilitation [69], et dans la publication [71] où l'on trouvera une synthèse sur le sujet, M. Hinaje a poussé plus loin l'expérimentation relative au fonctionnement d'une cellule de pile à combustible en limite de diffusion, par des essais en court-circuit. De fait, le couplage direct pile/supercapensateur s'apparente assez, dans son principe, à un régime de court-circuit. On se propose donc, dans ce qui suit, de simuler un court-circuit de cellule dans les mêmes conditions que celles utilisées expérimentalement par M. Hinaje, et de comparer.

### Chapitre 3 : Exploitation du modèle

Expérimentalement, l'essai, réalisé sur le banc monocellule du GREEN, consiste à commander un court-circuit de cellule via notre transistor MOS de puissance. La cellule est alimentée à flux de gaz constants, fixés par un courant de référence de 10 A, une stœchiométrie anodique de 1, et une stœchiométrie cathodique de 8 (pour pas entrer en limitation côté air). Nous présentons figure 92, tracées en noir, les formes d'ondes expérimentales de courant et de tension de cellule. On retrouve les deux premières phases du couplage supercapacitif traité dans la section précédente (la troisième, qui est liée à l'augmentation de la tension supercapacitive, n'a pas lieu d'être ici).

Sur cette même figure, on a reporté, en gris, les formes d'ondes obtenues en simulation, au moyen du modèle agrémenté de la capacité représentative de la quantité d'hydrogène stocké dans les tuyaux d'amenée. Le coefficient de stœchiométrie anodique a été pondéré par 0,85, de façon à retrouver en simulation le niveau expérimental de courant limite de diffusion. La résistance du court-circuit a été évaluée, durant la seconde phase (rapport tension de cellule sur courant de cellule), à 14,7 m $\Omega$ . Evidemment, la comparaison est loin d'être parfaite. La simulation fait montre cependant d'une certaine fidélité à l'expérience.



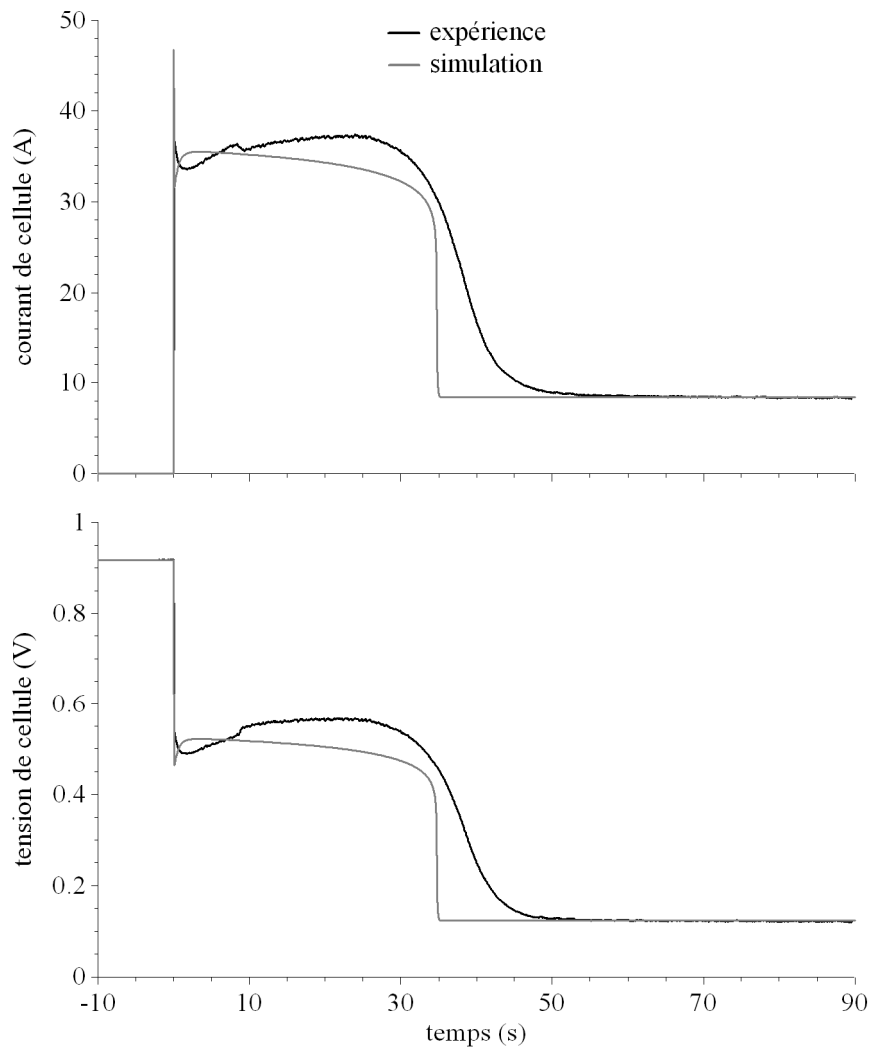


Figure 92 : Court-circuit d'une monocellule de pile à combustible. En noir : expérience, en gris : simulation. Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 53,2 \%$ . Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 10 \text{ A}$ ,  $\zeta_a = 1$  (expérience) ou  $\zeta_a = 0,85$  (simulation),  $\zeta_c = 8$ . Résistance du circuit de couplage simulé :  $R = 14,7 \text{ m}\Omega$ . Hydrogène stocké dans les tuyaux modélisé par une capacité de 38 nF.

Pour conclure sur le fonctionnement de la cellule de pile à combustible en source de courant, on trouvera, dans la publication [71], un oscillogramme montrant clairement les possibilités de contrôle du courant par le flux d'hydrogène (donc en pratique par  $I_{ref}$ ), et dans le mémoire d'habilitation de M. Hinaje [69], une utilisation du régime de court-circuit à des fins de caractérisation de la distribution des gaz.

### III.3.2 Mise en série de cellules

Dans cette partie, nous utilisons notre modèle de cellule de pile à combustible pour la simulation de stacks constitués de cellules identiques en série, mais alimentées en gaz de façon non uniforme. Précisons d'emblée que l'étude sera qualitative. Nous n'avons en effet pas intégré la modélisation de la distribution parallèle des gaz dans un stack, et nous nous limiterons ici à "simuler" un déséquilibre dans l'alimentation des cellules en ayant recours à des coefficients de stœchiométrie légèrement différents. Nous envisagerons ainsi le fonctionnement normal, en transitoire (échelon de courant) et flux de gaz adaptés, le couplage direct sur capacité, et le couplage direct sur supercapacité.

#### III.3.2.1 Fonctionnement normal

Nous simulons dans ce qui suit la réponse transitoire d'un stack 6 cellules à un échelon de courant 20 A / 45 A. Le stack est alimenté à flux de gaz adaptés, la dynamique des régulateurs de débit étant représentée par une fonction de transfert d'ordre 2, et de constante de temps 1 s. La figure ci-dessous donne la réponse de  $I_{ref}$  à un échelon de courant de cellule.

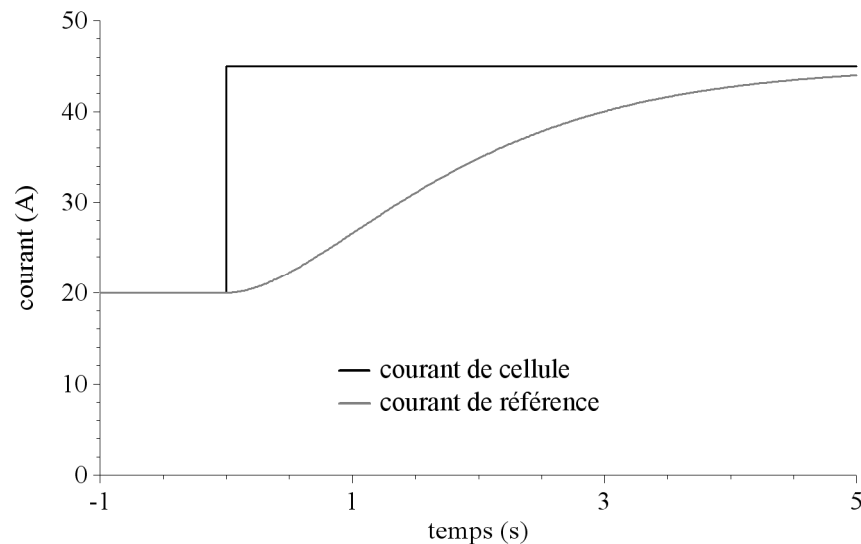


Figure 93 : Réponse simulée des régulateurs de flux de gaz à un échelon de consigne.

Le choix de l'ordre de la fonction de transfert et de la constante de temps est motivé par la réponse indicielle du régulateur d'air installé sur le banc monocellule du GREEN. A noter qu'en toute rigueur, il faudrait considérer en simulation une fonction de transfert pour chacun

des deux régulateurs de débit. Ce ne sera pas le cas et on imposera la même dynamique de variation des flux de gaz à l'anode et à la cathode. La distinction n'est pas en soit difficile à implanter, elle n'est juste pas programmée pour le moment.

En première simulation, on adopte les coefficients de stœchiométrie indiqués tableau 10. On suppose là que l'alimentation en hydrogène se fait côté borne négative (cellule 6), que celle en air se fait côté borne positive (cellule 1), et que les coefficients de stœchiométrie décroissent au fur et à mesure que l'on s'éloigne des bornes d'alimentation. Les figures 94 et 95 présentent dans ces conditions les réponses simulées en tension du stack et de chacune des six cellules.

Tableau 10 : *Coefficients de stœchiométrie*

Numéro de cellule	$\zeta_a$	$\zeta_c$
cellule 1	1,5	3
cellule 2	1,6	2,8
cellule 3	1,7	2,6
cellule 4	1,8	2,4
cellule 5	1,9	2,2
cellule 6	2	2

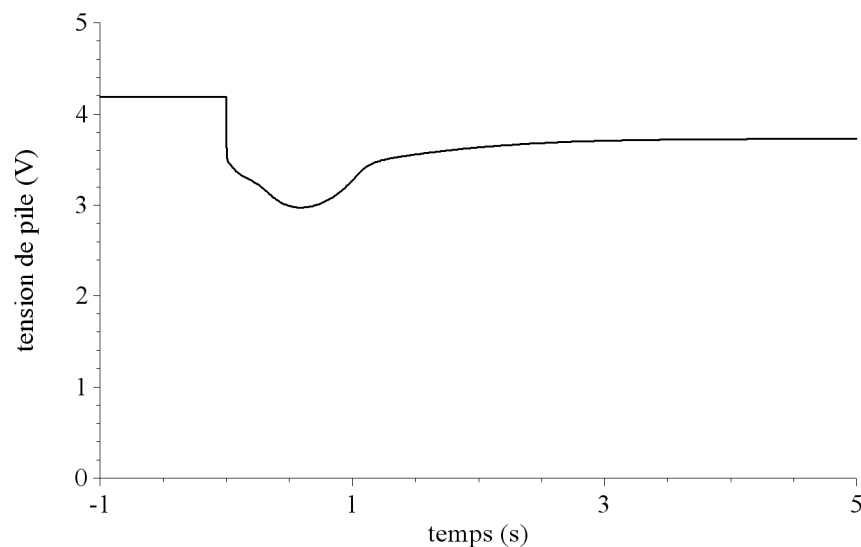


Figure 94 : Réponse en tension du stack à un échelon de courant 20 A / 45 A. Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 53,2 \%$ . Conditions d'alimentation en gaz : cf. figure 93 et tableau 10.

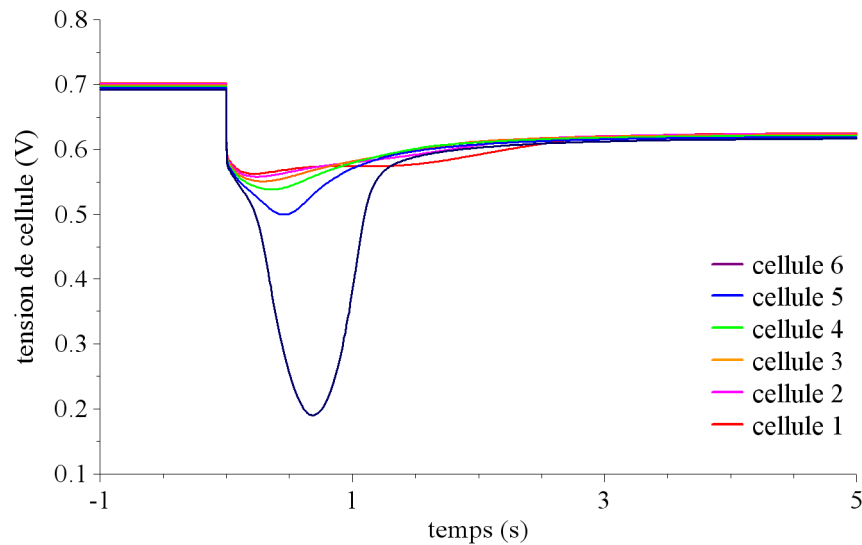


Figure 95 : Réponse en tension des cellules du stack à un échelon de courant 20 A / 45 A. Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 53,2 \%$ . Conditions d'alimentation en gaz : cf. figure 93 et tableau 10.

De toute évidence, les cellules 5 et 6 souffrent d'une sous-alimentation transitoire en air, ce que la valeur initiale du produit  $I_{ref} \times \zeta_c$ , inférieure pour ces deux cellules aux 45 A requis pour fournir de façon permanente le courant de pile, permettait d'envisager, à défaut de prévoir. Le phénomène n'est pas aisément détectable sur la tension totale. Et si l'on force le trait, un échelon de courant 20 A / 50 A conduit à une inversion de tension sur la cellule 6, mais pas sur le stack. A noter également une légère sous-alimentation transitoire en hydrogène, cellule 1.

En seconde simulation, on augmente d'une unité les coefficients de stœchiométrie en air, ce qui donne les chiffres du tableau 11. Dans ces conditions, le produit  $I_{ref} \times \zeta_c$  est, pour toutes les cellules et à tout instant, supérieur aux 45 A du courant de pile. Pas de sous-alimentation en air, donc, à prévoir, ce que confirme au demeurant les réponses simulées en tension de chacune des cellules du stack (cf. figure 96).

Tableau 11 : *Coefficients de stœchiométrie*

Numéro de cellule	$\zeta_a$	$\zeta_c$
cellule 1	1,5	4
cellule 2	1,6	3,8
cellule 3	1,7	3,6
cellule 4	1,8	3,4
cellule 5	1,9	3,2
cellule 6	2	3

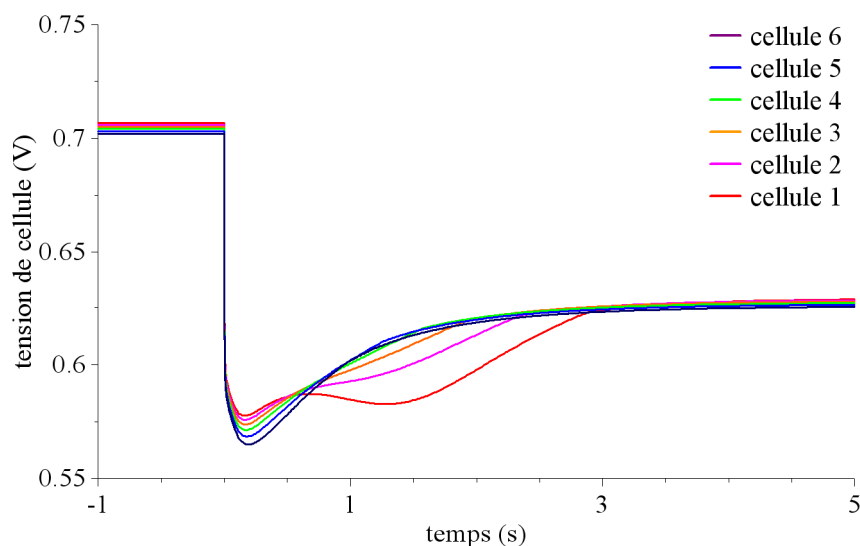


Figure 96 : Réponse en tension des cellules du stack à un échelon de courant 20 A / 45 A. Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 53,2 \%$ . Conditions d'alimentation en gaz : cf. figure 93 et tableau 11.

On ne voit plus que les légères sous-alimentations transitoires en hydrogène des cellules 1, 2 et 3. Lesquelles n'ont d'ailleurs pas nécessairement d'existence en pratique, le modèle ne tenant pas compte, dans la simulation effectuée, de l'hydrogène stocké dans les tuyaux d'amenée.

En troisième et dernière simulation, donc, la précédente, mais avec des modèles de cellule intégrant la capacité représentative de l'hydrogène stocké dans les tuyaux. Les résultats sur les tensions de cellule sont présentés figure 97, pour une valeur de capacité de stockage de 38 nF par cellule (valeur certainement trop élevée, ce qui n'enlève rien au propos). Ils montrent clairement une transition sans problème de sous-alimentation, et ce bien que le produit  $I_{ref} \times \zeta_a$

soit initialement inférieur, pour toutes les cellules, aux 45 A du courant de pile.

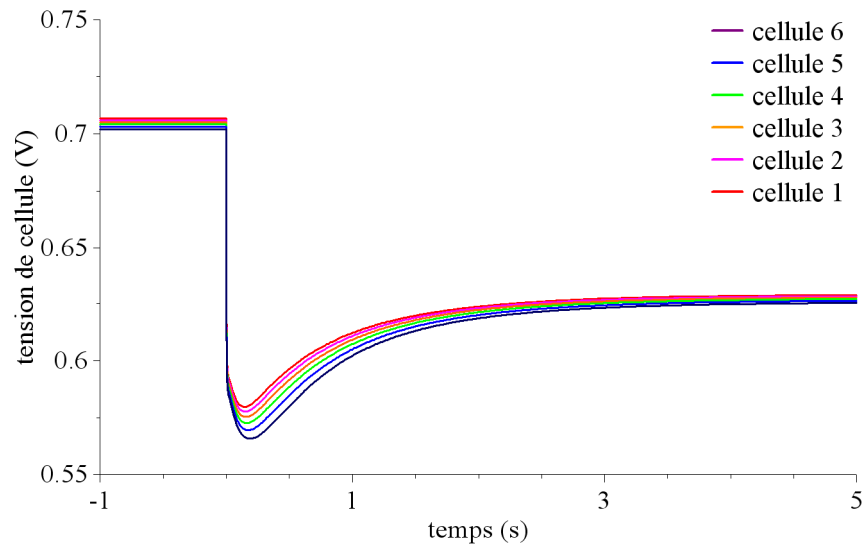


Figure 97 : Réponse en tension des cellules du stack à un échelon de courant 20 A / 45 A. Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 53,2 \%$ . Conditions d'alimentation en gaz : cf. figure 93 et tableau 11. Hydrogène stocké dans les tuyaux modélisé par une capacité de 38 nF.

### III.3.2.2 Couplage direct sur capacité initialement déchargée

Lors d'un couplage direct d'une cellule de pile à combustible sur condensateur initialement déchargé, nous avons vu en section II.3.1.1 que la pointe de courant de charge était essentiellement fournie par la capacité de couche double. Il n'est donc pas à prévoir, tout du moins en simulation, de problème lié à une répartition non uniforme des débits gazeux entre cellules, dans le couplage direct d'un stack sur condensateur initialement déchargé. Pour étayer ce propos, nous simulons ci-après le couplage d'un stack 3 cellules sur un circuit RLC série, avec pour R, L et C les valeurs de la section 3.2.1 :  $R = 21,5 \text{ m}\Omega$ ,  $L = 4,2 \text{ }\mu\text{H}$ ,  $C = 37 \text{ mF}$ . Le stack est alimenté à flux de gaz constants, fixés par un courant de référence de 40 A, et des coefficients de stœchiométrie précisés dans le tableau 12. Soient des courants limites en régime permanent de 20 A pour la cellule 1, de 30 A pour la cellule 2, et de 40 A pour la cellule 3.

Tableau 12 : *Coefficients de stœchiométrie*

Numéro de cellule	$\zeta_a$	$\zeta_c$
cellule 1	0,5	2
cellule 2	0,75	1,75
cellule 3	1	1,5

La figure 98 présente les formes d'ondes du courant de pile, de la tension de pile, et des tensions de cellules. Le courant de pile atteint plus de 70 A sans qu'aucune limitation ne soit pourtant observée. Une analyse quantitative de la chute de tension montre que celle-ci est essentiellement résistive (à 97,5 %). On observe d'ailleurs une chute de tension fonction décroissante du coefficient de stœchiométrie cathodique  $\zeta_c$ , signe d'une meilleure hydratation de la membrane, et non pas une chute de tension fonction décroissante du coefficient de stœchiométrie anodique  $\zeta_a$ .

Pour agrémenter l'idée que la couche double électrique de la pile fait office de tampon d'énergie lors des couplages directs sur condensateur déchargé, on effectue une seconde simulation dans les mêmes conditions d'alimentation en gaz que précédemment (stack alimenté à flux de gaz constants, fixés par un courant de référence de 40 A et les coefficients de stœchiométrie du tableau 12), mais en diminuant de deux ordres de grandeurs la capacité de couche double électrique des cellules (20 mF par électrode, au lieu de 2 F). Les résultats sont présentés figure 99. On peut y observer, par rapport au cas précédent, une augmentation substantielle des chutes de tension et, en corollaire, une baisse du courant de charge. L'analyse des résultats montre que cette tendance est directement liée à l'augmentation des courants faradiques, en particulier celui de cathode.

En conclusion sur le couplage direct d'une cellule de pile à combustible, ou plus généralement d'un stack, et d'un condensateur initialement déchargé, on doit pouvoir affirmer qu'il n'y a, a priori, pas de limitation due à la cinétique électrochimique, et par conséquent pas de problème (autre que le niveau de tension et la pointe de courant générée) lié à la mise en série de cellules susceptibles de fonctionner transitoirement en source de courant. La couche double électrique de la pile fournit l'essentiel de l'énergie de charge, et l'électrochimie n'est guère concernée dans les temps courts, voire pas du tout côté cathode. De là à affirmer que ce type de fonctionnement n'altère pas la pile, il y a un pas que nous nous garderons bien de franchir.

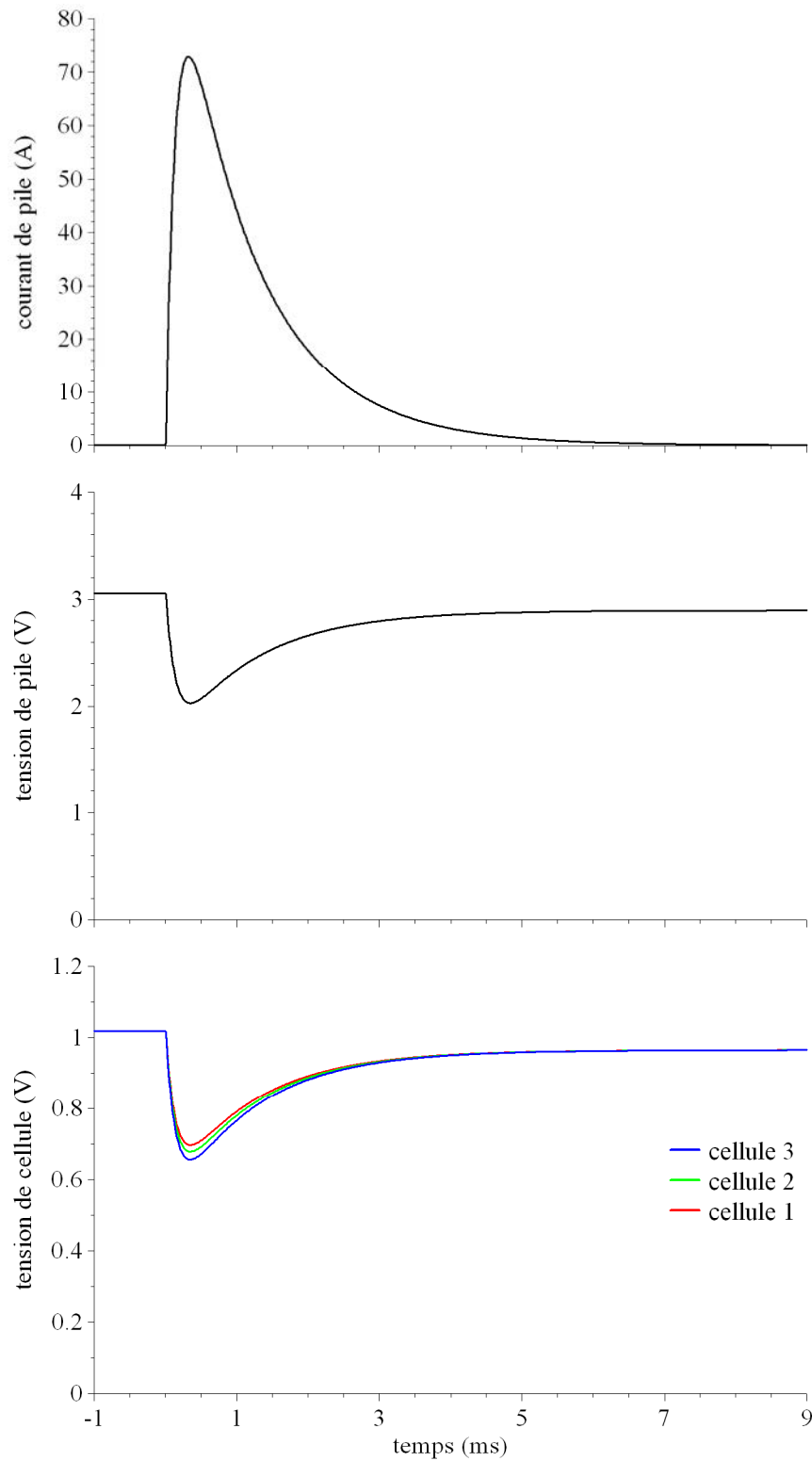


Figure 98 : Couplage d'un stack 3 cellules et d'un condensateur 40 mF initialement déchargé. Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 53,2 \%$ . Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40$  A, coefficients de stœchiométrie : cf. tableau 12. Circuit de couplage simulé :

$$R = 21,5 \text{ m}\Omega, L = 4,2 \text{ }\mu\text{H}, \text{ et } C = 37 \text{ mF}.$$



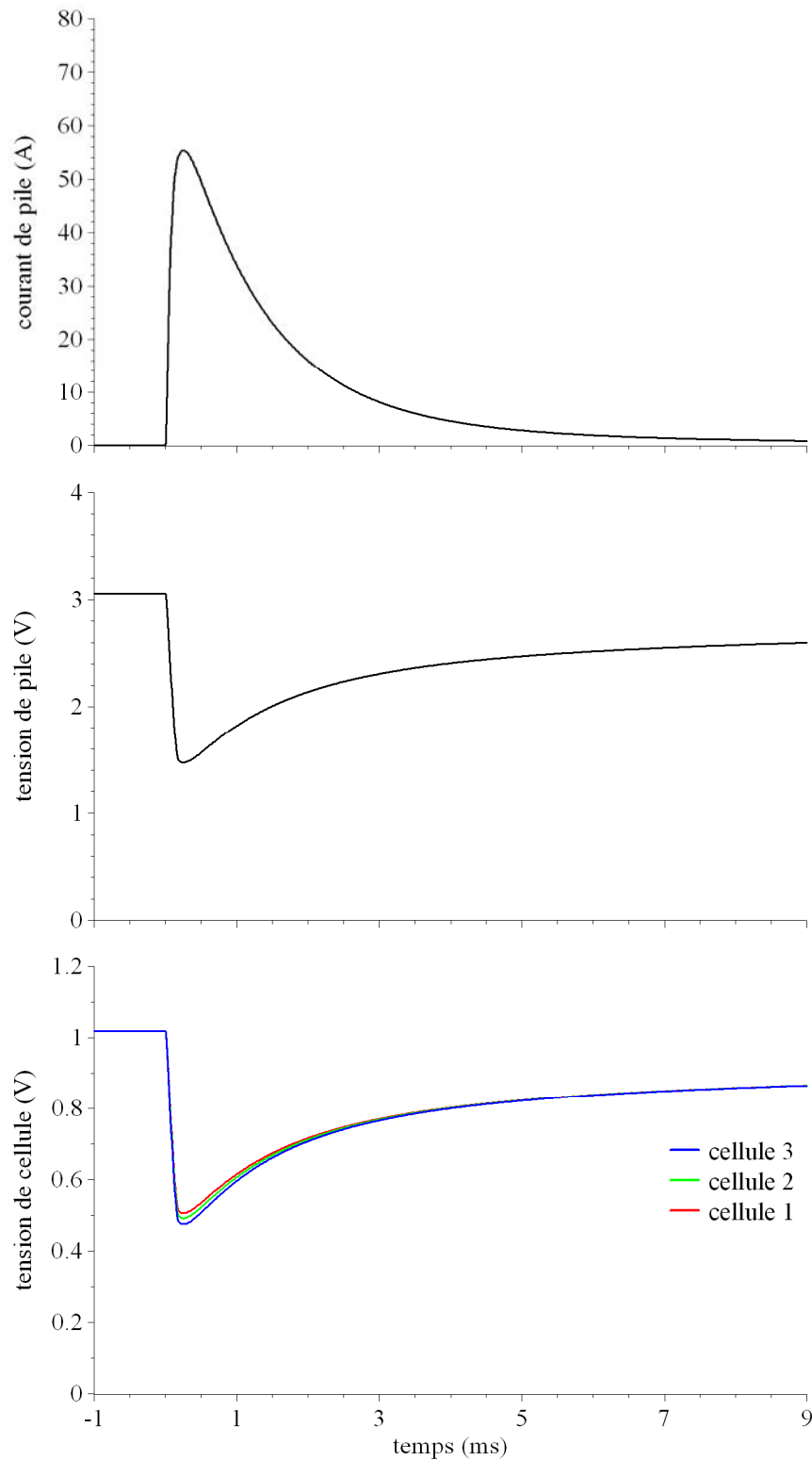


Figure 99 : Couplage d'un stack 3 cellules et d'un condensateur 40 mF initialement déchargé. Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 53,2 \%$ . Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40 \text{ A}$ , coefficients de stœchiométrie : cf. tableau 12. Circuit de couplage simulé :  $R = 21,5 \text{ m}\Omega$ ,  $L = 4,2 \text{ }\mu\text{H}$ , et  $C = 37 \text{ mF}$ . Capacité de couche double des cellules : 20 mF par électrode.

### ***III.3.2.3 Couplage direct sur supercapacité initialement déchargée***

La problématique est sensiblement la même que pour le couplage direct sur condensateur déchargé, et les conclusions sont rigoureusement inverses. On ne peut de fait compter, les ordres de grandeur sont incompatibles, sur l'énergie stockée dans la couche double électrique d'un stack pour charger un supercondensateur. On peut donc être confronté ici à une limitation due à la cinétique électrochimique, et par conséquent à des problèmes d'inversion de cellule, lié à la mise en série de cellules susceptibles de fonctionner en source de courant.

Lors du couplage direct d'un stack et d'un supercondensateur, le stack étant "modérément" alimenté en hydrogène (contrôle du courant par le flux d'hydrogène), on va retrouver les trois phases décrites en section III.2.1.1 :

1. consommation de l'hydrogène stocké dans les couches de diffusion et les tuyaux d'amenée,
2. fonctionnement en limite de diffusion côté anode,
3. fin de charge.

La tension du stack est imposée par celle du supercondensateur et par la chute de tension aux bornes de la résistance de couplage, à une valeur voisine de 0 en début de charge. La seconde phase, celle de fonctionnement en limite de diffusion, ne va concerner que la cellule la plus faiblement alimentée en hydrogène. Elle imposera le courant de charge, et le reste du circuit lui imposera sa tension. Les autres cellules, plus alimentées en hydrogène, auront toutes une tension positive, pouvant même être supérieure à celle du stack. Il y a donc une possibilité sérieuse d'inversion de tension sur la cellule qui fonctionne en source de courant et impose le courant de charge. Et bien évidemment, le risque s'accroît avec le nombre de cellules en série.

Pour illustration, nous donnons ci-après les résultats de la simulation d'un couplage direct d'un stack 2 cellules sur un supercondensateur de 8050 F. La résistance du circuit de couplage est de 21,5 m $\Omega$ . Le stack est alimenté à flux de gaz constants, fixés par un courant de référence de 10 A, une stœchiométrie cathodique de 8, et une stœchiométrie anodique de 1 pour la cellule 1 (courbe rouge), de 0,985 pour la cellule 2 (courbe bleue). Les courbes de la figure 100 présentent les formes d'ondes du courant de pile, des tensions de pile, de supercondensateur, et de cellules. On peut observer, outre les trois phases mentionnées dont celle en source de courant à 9,85 A, une inversion de tension sur la cellule 2 en début de charge, lorsque la tension du stack est faible.

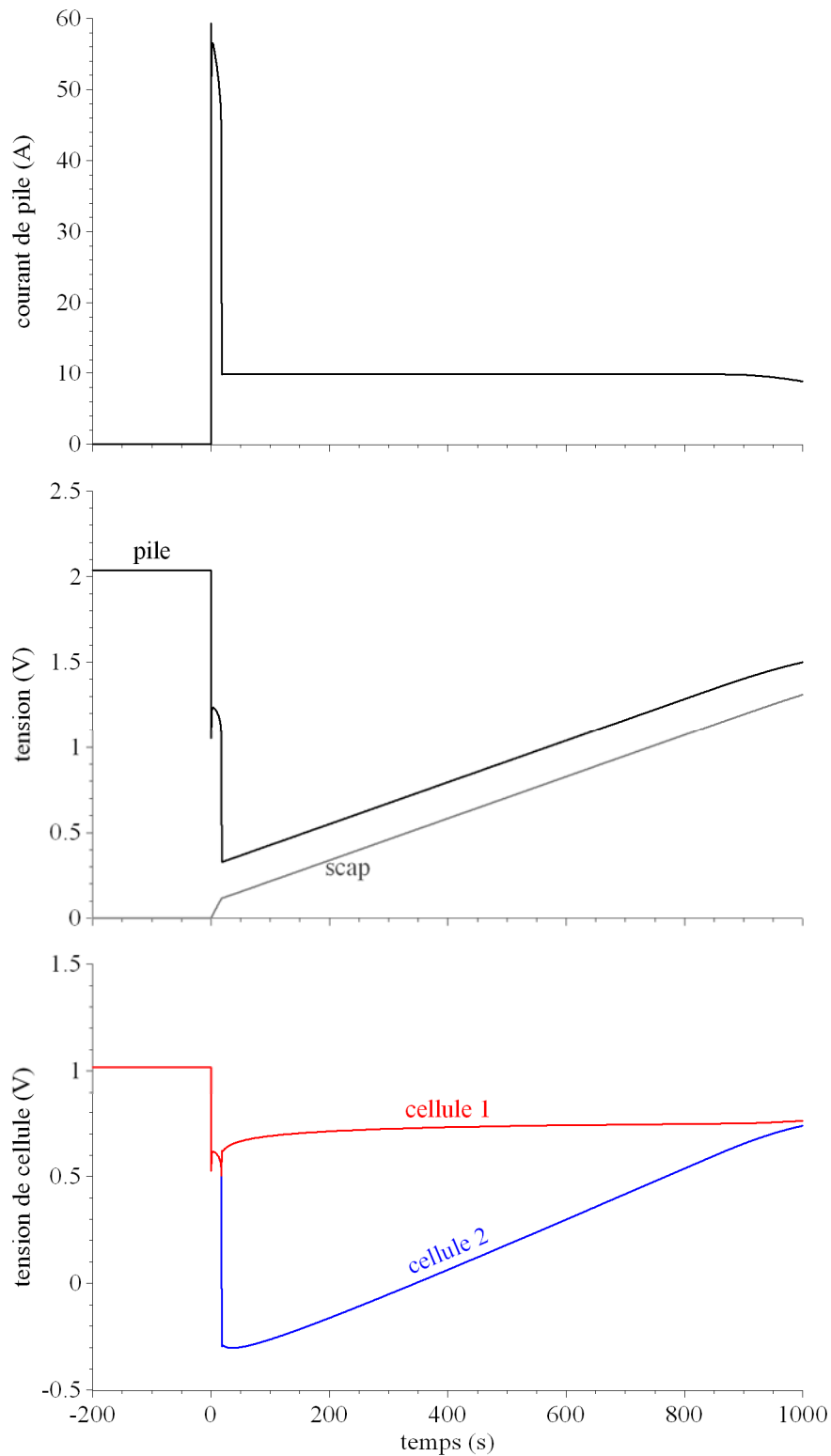


Figure 100 : Couplage d'un stack 2 cellules et d'un supercondensateur 8050 F initialement déchargé. Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 53,2 \%$ . Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 10$  A,  $\zeta_{a1} = 1$ ,  $\zeta_{a2} = 0,985$ ,  $\zeta_c = 8$ . Résistance du circuit de couplage :  $R = 21,5$  m $\Omega$ .

### Chapitre 3 : Exploitation du modèle

Une solution à ce problème d'inversion transitoire de tension consiste à augmenter l'écart entre tension de stack et tension supercapacitive, en augmentant le courant limite de diffusion. C'est l'objet de la simulation qui suit (cf. figure 101), effectuée dans les mêmes conditions que la précédente, mais avec un courant de référence de 25 A. Cette solution supprime effectivement, dans notre cas, l'inversion de tension sur la cellule 2, mais elle peut conduire, dans le cas général, à des courants élevés, notamment si le stack comprend beaucoup de cellules en série.

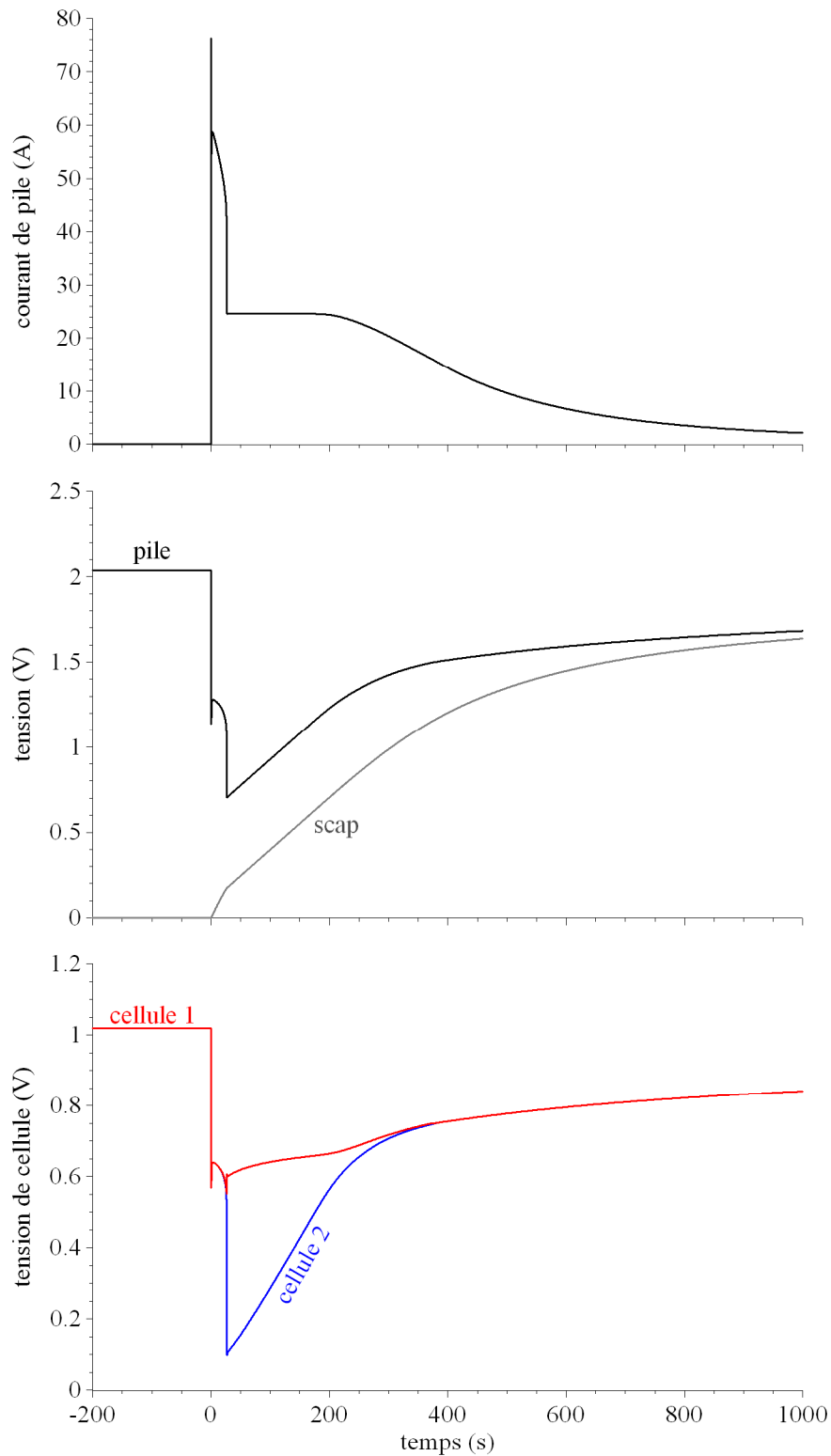


Figure 101 : Couplage d'un stack 2 cellules et d'un supercondensateur 8050 F initialement déchargé. Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 53,2 \%$ . Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 25 \text{ A}$ ,  $\zeta_{a1} = 1$ ,  $\zeta_{a2} = 0,985$ ,  $\zeta_c = 8$ . Résistance du circuit de couplage :  $R = 21,5 \text{ m}\Omega$ .

### III.3.3 Simulation "systèmes"

Dans cette section, nous utilisons notre modèle de cellule de pile à combustible pour simuler une association pile - convertisseur. La pile est supposée être composée de 16 cellules identiques et identiquement alimentées en gaz, de sorte que l'on se limitera à un unique modèle de cellule dont on multipliera par 16 la tension de sortie. L'alimentation en gaz se fait soit à flux de gaz constants, fixés par un courant de référence de 40 A, soit à flux de gaz adaptés. Dans ce second cas, on représente la dynamique des régulateurs de débit par une fonction de transfert d'ordre 2, de constante de temps 1 s. Dans les deux cas, on utilise une stoechiométrie double à l'anode, quadruple à la cathode.

Le convertisseur est un hacheur parallèle, schématisé figure 82. L'inductance d'entrée est de 200  $\mu\text{H}$ , et a une résistance série de 10  $\text{m}\Omega$ . Il est régulé en courant par un correcteur proportionnel-intégral associé, à une commande MLI dont la fréquence de découpage est de 10 kHz. La fréquence de coupure est réglée une décade en dessous, soit 1 kHz. Pour faire simple, on a choisi pour le bus continu de sortie une source de tension 50 V.

Nous présentons figure 102 les réponses du système à un échelon de courant 10 A / 30 A, en bleu lorsque la pile est alimentée à flux de gaz constants, et en rouge lorsqu'elle est alimentée à flux de gaz adaptés. Cette dernière est à rapprocher de celles de la figure 48, obtenues expérimentalement et en simulation dans les mêmes conditions, mais sans découpage. On voit apparaître, sur la courbe à flux de gaz adaptés et par comparaison avec son homologue à flux de gaz constants, une sous-alimentation transitoire en air.

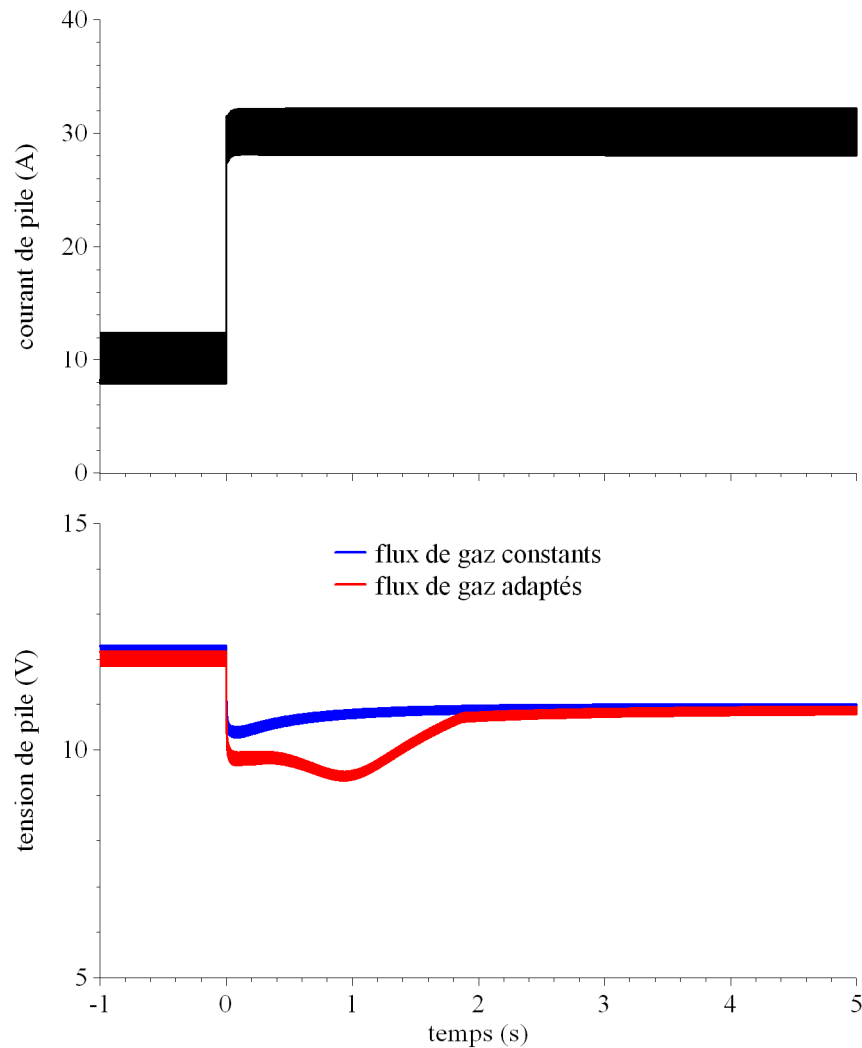


Figure 102 : Réponse simulée d'un stack 16 cellules à un échelon de courant 10 A / 30 A. Température de pile : 60 °C. Humidité relative :  $HR_c = 53,2 \%$ . Conditions d'alimentation en gaz :  $I_{ref} = 40$  A (bleu) ou flux adaptés (rouge),  $\zeta_a = 2$ ,  $\zeta_c = 4$ . Courant de pile régulé par un hacheur parallèle.

Le problème est désormais bien connu. Les auxiliaires de la pile à combustible, et en particulier le régulateur de flux d'air, ralentissent notablement la dynamique de réponse de ce dispositif de génération d'énergie électrique, et on ne peut dans ces conditions le soumettre à des variations trop brusques de puissance. Pour résoudre ce problème de limitation dynamique, on peut associer à la pile un organe de stockage (supercondensateurs, batterie) dont le rôle est de fournir les transitoires de puissance imposés par la charge, ce qui permet de ne soumettre la pile qu'à des régimes lentement variables. On peut en outre profiter de l'organe de stockage pour accroître la puissance de pointe de la source, et éventuellement récupérer les énergies de freinage.

Nous illustrons, figure 103, ce principe d'hybridation en comparant la réponse à un échelon de courant précédemment obtenue sur notre système pile - convertisseur (courbes rouges), à celle du même système à un transitoire lent de courant, typique d'une source hybride pile - supercondensateur (courbes vertes). Le transitoire en question est celui auquel a recouru P. Thounthong dans ses travaux sur la pile hybridée [52], à savoir la rampe de courant calibrée, pour une pile  $100 \text{ cm}^2$ , à  $5 \text{ A.s}^{-1}$ .

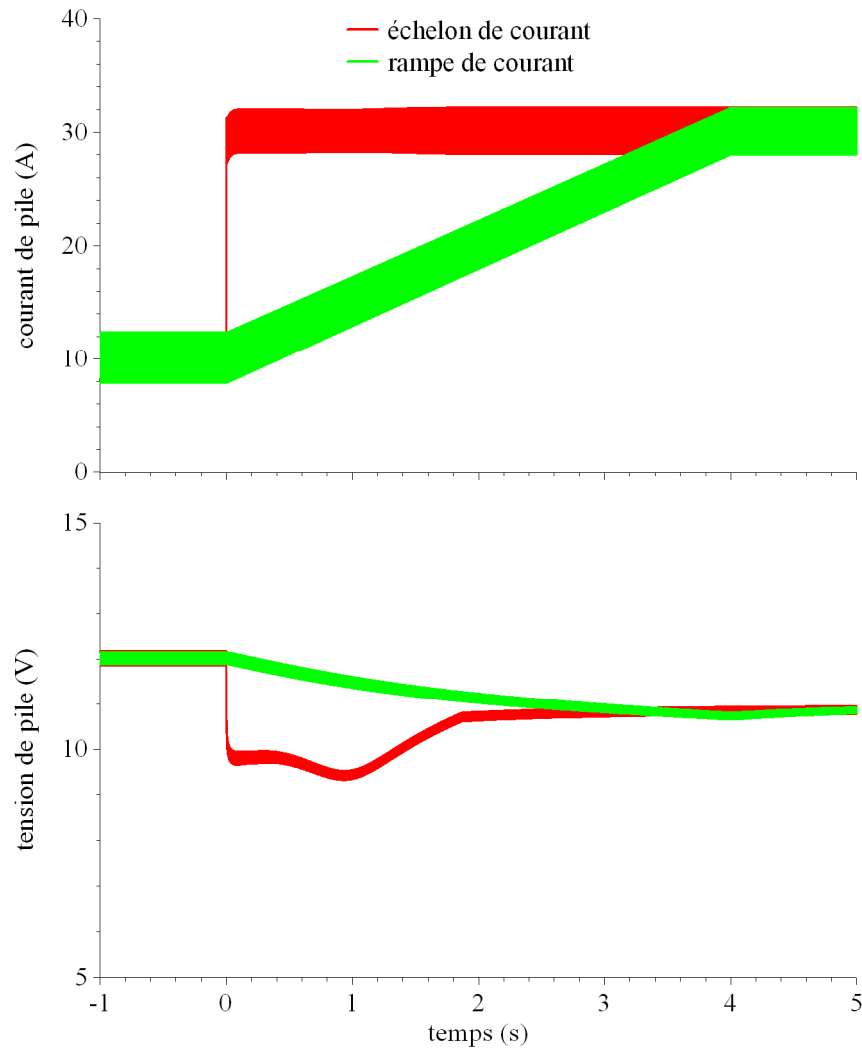


Figure 103 : Réponse simulée d'un stack 16 cellules à un transitoire de courant 10 A / 30 A.

En rouge : échelon de courant, en vert : rampe de courant. Température de pile :  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Humidité relative :  $\text{HR}_c = 53,2 \%$ . Conditions d'alimentation en gaz : flux adaptés,  $\zeta_a = 2$ ,

$\zeta_c = 4$ . Courant de pile régulé par un hacheur parallèle.

En conclusion sur l'utilisation de notre modèle de cellule de pile à combustible pour simuler une association pile - convertisseur, elle est objectivement possible et sans problème majeur.



Cependant, et toujours objectivement, le temps de calcul d'une simulation comme celle de la figure 103 (qui suppose la détermination préalable du régime permanent initial) est relativement long, de quelques heures. De fait, au pas de temps maximum conditionné par la fréquence de découpage, s'ajoute la lourdeur du modèle de cellule (dans sa version actuelle, le modèle est d'ordre 40).

### III.4 Conclusion

Nous avons montré, dans ce chapitre, comment notre modèle pouvait être utilisé à des fins d'étude paramétrique d'une part, et à des fins d'étude "systèmes" d'autre part. Nous nous sommes ainsi intéressés à l'influence, sur les performances de la pile, des conditions opératoires (température, stœchiométrie, humidité), ainsi que de certains paramètres physiques (porosité, coefficient de diffusion de l'eau, épaisseur de membrane). Les résultats, pour la plupart conformes à ceux obtenus par D.-A. Nguyen avec un modèle dynamique 2D de cellule implanté dans Comsol Multiphysics, restent à valider expérimentalement. L'étape suivante, prospective, consisterait à utiliser ce type d'approche de modélisation pour comme outil d'identification "en ligne" (mais pas en "temps réels"), pour l'aide au diagnostic.

Nous avons également montré l'adéquation de notre modèle local pour la simulation de régimes de fonctionnement autres que celui du courant imposé. Nous nous ainsi penchés, tests expérimentaux à l'appui, sur la simulation de régimes de fonctionnement monocellulaire intéressant par ailleurs le laboratoire, à savoir le couplage direct sur éléments capacitifs et le court-circuit, et pour lesquels nous avons pu mettre en avant le rôle de la capacité de couche double, et la fonctionnalité "source de courant" de la cellule. L'outil de simulation que nous avons développé devrait servir au laboratoire, pour pousser plus loin l'étude de ces régimes de fonctionnement.

Enfin, nous avons qualitativement appréhendé la mise en série de cellules et l'influence sur le fonctionnement du stack, notamment en régime "source de courant" (pour lequel la mise en série est clairement problématique), d'une inhomogénéité dans la répartition des gaz. Et nous avons conclu par une simulation "systèmes", l'association d'une pile et d'un convertisseur électronique de puissance régulé en courant, essentiellement pour démontrer sa faisabilité.

## Conclusion et perspectives

Un cœur de pile à combustible est un système multi-physique couplant des phénomènes de transport de matière et de charges dans les électrodes et l'électrolyte, et de cinétique électrochimique au niveau des sites réactionnels, aux interfaces électrolyte-électrode. Phénomènes auxquels s'ajoutent des problèmes de thermique et de distribution des gaz réactifs. De nombreux modèles permettent de décrire localement ces phénomènes, par le biais d'équations aux dérivées partielles faisant intervenir l'espace et le temps. Ces modèles, aussi précis soient-ils, ne sont en pratique guère utilisables dans une approche système, dès lors que l'on cherche à étudier un ensemble complexe dans lequel le cœur de pile n'est qu'un élément parmi d'autres. Il existe bien des modèles dynamiques semi-empiriques pour lesquels la cellule électrochimique est représentée par un circuit électrique équivalent dont certains paramètres sont déterminés expérimentalement, par des mesures spectroscopiques en particulier. L'inconvénient de cette approche vient de ce que les modèles obtenus, de type "petits signaux", ne sont en toute rigueur valables qu'autour d'un point de fonctionnement.

Les travaux présentés dans ce mémoire traitent du développement, de la validation expérimentale et de l'exploitation d'un modèle électrique de cellule de pile à combustible PEM. Ce modèle est de type circuit, pour une implantation directe dans les logiciels de simulation des systèmes électriques (Saber dans notre cas). Il n'en est pas moins local, et l'on a recours, pour décrire les phénomènes physiques dont la pile est le siège, à un traitement 1D des équations de transport par analogie électrique. Notre modèle est donc dynamique, "grands signaux", il rend compte de la cinétique électrochimique de Butler-Volmer à chaque électrode, des effets capacitifs liés à la couche double électrique se développant aux interfaces membrane-électrode, et bien qu'unidimensionnel, de l'influence des conditions d'alimentation en gaz (conditions sur-stœchiométriques, sous-alimentation transitoire en air) sur le comportement électrique et les performances de la cellule.

Après, chapitre 1, une revue des modèles de pile existants permettant de positionner notre travail (un modèle local pour la simulation "systèmes") dans le paysage international, nous avons dédié le chapitre 2 au modèle proprement dit :

- ✓ détail des équations locales (transport de matière et de charges, cinétique électrochimique, couche double électrique, conditions aux limites),
- ✓ représentation analogique permettant de traiter les phénomènes de transport de

matière dans un environnement de calcul dédié à la simulation des systèmes électriques,

- ✓ comparaison avec un modèle de transport similaire implanté dans un logiciel mettant en œuvre la méthode des éléments finis pour la résolution des équations aux dérivées partielles (Comsol Multiphysics dans notre cas),
- ✓ validation expérimentale en régime stationnaire (caractéristiques statiques sous différentes conditions d'alimentation en gaz, résistance de membrane), et en régime transitoire (réponse indicielle à flux de gaz constants ou adaptés, simulation de la sous-alimentation transitoire en air).

Nous avons obtenu, en régime permanent, une bonne correspondance entre expérience et simulation, avec toutefois mise en évidence d'une lacune dans la représentation de la distribution des gaz, et en conséquence dans la description des limites diffusionnelles. En régime transitoire, on retrouve en simulation les tendances de l'expérience.

Nous nous sommes attachés à montrer, au dernier chapitre, les potentialités de notre modèle en matière d'études paramétriques :

- ✓ température de pile,
- ✓ coefficients de stœchiométrie,
- ✓ humidité de l'air entrant,
- ✓ porosité des couches de diffusion,
- ✓ coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane,
- ✓ épaisseur de la membrane,

et en matière d'étude "systèmes", difficilement réalisables dans un environnement de calcul dédié à la résolution des équations aux dérivées partielles (comme Comsol Multiphysics) :

- ✓ couplage direct sur capacité,
- ✓ couplage direct sur supercapacité,
- ✓ fonctionnement en court-circuit,
- ✓ mise en série de cellule,
- ✓ association avec un convertisseur.

Les résultats des études paramétriques sont dans l'ensemble conformes à ceux obtenus par D.-A. Nguyen avec un modèle dynamique 2D de cellule implanté dans Comsol Multiphysics. La validation expérimentale reste cependant à faire. Côté simulation "systèmes", nous avons pu mettre en exergue la fonction tampon assurée par la capacité de couche double dans le couplage direct sur capacité, et la fonction "source de courant" dans le couplage direct sur supercapacité et le fonctionnement en court-circuit. La mise en série de cellules a été

appréhendée qualitativement (à défaut d'un modèle décrivant la distribution parallèle des gaz dans un stack), pour montrer que l'on pouvait, dans différentes configurations de fonctionnement du stack, simuler les effets d'une inhomogénéité dans la répartition des gaz. De même, nous avons montré la faisabilité d'une simulation de pile dans son environnement électronique de puissance, la pile étant représentée par un modèle local.

Côté perspectives à ces travaux de thèse, il s'agit en premier lieu de poursuivre la démarche de modélisation par un travail de caractérisation permettant de paramétrer correctement le modèle. Celui-ci repose en effet sur une paramétrisation issue de la littérature, et on a pu observer, notamment dans les transitoires, des différences assez nettes entre expérience et simulation. En particulier, on gagnerait en précision à caractériser le transport d'eau dans la membrane, de façon à adapter au cas réel les lois paramétriques associées (coefficient de diffusion, conductivité ionique).

En second lieu, le modèle lui-même peut être amélioré. Tout d'abord par une description (autre qu'une correction apportée sur les coefficients de stœchiométrie) de la distribution des gaz dans la cellule, de façon à quantifier la part des gaz circulant directement de l'entrée vers la sortie sans entrer dans les couches de diffusion, et donc à décrire correctement les conditions d'alimentation et les limites diffusionnelles. Le problème se pose également pour la distribution des gaz au sein d'un stack, la calculer permettrait d'appréhender quantitativement la mise en série de cellules.

Enfin, d'autres perspectives concernent l'utilisation de ce type d'approche de modélisation. Tout d'abord pour l'étude approfondie de régimes de fonctionnement spécifiques (tels que le couplage supercapacitif direct et le court-circuit), en association avec un modèle plus fin, 2D ou 3D, permettant d'accéder aux répartitions surfaciques (courants, pressions partielles, teneur en eau). Notre modèle peut à ce niveau apporter, outre la démonstration de la faisabilité du régime envisagé, une connaissance des formes d'ondes à appliquer en entrée du modèle fin. Ensuite, nous pensons que ce modèle, développé dans un environnement de calcul dédié à l'analyse des systèmes électriques, peut être utilisé comme outil d'identification "en ligne", pour l'aide au diagnostic. Compte tenu de l'ordre élevé du modèle, l'opération n'est évidemment pas envisageable en "temps réels", et il n'est donc pas question de détection rapide de défauts. En revanche, on doit pouvoir l'utiliser pour des défauts à évolution lente, et plus généralement pour le suivi de l'état de santé de la pile. L'avantage ici, par rapport aux modèles globaux communément utilisés pour ce type de calcul, est dans une connaissance accrue des phénomènes du cœur de pile.



## IV Références

---

- [1] M. Becherif, D. Hissel, « MPPT of a PEMFC based on air supply control of the motocompressor group », *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 35, Issue 22, November 2010, 12521–12530.
- [2] Zhong Zhi-dan, Huo Hai-bo, Zhu Xin-jian, Cao Guang-yi, Ren Yuan, « Adaptive maximum power point tracking control of fuel cell power plants », *Journal of Power Sources* 176 (2008) 259–269.
- [3] Linda Barelli, Gianni Bidini, Andrea Ottaviano, “Optimization of a PEMFC/battery pack power system for a bus application”, *Applied Energy*, available on line November 2011.
- [4] Jenn-Jiang Hwang, Yu-Jie Chen, Jenn-Kun Kuo, “The study on the power management system in a fuel cell hybrid vehicle”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 37, 2012, 4476–4489.
- [5] P. Vijay et al, « A bond graph model-based evaluation of a control scheme to improve the dynamic performance of a solid oxide fuel cell », *Mechatronics* (2009).
- [6] Rémi Saisset, Guillaume Fontes, Christophe Turpin, Stéphan Astier « Bond Graph model of a PEM fuel cell », *Journal of Power Sources*, Volume 156, Issue 1, 19 May 2006, 100–107.
- [7] César Peraza, Jose Gregorio Diaz, , Francisco J. Arteaga-Bravo, Carlos Villanueva, Francisco Gonzalez-Longatt, “Modeling and Simulation of PEM Fuel Cell with Bond Graph and 20sim”, 2008 American Control Conference Westin Seattle Hotel, Seattle, Washington, USA June 11-13, 2008.
- [8] Y.H. Hung, P.H. Lin, C.H. Wu, C.W. Hong, “Real-time dynamic modeling of hydrogen PEMFCs”, *Journal of the Franklin Institute*, Volume 345, Issue 2, March 2008, 182–203.
- [9] Xavier Roboam, Stéphan Astier, “Les Bond Graphs Causaux pour les systèmes à énergie renouvelable”, <http://www.dee.hcmut.edu.vn/thongtin/lithuyet-bondgraph.pdf>.
- [11] D. Chrenko, S. Lecoq, E. Herail, D. Hissel, M.C. Péra, “Static and dynamic modeling of a diesel fed fuel cell power supply”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 35, Issue 3, February 2010, Pages 1377–1389.
- [12] Alain Bouscayrol, “Formalismes de représentation et de commande appliqués aux systèmes électromécaniques multimachines multiconvertisseurs”, *Habilitation à diriger des recherches soutenue le 22 décembre 2003 à l’université des sciences et technologies de Lille*.

- [13] Charly Gay, Daniel Hissel, François Lanzetta, Michel Feidt, Marie-Cécile Péra, “Représentation Energétique Macroscopique d’une pile à combustible SOFC pour de la cogeneration”, Acte congrès français de thermique 2010, Energie et transport durable, Le Touquet 25-28 mai 2010.
- [14] K.S. Agbli, M.C. Péra, D. Hissel, O. Rallièresb, C. Turpin, I. Doumbia, “Multiphysics simulation of a PEM electrolyser: Energetic Macroscopic Representation approach”, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 36, Issue 2, January 2011, 1382–1398.
- [15] J. P. Hautier, J. Faucher, “Le graphe informationnel causal”, Bulletin de l'Union des Physiciens, vol. 90, pp. 167-189, juin 1996.
- [16] J. Faucher, M. Granpierre, “Quelques aspects de l'étude de la commande des machines électriques et des convertisseurs statiques à partir des schémas informationnel”, journées EEA, Toulouse, mars 1991
- [17] B. Francois, D. Hissel, M.T. Iqbal, « Dynamic Modelling of a Fuel Cell and Wind Turbine DC-Linked Power System », Electrimacs Conference 2005, Hammamet, Tunisia, April 17-20.
- [19] Geneviève Dauphin-Tanguy. « Les Bond Graphs ». ISBN 2-7462-0158-5. Hermes Science Publications, 2000.
- [18] W. Lhomme, “Gestion d’énergie de véhicules électriques hybrides basée sur la représentation énergétique macroscopique,” Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille (USTL), France, Nov. 2007.
- [20] Daniela Chrenko , « Modélisation par Représentation Energétique Macroscopique et Commande d’une Système Pile `a Combustible basse Température alimenté en Hydrocarbure », 11 décembre 2008.
- [21] S. Yuvarajan and D. Yu, “Characteristics and modeling of PEM fuel cells,” in Proc. Int. Symp. Circuits Syst., 2004, vol. 5, pp. V880–V883.
- [22] D. Yu and S. Yuvarajan, “A novel circuit model for PEM fuel cells,” in Proc. 19th Annu. IEEE Appl. Power Electron. Conf. Expo., 2004, vol. 1, pp. 362–366.
- [23] C. S. Wang, M. H. Nehrir, and S. R. Shaw, “Dynamic models and model validation for PEM fuel cells using electrical circuits,” IEEE Trans. Energy Convers., vol. 20, no. 2, pp. 442–451, Jun. 2005.
- [24] R. S. Gemmen, “Analysis for the effect of inverter ripple current on fuel cell operating condition,” J. Fluids Eng., vol. 125, pp. 576–585, May 2003.
- [25] R. Seyezhai, B.L. Mathur, “Modeling and control of a PEM fuel cell based hybrid multilevel inverter”, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 36, Issue 22, Pages

15029-15043, November 2011.

- [26] Shannon C. Page, Adnan H. Anbuky, Susan P. Krumdieck, and Jack Brouwer, "Test Method and Equivalent Circuit Modeling of a PEM Fuel Cell in a Passive State", IEEE trans. on energy conv., vol. 22, Issue. 3, pp. 764-773, september 2007.
- [27] U. Reggiani, L. Sandrolini, G.L. Giuliattini Burbui, "Modelling a PEM fuel cell stack with a nonlinear equivalent circuit", Journal of Power Sources, Volume 165, Issue 1, 25 February 2007, Pages 224–231.
- [28] J.-J. Hwang, Y.-J. Chen, J.-K. Kuo, "The study on the power management system in a fuel cell hybrid vehicle Original Research Article", International Journal of Hydrogen Energy, Volume 37, Issue 5, March 2012, Pages 4476-4489.
- [29] G. Fontès, « Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques », soutenue le 16 septembre 2005 à l'INPT.
- [30] R. Seyezhai, B.L. Mathur, "Modeling and control of a PEM fuel cell based hybrid multilevel inverter", International Journal of Hydrogen Energy, Volume 36, Issue 22, November 2011, Pages 15029-15043.
- [31] A. Rowe, X. Li, Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cells, Journal of Power Sources, Volume 102, Issues 1–2, 1 December 2001, Pages 82-96.
- [32] M. Hu, X. Zhu, M. Wang, A. Gu, Three dimensional, two phase flow mathematical model for PEM fuel cell: Part II. Analysis and discussion of the internal transport mechanisms. Energy Conversion and Management, Volume 45, 2004, Pages 1861-1882.
- [33] H.-C. Chiu, J.-H. Jang, W.-M. Yan, H.-Y. Li, C.-C. Liao, A three-dimensional modeling of transport phenomena of proton exchange membrane fuel cells with various flow fields, Applied Energy, Volume 96, August 2012, Pages 359-370.
- [34] Hsiao-Kuo Hsuen, Ken-Ming Yin, Performance equations of proton exchange membrane fuel cells with feeds of varying degrees of humidification, Electrochimica Acta, Volume 62, 15 February 2012, Pages 447-460.
- [35] B. Tavakoli, R. Roshandel, The effect of fuel cell operational conditions on the water content distribution in the polymer electrolyte membrane, Renewable Energy, Volume 36, Issue 12, December 2011, Pages 3319-3331.
- [36] M. M. Nasef, A. A. Aly, Water and charge transport models in proton exchange membranes: An overview, Desalination, Volume 287, 15 February 2012, Pages 238-246.
- [37] Springer TE, Zawodzinski TA, Gottesfeld S. Polymer electrolyte fuel cell model. J Electrochem Soc 1991; Volume 138, Pages 2334–42.
- [38] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, New York: Wiley, 2003.



- [39] M. Najjari, F. Khemili, S. B. Nasrallah, The effects of the cathode flooding on the transient responses of a PEM fuel cell *Renewable Energy*, Volume 33, Issue 8, August 2008, Pages 1824-1831.
- [40] A. Jamekhorshid, G. Karimi, I. Noshadi, Current distribution and cathode flooding prediction in a PEM fuel cell, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Volume 42, July 2011, Pages 622-631.
- [41] Y.-S. Chen, H. Peng, Predicting current density distribution of proton exchange membrane fuel cells with different flow field designs, *Journal of Power Sources*, Volume 196, February 2011, Pages 1992-2004.
- [42] J.M. Sierra, J. Moreira, P.J. Sebastian, Numerical analysis of the effect of different gas feeding modes in a proton exchange membrane fuel cell with serpentine flow-field, *Journal of Power Sources*, Volume 196, Issue 11, 1 June 2011, Pages 5070-5076
- [43] Y. M. Ferng, A. Su, A three-dimensional full-cell CFD model used to investigate the effects of different flow channel designs on PEMFC performance, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 32, December 2007, Pages 4466-4476.
- [44] C.Wang, M. H. Nehrir, S. R. Shaw, Dynamic Models and Model Validation for PEM Fuel Cells Using Electrical Circuits, *IEEE Transactions on Energy Conversion*, Volume 20, June 2005.
- [45] D.S. Falcão, P.J. Gomes, V.B. Oliveira, C. Pinho, A.M.F.R. Pinto, 1D and 3D numerical simulations in PEM fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 36, Issue 19, September 2011, Pages 12486-12498.
- [46] P. Thounthong, "Conception d'une source hybride utilisant une pile à combustible et des super-condensateurs", thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, décembre 2005.
- [47] W. Friede, "Modélisation et caractérisation d'une pile à combustible du type PEM", thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, août 2003.
- [48] C. F. Curtiss, R. B. Bird, "Multicomponent diffusion", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 38, no. 7, pp. 2515-2522, June 1999.
- [49] N. R. Amundson, T.-W. Pan, V. I. Paulsen, "Diffusing with Stefan and Maxwell", *AIChE Journal*, vol. 49, no. 4, pp. 813-830, April 2004.
- [50] W. Friede, S. Raël, B. Davat, "Mathematical model and characterization of the transient behavior of a PEM fuel cell", *IEEE Transactions on Power Electronics*, vol. 19, no. 5, pp. 1234-1241, September 2004.
- [51] M. Hinaje, D. A. Nguyen, S. Raël, B. Davat, "Modeling of the proton exchange

membrane fuel cell in steady state", *IEEE-PESC 2008*, pp. 3550-3556, Rhodes, June 2008.

[52] P. Thounthong, S. Raël, B. Davat, "Control strategy of fuel cell and supercapacitors association for a distributed generation system", *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 54, no. 6, pp. 3225-3233, December 2007.

[53] C.-Y. Hsu, F.-B. Weng, A. Su, C.-Y. Wang, I. S. Hussaini, T.-L. Feng, "Transient phenomenon of step switching for current or voltage in PEMFC", *Renewable Energy*, vol. 34, no. 8, pp. 1979-1985, August 2009.

[54] M. Wöhr, "Instationäres, thermodynamisches Verhalten der Polymermembrane-Brennstoffzelle", *Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, Nr. 630*. VDI-Verlag, Düsseldorf, 2000. ISBN: 3-18-363003-6.

[55] M. F. Serican, S. Yesilyurt, "Transient analysis of proton electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) at start-up and failure", *Fuel Cells*, vol. 7, no. , pp. 118-127, November 2006.

[56] R. B. Bird, W. E. Stewaert, E. N. Lightfoot, "Transport phenomena", Edition Wiley, Second Edition, New York, 2002.

[57] C. W. Monroe, J. Newman, "Onsager reciprocal relations for Maxwell-Stefan diffusion", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 45, no. 15, pp. 5361-5367, July 2006.

[58] T. V. Nguyen, R. E. White, "A water and thermal management model for proton exchange membrane fuel cells", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 140, no. 8, pp. 2178-2186, August 1993.

[59] P. Berg, K. Promislow, J. St. Pierre, J. Stumper, B. Wetton, "Water management in PEM fuel cells", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 151, no. 3, pp. A341-A353, January 2004.

[60] X. Ye, C.-Y. Wang, "Measurement of water transport properties through membrane-electrode assemblies", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 154, no. 7, pp. B676-B682, May 2007.

[61] W. Neubrand, "Modellbildung und Simulation von Elektromembranverfahren", Logos, Berlin, 1999. ISBN: 3-89722-216-7.

[62] J. T. Hinatsu, M. Mizuhata and H. Takenaka, "Water uptake of perfluorosulfonic acid membranes from liquid water and water vapour", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 141 no. 6, pp. 1493-1498, June 1994.

[63] D. A. Nguyen, "Modélisation dynamique du coeur de pile à combustible de type PEM", thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, juillet 2010.

[64] Y. Wang, C.-Y. Wang, "Dynamics of polymer electrolyte fuel cells undergoing load

changes", *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 19, pp. 3924-3933, May 2006.

[65] N. Mahinpey, A. Jagannathan, R. Idem, "The effects of mass transfer parameters on the modelling of a PEM fuel cell", *EIC Climate Change Technology Conference*, Ottawa, May 2006.

[66] J. Ramousse, J. Deseure, O. Lottin, S. Didierjean, D. Maillet, "Modeling of heat, mass and charge transfer in a PEMFC single cell", *Journal of Power Sources*, vol. 145, no. 2, pp. 416-427, August 2005.

[67] F. Liu, G. Lu, C.-Y. Wang, "Water transport coefficient distribution through the membrane in polymer electrolyte fuel cell", *Journal of Membrane Science*, vol. 287, no. 1, pp. 126-131, January 2007.

[68] S. Shimpalee, M. Ohashi, J. W. Van Zee, C. Ziegler, C. Stoeckmann, C. Sadeler, C. Hebling, "Experimental and numerical studies of portable PEMFC stack", *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 10, pp. 2899-2911, April 2009.

[69] M. Hinaje, "Modélisation et caractérisation en génie électrique : de l'électromagnétisme à l'électrochimie", Habilitation à Diriger des Recherches de l'Université de Lorraine, Nancy, juin 2012.

[70] M. Hinaje, P. Noiying, P. Thounthong, S. Raël, B. Davat, "A proton exchange membrane fuel cell running as a regulated current source", *IEEE-VPPC 2011*, Chicago, September 2011.

[71] M. Hinaje, S. Raël, J.-P. Caron, B. Davat, "An innovating application of PEM fuel cell: current source controlled by hydrogen supply", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, n° 17, pp. 12481-12488, September 2012.

[72] M. Garcia-Arregui, C. Turpin, S. Astier, "Direct connection between a fuel cell and ultracapacitors", *International Conference on Clean Electrical Power*, Capri, May 2007.

## Figures et tableaux

Figure 1 : Courbe typique de polarisation et de puissance d'une pile à combustible.....	8
Figure 2 : Schéma bloc du control d'une pile environnée pour un suivi de maximum de puissance. [2].....	10
Figure 3 : Véhicule électrique à pile à combustible [4] .....	11
Figure 4 : symbolique des échanges d'énergie.....	12
Figure 5 : Modèle bond graph d'une pile à combustible [12].....	14
Figure 6 : Représentation macroscopique énergétique d'une couche de réaction côté cathode [11]. .....	15
Figure 7 : Modélisation thermique d'un stack pile à combustible de type PEM par REM [14].....	15
Figure 8 : Processeur élémentaire du GIC.....	16
Figure 9 : Exemples de relations causales et rigide.....	16
Figure 10 : Circuit équivalent d'une pile à combustible [17]. .....	17
Figure 11 : GiC d'une cellule de pile à combustible de type PEM [17]. .....	18
Figure 12 : Modèle dynamique circuit électrique équivalent d'une pile à combustible de type PEM [25].....	20
Figure 13 : Modèle circuit électrique équivalent plus ou moins fin. [26].....	20
Figure 14 : Influence de l'humidité relative à la cathode sur (a) la saturation en eau liquide (b) la densité locale de courant et (c) la valeur moyenne de la densité de courant (Humidité relative à l'anode = 100%, stœchiométries des gaz à l'anode et à la cathode = (1.2, 1.75), $T=353K$ , et $P_c=1 atm$ ) [40]. .....	25
Figure 15 : Canaux utilisés pour l'étude comparative (a) serpentin (b) distribution parallèle [43]. .....	26
Figure 16 : Comparaison de la tension et de la puissance obtenues par simulation et expérimentalement pour les canaux de distribution en serpentin (figure de gauche) et en parallèle (figure de droite).....	26
Figure 17 : Concentration en oxygène sur la plaque bipolaire cathodique (a) canaux en serpentin, (b) en parallèle (tension de pile = 0.6V sous pression atmosphérique et 100% d'humidité relative). .....	27
Figure 18 : Répartition de la densité de courant sur la plaque collectrice (a) canaux en serpentin (b) en parallèle tension de pile = 0.2V sous pression atmosphérique et 100% d'humidité relative). .....	27
Figure 19 : Diagramme de construction d'un modèle électrique de pile à combustible sous le logiciel PSPICE [44]. .....	29
Figure 20 : Circuit électrique équivalent pour déterminer la tension à vide de la pile [44]. .....	30
Figure 21 : Circuit électrique équivalent correspondant aux chutes d'activation [44]. .....	30
Figure 22 : Circuit électrique équivalent correspondant aux chutes ohmiques [44]. .....	30
Figure 23 : Circuit électrique équivalent correspondant aux chutes de concentration [44]. .....	31
Figure 24 : Réponse en tension d'une pile à combustible à un échelon de courant, avec flux de gaz adaptés au niveau de courant de pile [46].....	34
Figure 25 : Principe d'une cellule de pile à combustible PEM [47]. .....	38
Figure 26 : Equations et conditions aux limites associées au modèle 1D de pile. ....	51
Figure 27 : Schéma équivalent du transport du mélange gazeux dans un élément de couche de diffusion anodique. ....	53
Figure 28 : Schéma équivalent du transport du mélange gazeux dans un élément de couche de diffusion cathodique. ....	54

Figure 29 : Analogie électrique du transport de gaz dans la couche de diffusion anodique. ....	55
Figure 30 : Analogie électrique du transport de gaz dans la couche de diffusion cathodique. ....	56
Figure 31 : Schéma équivalent du transport d'eau dans la membrane. (a) : côté anode, (b) : côté cathode.....	57
Figure 32 : Analogie électrique du transport de l'eau dans la membrane. ....	59
Figure 33 : Modèle électrique de cellule de pile PEM. ....	60
Figure 34 : Réponses fluidiques des modèles de transport dans la couche de diffusion anodique à un échelon de courant. (a) : fraction molaire d'eau, (b) : flux molaires d'eau et d'H <sub>2</sub> . En noir : réponses du modèle "Comsol", en gris : réponses du modèle "Saber" pour différents indices nb de discrétisation. ....	63
Figure 35 : Réponses fluidiques des modèles de transport dans la couche de diffusion cathodique à un échelon de courant. (a) : fraction molaire d'eau, (b) : fraction molaire d'O <sub>2</sub> . ....	65
Figure 36 : Réponses fluidiques des modèles de transport d'eau dans la membrane à deux échelons de teneurs en eau aux interfaces membrane/électrode. (a) : résistance ohmique de membrane, (b) : flux molaires d'eau aux interfaces membrane/électrode. En noir : réponses du modèle "Comsol", en gris : réponses du modèle "Saber". ....	66
Figure 37 : Réponses fluidiques des modèles de transport dans la couche de diffusion anodique à un échelon de courant. (a) : fraction molaire d'eau, (b) : fraction molaire d'H <sub>2</sub> . En noir : réponses du modèle "Comsol", en gris : réponses du modèle "Saber". ....	69
Figure 38 : Réponses fluidiques des modèles de transport dans la couche de diffusion cathodique à un échelon de courant. (a) : fraction molaire d'eau, (b) : fraction molaire d'O <sub>2</sub> . En noir : réponses du modèle "Comsol", en gris : réponses du modèle "Saber". ....	70
Figure 39 : Réponses fluidiques des modèles de transport aux interfaces membrane/électrode à un échelon de courant. (a) : flux molaire d'eau à l'interface anode/membrane, (b) : flux molaire d'eau à l'interface cathode/membrane. En noir : réponses du modèle "Comsol", en gris : réponses du modèle "Saber". ....	70
Figure 40 : Réponses fluidiques des modèles de transport aux interfaces membrane/électrode à un échelon de courant. (a) : teneur en eau dans la membrane à l'interface anode/membrane, (b) : teneur en eau dans la membrane à l'interface cathode/membrane. En noir : réponses du modèle "Comsol", en gris : réponses du modèle "Saber". ....	71
Figure 41 : Réponse ohmique de la membrane à un échelon de courant. En noir : réponses du modèle "Comsol", en gris : réponses du modèle "Saber". ....	71
Figure 42 : Banc de test monocellule du GREEN [63]. ....	73
Figure 43 : Caractéristique statique de la monocellule de pile à combustible. Conditions d'alimentation en gaz : I <sub>ref</sub> = 40 A, ζ <sub>o</sub> = 1 et ζ <sub>c</sub> = 2. En noir : caractéristique expérimentale, en gris : caractéristique simulée. ....	76
Figure 44 : Caractéristique statique de la monocellule de pile à combustible. Conditions d'alimentation en gaz : I <sub>ref</sub> = 40 A, ζ <sub>o</sub> = 1 et ζ <sub>c</sub> = 1. En noir : caractéristique expérimentale, en gris : caractéristique simulée. ....	77
Figure 45 : Résistance de membrane en fonction du courant de cellule. Conditions d'alimentation en gaz : I <sub>ref</sub> = 40 A, ζ <sub>o</sub> = 2, ζ <sub>c</sub> = 4. En noir : caractéristique expérimentale, en gris : caractéristiques simulées. ....	78
Figure 46 : Caractéristiques statiques de la monocellule de pile à combustible simulées pour différentes stœchiométries en air. Conditions d'alimentation en gaz : I <sub>ref</sub> = 40 A, ζ <sub>o</sub> = 1, en noir : ζ <sub>c</sub> = 1, en gris : ζ <sub>c</sub> = 4. ....	79

Figure 47 : Réponse de la tension de cellule et de la résistance de membrane à un échelon de courant (courant initial : 0 A, amplitude de l'échelon : 30 A). Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = 40$ A, $\zeta_a = 1$ , $\zeta_c = 2$ . En noir : réponse expérimentale, en gris : réponses simulées. ....	80
Figure 48 : Réponse de la tension de cellule un échelon de courant (courant initial : 10 A, amplitude de l'échelon : 20 A). Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = I_{cell}(t)$ , $\zeta_a = 2$ , $\zeta_c = 4$ . En noir : réponse expérimentale, en gris : réponse simulée. ....	81
Figure 49 : Caractéristiques statiques simulées. Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = 40$ A, $\zeta_a = 2$ et $\zeta_c = 4$ . ...	85
Figure 50 : Surtensions d'électrode simulées. Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = 40$ A, $\zeta_a = 2$ et $\zeta_c = 4$ . ....	85
Figure 51 : Teneurs en eau simulées aux interfaces membrane-électrode. Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = 40$ A, $\zeta_a = 2$ et $\zeta_c = 4$ . ....	86
Figure 52 : Résistance de membrane simulée. Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = 40$ A, $\zeta_a = 2$ et $\zeta_c = 4$ . ....	87
Figure 53 : Caractéristiques statiques simulées. Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = 40$ A, $\zeta_a = 2$ et $\zeta_c = 4$ . ...	88
Figure 54 : Surtensions d'électrode simulées. Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = 40$ A, $\zeta_a = 2$ et $\zeta_c = 4$ . ....	88
Figure 55 : Teneurs en eau simulées aux interfaces membrane-électrode. Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = 40$ A, $\zeta_a = 2$ et $\zeta_c = 4$ . ....	89
Figure 56 : Résistance de membrane simulée. Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = 40$ A, $\zeta_a = 2$ et $\zeta_c = 4$ . ....	90
Figure 57 : Caractéristiques statiques simulées. Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = 40$ A, $\zeta_a = 2$ . ....	91
Figure 58 : Surtension de cathode simulée. Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = 40$ A, $\zeta_a = 2$ . ....	91
Figure 59 : Teneurs en eau simulées aux interfaces membrane-électrode. Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = 40$ A, $\zeta_a = 2$ . ....	92
Figure 60 : Résistance de membrane simulée. Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = 40$ A, $\zeta_a = 2$ . ....	93
Figure 61 : Caractéristiques statiques simulées. Température de pile : 60 °C. Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = 40$ A, $\zeta_a = 2$ et $\zeta_c = 4$ . ....	94
Figure 62 : Résistance de membrane simulée. Température de pile : 60 °C. Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = 40$ A, $\zeta_a = 2$ et $\zeta_c = 4$ . ....	94
Figure 63 : Caractéristiques statiques simulées. Température de pile : 60 °C. Humidité relative : $HR_c = 62$ %. Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = 40$ A, $\zeta_a = 2$ et $\zeta_c = 4$ . ....	96
Figure 64 : Pression partielle d'oxygène à l'interface membrane-cathode. Température de pile : 60 °C. Humidité relative : $HR_c = 62$ %. Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = 40$ A, $\zeta_a = 2$ et $\zeta_c = 4$ . ....	96
Figure 65 : Teneurs en eau simulées aux interfaces membrane-électrode. Température de pile : 60 °C. Humidité relative : $HR_c = 62$ %. Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = 40$ A, $\zeta_a = 2$ et $\zeta_c = 4$ . ....	97
Figure 66 : Résistance de membrane simulée Température de pile : 60 °C. Humidité relative : $HR_c = 62$ %. Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = 40$ A, $\zeta_a = 2$ et $\zeta_c = 4$ . ....	97
Figure 67 : Caractéristiques statiques simulées. Température de pile : 60 °C. Humidité relative : $HR_c = 62$ %. Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = 40$ A, $\zeta_a = 2$ et $\zeta_c = 4$ . ....	98
Figure 68 : Pression partielle d'oxygène à l'interface membrane-cathode. Température de pile : 60 °C. Humidité relative : $HR_c = 62$ %. Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = 40$ A, $\zeta_a = 2$ et $\zeta_c = 4$ . ....	98

Figure 69 : Résistance de membrane simulée. Température de pile : 60 °C. Humidité relative : $HR_c = 62\%$ . Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = 40\text{ A}$ , $\zeta_a = 2$ et $\zeta_c = 4$ .	99
Figure 70 : Caractéristiques statiques simulées. Température de pile : 60 °C. Humidité relative : $HR_c = 62\%$ . Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = 40\text{ A}$ , $\zeta_a = 2$ et $\zeta_c = 4$ .	100
Figure 71 : Teneurs en eau simulées aux interfaces membrane-électrode. Température de pile : 60 °C. Humidité relative : $HR_c = 62\%$ . Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = 40\text{ A}$ , $\zeta_a = 2$ et $\zeta_c = 4$ .	101
Figure 72 : Résistance de membrane simulée. Température de pile : 60 °C. Humidité relative : $HR_c = 62\%$ . Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = 40\text{ A}$ , $\zeta_a = 2$ et $\zeta_c = 4$ .	101
Figure 73 : Teneurs en eau simulées aux interfaces membrane-électrode. Température de pile : 60 °C. Humidité relative : $HR_c = 62\%$ . Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = 40\text{ A}$ , $\zeta_a = 2$ et $\zeta_c = 4$ .	102
Figure 74 : Caractéristiques statiques simulées. Température de pile : 60 °C. Humidité relative : $HR_c = 62\%$ . Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = 40\text{ A}$ , $\zeta_a = 2$ et $\zeta_c = 4$ .	103
Figure 75 : Résistance de membrane simulée. Température de pile : 60 °C. Humidité relative : $HR_c = 62\%$ . Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = 40\text{ A}$ , $\zeta_a = 2$ et $\zeta_c = 4$ .	103
Figure 76 : Réponses simulées de la tension de cellule à un échelon de courant. Température de pile : 60 °C. Humidité relative : $HR_c = 62\%$ . Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = 40\text{ A}$ , $\zeta_a = 2$ et $\zeta_c = 4$ . Echelon de courant : valeur initiale : 10 A, valeur finale : 40 A.	104
Figure 77 : Réponses simulées de la résistance de membrane à un échelon de courant. Température de pile : 60 °C. Humidité relative : $HR_c = 62\%$ . Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = 40\text{ A}$ , $\zeta_a = 2$ et $\zeta_c = 4$ . Echelon de courant : valeur initiale : 10 A, valeur finale : 40 A.	104
Figure 78 : Résistance de membrane simulée. Température de pile : 60 °C. Humidité relative : $HR_c = 62\%$ . Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = 40\text{ A}$ , $\zeta_a = 2$ et $\zeta_c = 4$ .	105
Figure 79 : Teneurs en eau simulées aux interfaces membrane-électrode. Température de pile : 60 °C. Humidité relative : $HR_c = 62\%$ . Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = 40\text{ A}$ , $\zeta_a = 2$ et $\zeta_c = 4$ .	106
Figure 80 : Réponses simulées de la tension de cellule à un échelon de courant. Température de pile : 60 °C. Humidité relative : $HR_c = 62\%$ . Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = 40\text{ A}$ , $\zeta_a = 2$ et $\zeta_c = 4$ . Echelon de courant : valeur initiale : 10 A, valeur finale : 40 A.	106
Figure 81 : Réponses simulées de la résistance de membrane à un échelon de courant. Température de pile : 60 °C. Humidité relative : $HR_c = 62\%$ . Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = 40\text{ A}$ , $\zeta_a = 2$ et $\zeta_c = 4$ . Echelon de courant : valeur initiale : 10 A, valeur finale : 40 A.	107
Figure 82 : Structure élévatrice de conversion DC-DC. Exemple du hacheur parallèle.	109
Figure 83 : Couplage d'une monocellule de pile à combustible et d'un condensateur 40 mF initialement déchargé : courant de cellule. En noir : expérience, en gris : simulation. Température de pile : 60 °C. Humidité relative : $HR_c = 53,2\%$ . Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = 40\text{ A}$ , $\zeta_a = 1$ et $\zeta_c = 2$ . Circuit de couplage simulé : $R = 21,5\text{ m}\Omega$ , $L = 4,2\text{ }\mu\text{H}$ , et $C = 37\text{ mF}$ .	110
Figure 84 : Couplage d'une monocellule de pile à combustible et d'un condensateur 40 mF initialement déchargé : tension de cellule. En noir : expérience, en gris : simulation. Température de pile : 60 °C. Humidité relative : $HR_c = 53,2\%$ . Conditions d'alimentation en gaz : $I_{ref} = 40\text{ A}$ , $\zeta_a = 1$ et $\zeta_c = 2$ . Circuit de couplage simulé :	

<i>R</i> = 21,5 mΩ, <i>L</i> = 4,2 μH, et <i>C</i> = 37 mF.....	111
<i>Figure 85 : Couplage d'une monocellule de pile à combustible et d'un condensateur 40 mF initialement déchargé : courant de cellule (noir) et courants faradiques (rouge : anode, bleu : cathode) obtenus en simulation.</i>	
<i>Température de pile : 60 °C. Humidité relative : HR<sub>c</sub> = 53,2 %. Conditions d'alimentation en gaz : I<sub>ref</sub> = 40 A, ζ<sub>a</sub> = 1 et ζ<sub>c</sub> = 2. Circuit de couplage simulé : R = 21,5 mΩ, L = 4,2 μH, et C = 37 mF.....</i>	
	112
<i>Figure 86 : Couplage d'un stack 16 cellules de pile à combustible et d'un condensateur 40 mF initialement déchargé : courant de cellule (noir) et courants faradiques (rouge : anode, bleu : cathode) obtenus en simulation. Température de pile : 60 °C. Humidité relative : HR<sub>c</sub> = 53,2 %. Conditions d'alimentation en gaz : I<sub>ref</sub> = 40 A, ζ<sub>a</sub> = 1 et ζ<sub>c</sub> = 2. Circuit de couplage simulé : R = 21,5 mΩ, L = 4,2 μH, et C = 37 mF. ....</i>	
	113
<i>Figure 87 : Couplage d'un stack 16 cellules de pile à combustible et d'un condensateur 40 mF initialement déchargé : tension de cellule obtenue en simulation. Température de pile : 60 °C. Humidité relative : HR<sub>c</sub> = 53,2 %. Conditions d'alimentation en gaz : I<sub>ref</sub> = 40 A, ζ<sub>a</sub> = 1 et ζ<sub>c</sub> = 2. Circuit de couplage simulé : R = 21,5 mΩ, L = 4,2 μH, et C = 37 mF.....</i>	
	113
<i>Figure 88 : Couplage expérimental d'une monocellule de pile à combustible et d'un supercondensateur 8050 F initialement déchargé. Température de pile : 60 °C. Humidité relative : HR<sub>c</sub> = 53,2 %. Conditions d'alimentation en gaz : I<sub>ref</sub> = 10 A, ζ<sub>a</sub> = 1 et ζ<sub>c</sub> = 8. ....</i>	
	115
<i>Figure 89 : Caractéristique statique complète d'une pile à combustible, incluant la zone de fonctionnement en source de courant contrôlé par le flux d'hydrogène (ou d'air, selon le facteur limitant) [71]. ....</i>	
	116
<i>Figure 90 : Couplage d'une monocellule de pile à combustible et d'un supercondensateur 8050 F initialement déchargé. En noir : expérience, en gris : simulation. Température de pile : 60 °C. Humidité relative : HR<sub>c</sub> = 53,2 %. Conditions d'alimentation en gaz : I<sub>ref</sub> = 10 A, ζ<sub>a</sub> = 1 (expérience) ou ζ<sub>a</sub> = 0,81 (simulation), ζ<sub>c</sub> = 8. Résistance du circuit de couplage simulé : R = 22,3 mΩ. ....</i>	
	117
<i>Figure 91 : Couplage d'une monocellule de pile à combustible et d'un supercondensateur 8050 F initialement déchargé. En noir : expérience, en gris : simulation. Température de pile : 60 °C. Humidité relative : HR<sub>c</sub> = 53,2 %. Conditions d'alimentation en gaz : I<sub>ref</sub> = 10 A, ζ<sub>a</sub> = 1 (expérience) ou ζ<sub>a</sub> = 0,81 (simulation), ζ<sub>c</sub> = 8. Résistance du circuit de couplage simulé : R = 22,3 mΩ. Hydrogène stocké dans les tuyaux modélisé par une capacité de 38 nF. ....</i>	
	118
<i>Figure 92 : Court-circuit d'une monocellule de pile à combustible. En noir : expérience, en gris : simulation. Température de pile : 60 °C. Humidité relative : HR<sub>c</sub> = 53,2 %. Conditions d'alimentation en gaz : I<sub>ref</sub> = 10 A, ζ<sub>a</sub> = 1 (expérience) ou ζ<sub>a</sub> = 0,85 (simulation), ζ<sub>c</sub> = 8. Résistance du circuit de couplage simulé : R = 14,7 mΩ. Hydrogène stocké dans les tuyaux modélisé par une capacité de 38 nF. ....</i>	
	120
<i>Figure 93 : Réponse simulée des régulateurs de flux de gaz à un échelon de consigne.....</i>	
	121
<i>Figure 94 : Réponse en tension du stack à un échelon de courant 20 A / 45 A. Température de pile : 60 °C. Humidité relative : HR<sub>c</sub> = 53,2 %. Conditions d'alimentation en gaz : cf. figure 93 et tableau 10.....</i>	
	122
<i>Figure 95 : Réponse en tension des cellules du stack à un échelon de courant 20 A / 45 A. Température de pile : 60 °C. Humidité relative : HR<sub>c</sub> = 53,2 %. Conditions d'alimentation en gaz : cf. figure 93 et tableau 10. ....</i>	
	123
<i>Figure 96 : Réponse en tension des cellules du stack à un échelon de courant 20 A / 45 A. Température de pile : 60 °C. Humidité relative : HR<sub>c</sub> = 53,2 %. Conditions d'alimentation en gaz : cf. figure 93 et tableau 11. ....</i>	
	124



<i>Figure 97 : Réponse en tension des cellules du stack à un échelon de courant 20 A / 45 A. Température de pile : 60 °C. Humidité relative : <math>HR_c = 53,2\%</math>. Conditions d'alimentation en gaz : cf. figure 93 et tableau 11. Hydrogène stocké dans les tuyaux modélisé par une capacité de 38 nF. ....</i>	<i>125</i>
<i>Figure 98 : Couplage d'un stack 3 cellules et d'un condensateur 40 mF initialement déchargé. Température de pile : 60 °C. Humidité relative : <math>HR_c = 53,2\%</math>. Conditions d'alimentation en gaz : <math>I_{ref} = 40</math> A, coefficients de stœchiométrie : cf. tableau 12. Circuit de couplage simulé : <math>R = 21,5</math> m<math>\Omega</math>, <math>L = 4,2</math> <math>\mu</math>H, et <math>C = 37</math> mF. ....</i>	<i>127</i>
<i>Figure 99 : Couplage d'un stack 3 cellules et d'un condensateur 40 mF initialement déchargé. Température de pile : 60 °C. Humidité relative : <math>HR_c = 53,2\%</math>. Conditions d'alimentation en gaz : <math>I_{ref} = 40</math> A, coefficients de stœchiométrie : cf. tableau 12. Circuit de couplage simulé : <math>R = 21,5</math> m<math>\Omega</math>, <math>L = 4,2</math> <math>\mu</math>H, et <math>C = 37</math> mF. Capacité de couche double des cellules : 20 mF par électrode. ....</i>	<i>128</i>
<i>Figure 100 : Couplage d'un stack 2 cellules et d'un supercondensateur 8050 F initialement déchargé. Température de pile : 60 °C. Humidité relative : <math>HR_c = 53,2\%</math>. Conditions d'alimentation en gaz : <math>I_{ref} = 10</math> A, <math>\zeta_{o1} = 1</math>, <math>\zeta_{o2} = 0,985</math>, <math>\zeta_c = 8</math>. Résistance du circuit de couplage : <math>R = 21,5</math> m<math>\Omega</math> .....</i>	<i>130</i>
<i>Figure 101 : Couplage d'un stack 2 cellules et d'un supercondensateur 8050 F initialement déchargé. Température de pile : 60 °C. Humidité relative : <math>HR_c = 53,2\%</math>. Conditions d'alimentation en gaz : <math>I_{ref} = 25</math> A, <math>\zeta_{o1} = 1</math>, <math>\zeta_{o2} = 0,985</math>, <math>\zeta_c = 8</math>. Résistance du circuit de couplage : <math>R = 21,5</math> m<math>\Omega</math> .....</i>	<i>132</i>
<i>Figure 102 : Réponse simulée d'un stack 16 cellules à un échelon de courant 10 A / 30 A. Température de pile : 60 °C. Humidité relative : <math>HR_c = 53,2\%</math>. Conditions d'alimentation en gaz : <math>I_{ref} = 40</math> A (bleu) ou flux adaptés (rouge), <math>\zeta_o = 2</math>, <math>\zeta_c = 4</math>. Courant de pile régulé par un hacheur parallèle. ....</i>	<i>134</i>
<i>Figure 103 : Réponse simulée d'un stack 16 cellules à un transitoire de courant 10 A / 30 A. En rouge : échelon de courant, en vert : rampe de courant. Température de pile : 60 °C. Humidité relative : <math>HR_c = 53,2\%</math>. Conditions d'alimentation en gaz : flux adaptés, <math>\zeta_o = 2</math>, <math>\zeta_c = 4</math>. Courant de pile régulé par un hacheur parallèle. ....</i>	<i>135</i>
<i>Tableau 1 : Eléments de base du bond graph [9]. ....</i>	<i>12</i>
<i>Tableau 2 : Eléments de jonction des bond graphs [9]. ....</i>	<i>13</i>
<i>Tableau 3 : Récapitulatif des pictogrammes du formalisme REM [13] .....</i>	<i>15</i>
<i>Tableau 4 : Spécificités des différentes approches graphiques [20]. ....</i>	<i>19</i>
<i>Tableau 5 : Avantages et inconvénients de modèles de membrane [36]. ....</i>	<i>24</i>
<i>Tableau 6 : Nomenclature .....</i>	<i>36</i>
<i>Tableau 7 : Coefficients de diffusion binaire à <math>P_o = 1</math> atm [55]. ....</i>	<i>44</i>
<i>Tableau 8 : Conditions opératoires .....</i>	<i>74</i>
<i>Tableau 9 : Paramètres du modèle .....</i>	<i>75</i>
<i>Tableau 10 : Coefficients de stœchiométrie .....</i>	<i>122</i>
<i>Tableau 11 : Coefficients de stœchiométrie .....</i>	<i>124</i>
<i>Tableau 12 : Coefficients de stœchiométrie .....</i>	<i>126</i>