HAL
open science

# Etude expérimentale et modélisation d'une micropile à combustible à respiration

Marwan Zeidan

## To cite this version:

Marwan Zeidan. Etude expérimentale et modélisation d'une micropile à combustible à respiration. Energie électrique. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2011. Français. NNT : 2011INPT0138 . tel-00733474v2

**HAL Id: tel-00733474**

**https://theses.hal.science/tel-00733474v2**

Submitted on 13 Oct 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université de Toulouse

# THÈSE

**En vue de l'obtention du**

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

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

**Discipline ou spécialité :**

Génie Electrique

---

**Présentée et soutenue par :**
Marwan Zeidan

**le :** jeudi 27 janvier 2011

**Titre :**

Etude expérimentale et modélisation d'une micropile à combustible à respiration

---

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

**Unité de recherche :**
Laboratoire LAPLACE -UMR5213

**Directeur(s) de Thèse :**
Christophe TURPIN (Chargé de recherche, HDR, LAPLACE, Toulouse)
Stéphan ASTIER (Professeur, LAPLACE, Toulouse)

**Rapporteurs :**

Marie-Cécile PERA (Professeur, FEMTO-ST/FCLAB, Belfort)
Yann BULTEL (Professeur, LEPMI, Grenoble)

**Membre(s) du jury :**

Christophe COUTANCEAU (Professeur, LACCO, Poitiers)
Frédéric CANTIN (Ingénieur, STMicroelectronics, Tours)
Invité 1 : Jean-Philippe POIROT-CROUVEZIER (Docteur Ingénieur, CEA Liten, Grenoble)
Invité 2: Michel QUINTARD (Directeur de recherche, IMFT, Toulouse)

# REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire PLAsma et Conversion d'Energie (LAPLACE) à l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrotechnique, d'Electronique, d'Informatique, d'Hydraulique et des Télécommunications (ENSEEIHT) de l'Institut National Polytechnique de Toulouse au sein du groupe Groupe ENergie Electrique et Systemique (GENESYS). Ces travaux ont été financés par une bourse CIFRE, portée par STMicroelectronics Tours.

Je commencerai par remercier Monsieur Maurice Fadel, Codirecteur du LAPLACE, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire, et Monsieur Xavier Roboam, pour m'avoir permis de travailler dans son équipe.
Je remercie également tous les membres du Jury :

- Monsieur Christophe Coutanceau, Professeur des universités au LACCO à Poitiers, pour avoir accepté de présider du jury.
- Madame Marie-Cécile PERA, Professeure des universités au FEMTO-ST de Belfort, pour avoir accepté d'endosser la très lourde tâche de rapporteur.
- Monsieur Yann Bultel, Professeur des universités au LEPMI, à Grenoble, pour avoir lui aussi accepté d'être rapporteur de mon manuscrit.

Je ne peux qu'ouvrir une parenthèse pour saluer les conditions dans lesquelles ces deux derniers ont accepté de rapporter cette thèse, dont la longueur aura failli les étouffer! : 2 courtes semaines, pendant les congés de noël, au milieu de la famille et tôt le matin. Malgré ces conditions extrêmes et peu engageantes, leur rapport, ainsi que les discussions autour de mon travail, ont été très riches et constructifs. Je ne peux donc que réitérer mes remerciements, et m'excuser pour leur avoir fait subir un tel calvaire!

- Monsieur Michel Quintard, Directeur de recherche CNRS à l'IMFT à Toulouse, pour avoir participé à ce jury, et pour ses commentaires et son intérêt à propos de notre modèle d'évaporation en milieu poreux.
- Monsieur Jean-Philippe Poirot-Crouvezier, Docteur Ingénieur au CEA Liten à Grenoble, pour avoir participé à ce jury, et pour ces remarques.
- Monsieur Frédéric Cantin, ingénieur à STMicroelectronics à Tours, pour le co-encadrement de cette thèse, son avis et le regard industriel, instructif, qu'il aura porté jusqu'au bout sur nos travaux.
- Monsieur Stephan Astier, Professeur des Universités à l'ENSEEIHT, qui a codirigé ces travaux de thèse. Je le remercie pour ses points de vue originaux, et pour les discussions quantiques que nous avons pu avoir!
- Monsieur Christophe Turpin, Chargé de Recherche CNRS à l'ENSEEIHT. Je tiens à le remercier pour ces 3 ans : c'est sa passion pour les piles à combustible et sa vision des problèmes scientifiques, qui m'ont poussé à me lancer dans cette thèse. Il m'a accordé une grande confiance et m'a toujours soutenu, même dans les moments les plus critiques - et il y en a eu. Il m'a laissé exprimer mes idées, tout en m'aiguillant efficacement. Je le remercie pour les discussions scientifiques passionnantes que nous avons pu avoir, pour son honnêteté, mais aussi pour les heures d'écoutes de CD sur la route, et d'échanges sur la musique et la guitare. Il a toujours été disponible, malgré les galères de l'année 2010. En me permettant de travailler 3 ans sur ce sujet, il m'a permis de prendre confiance en mon potentiel scientifique, je ne le remercierai jamais assez pour ça! Spéciale dédicace à l'impression des deux fois 324 pages recto-verso sur imprimante de maison, après une nuit blanche : je ne souhaite ce genre d'épreuve à personne!

Je remercie également tout le personnel technique du laboratoire et de l'école : Jean-Marc Blaquière, Jacques Luga, Didier Ginibrière, Sébastien Vinnac, Olivier Durrieu, Robert Larroche, pour tous les conseils et l'aide qu'ils ont pu m'apporter au fil de cette thèse. Un Merci spécial à Eric Bru, et Didier Flumian, avec qui on rig… on travaille bien! Pour sortir un peu du laboratoire, je tiens à remercier Marteen Van Brussel de EcoChemie, qui a rendu beaucoup de choses possibles, et qui m'a apporté une aide patiente et considérable sur cette usine à gaz qu'est l'autolab.

Je n'oublie pas non plus le personnel administratif, qui dans la bonne humeur contribue en permanence au bon fonctionnement du laboratoire, et m'ont aidé dans les tâches administratives qui me donnent des boutons : Fatima Mebrek, Valérie Schwarz, Cécile Daguillanes, Catherine Moll Mazella, Christine Domecq, Elisabeth Merlo, ainsi que Marie-Claude Peries, qui m'a fait l'honneur de venir assister à ma soutenance et que l'on croise toujours dans les bons endroits de Toulouse!
Un grand merci également aux informaticiens, qui œuvrent chaque jour au bon fonctionnement du laboratoire, bien souvent dans des conditions difficiles, surtout après un tel déménagement! Jean
Hector, David Bonnafous, et surtout Jacques Benaioun, pour son aide et aussi pour les discussions Hi-Fi!

Je remercie également les permanents que j'ai côtoyé pendant ces années : Guillaume Fontes, Nicolas Roux, Marc Cousineau, Xavier Roboam, Henri Schneider, Jérémi Reignier, Guillaume Gateau, Ana Llor, Thierry Bosch (merci pour la liste de bouquins!), et tout ceux que j'ai très certainement honteusement oublié ! Une spéciale dédicace à Monsieur François *Smelly Fingaz* Pigache, pour ses sushi, les discussions et les bonnes tranches de rigolade, et ce malgré l'épisode de la tasse, qu'il n'aurait jamais du réussir à décoller aussi facilement!

Bien entendu, je ne pourrai pas oublier les doctorants et assimilés avec qui j'ai eu le plaisir de passer de bons –voire mémorables- moments : Alexandre *Billon* Leredde, Eduard Solano, Antony *Gaza* Lowinsky, Leire *Sponge Bob* Segura, Jérôme Mavier (un autre beuf?), François *water pusher* Bonnet, Nicolas *Béton à mains nues* Martinez, Raphael Diez Medina, Céline Cénac-Morthe, Delphine Mami, Meriem Abdellatif, Hoan Tran Duc, Frédéric *Squash Beater* Gailly, Bernardo Cougo, Baptiste Trajin, Majid *Zen* Souley, Mathieu Couderc, Aurélien *Ventre* Lesage, Benoît *24* Morin, Jérôme Kodjo, Damien Bidart, Olivier Médale, Julie Egalon, Magalie Rizzo, Edouard *Saucisson de fou* Ferry, Mathieu *CucubiteAB* LeBolloch, Bastien Roucaries. Spéciale dédicace à Olivier Rallières, qui m'a énormément aidé, et apporté, et avec qui on rigole quand même bien!

Je dois désormais évidement me focaliser sur les habitants des bureaux que j'ai moi-même contribué à (sur) peupler. Il y a tout d'abord eu la fine équipe du feu F306 : Julien *Home Run* Saint Araille, le mythique Cédric Baumann, Jérôme *Junior* Faucher, Vincent *Cock'O* Phlippoteau (le lance-missiles USB, on l'attend toujours! Mais vive le wiki quand même!), Christophe *Titou* Viguier, Raphaël *Tasse Bizarre* Vilamot, Clément *Ufufuf* Nadal. Messieurs, piloter avec vous aura été un honneur!

Il y a aussi eu d'autres grands noms, tels que Linh *Siesta* Thi Pham, Giuliano Raimondo, André *lesgenstoussa* Deandrade, Zhifeng Dou, Eddy *docteur* Aubert… Dans le E413, nous avons pu allègrement fondre des fusibles en compagnie de Sylvain *TdP* Girinon (merci pour les bouffes, le déménagement, et tout le reste!), Michel Beltramini, et le pauvre Ziad Obeid,

qui a du nous voir basculer lentement mais surement dans la folie de la rédaction. A ce sujet, je tiens absolument à ne pas remercier Microsoft. On ne me fera pas croire que la plupart des bugs ne sont pas intégrés sciemment, à tel point ils sont vicieux et précis. J'estime à plus d'une semaine et demie ouvrée le temps réellement et exclusivement consacré au contournement fastidieux de ces "bugs" (nous parlons bien d'un logiciel de traitement de texte et d'un truc qui fait des tableaux). Bref.

Je remercie aussi tous mes amis, qui m'ont directement et indirectement soutenu : les mastres des Bonobos et assimilés pour ces heures de déconnade et de musique, vous êtes magiques! Mathieu *Big Boss* Legrand, Ex Futur Ex Colloc, pour les barres de rire absurdes, les films les bouquins et la musique, mais aussi pour son écoute, notamment autour d'un fameux Laphroaig 18 par -5, juste après avoir rendu ce manuscrit. Il y en a plein d'autres, que j'embrasse, mais après tout, il ne liront jamais ces lignes, alors…
Un très très grand merci à mes parents, mes frangins, et mes grands parents, qui m'ont soutenu depuis le début, et à qui je dois tout. Je leur dédie ce travail. Big Up à ma maman pour le pot de thèse, qu'elle a gérée comme une chef, ainsi qu'à Pascale (je rêve encore régulièrement de ces bouchées au canard).

Enfin, je remercie Laurianne, ma Copine, ma Pote, ma Chieuse, mon Agenda, mon Amour!! Cette thèse aura vu des choses pas faciles, et aura culminé sur l'épreuve apocalyptique et zombifiante de la rédaction. Ça n'aura pas été facile tous les jours pour toi, mais tu as tenu bon! Pour ça, je t'embrasse très très fort!

Pour mettre un point final à ces remerciements, je remercie les groupes qui ont pondu les albums que j'ai écouté de manière complètement obsessionnelle en rédigeant ce mémoire : Chunk No Captain Chunk (something for nothing), A Wilhelm Scream (Ruiner), et NOFX (Wolves in Wolves' clothing), sans oublier Tom Waits, bon de jour comme de nuit, qu'il pleuve ou qu'il neige.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I3

I.1. LA MICRO GENERATION ELECTROCHIMIQUE : CONTEXTE INDUSTRIEL 7

I.1.1. Les besoins 7

I.1.1. Les accumulateurs portables 8

I.1.2. Les µPAC 10

I.2. FONCTIONNEMENT ET PARTICULARITES D'UNE µPEMFC 13

I.2.1. Fonctionnement général d'une PEMFC 13

I.2.2. Les transferts d'eau dans une PEMFC 14

I.2.3. Influence qualitative et macroscopique des mouvements d'eau sur les phénomènes physicochimiques 17

I.2.4. Particularités de la µPEMFC vis-à-vis de l'eau 22

I.2.5. Conclusion 28

I.3. OUTILS DE CARACTERISATION 28

I.3.1. Tour d'horizon sur la caractérisation hydrique 29

I.3.2. Matériel de mesures 34

I.3.3. Mesures quasistatiques 39

I.3.4. Mesures dynamiques petit signal 43

I.3.5. Mesures dynamiques fort signal 49

I.3.6. Conclusion sur les outils de caractérisation expérimentale 53

I.4. CONCLUSION 53

CHAPITRE II 55

II.1. Expérimentations au Régime QS 56

II.1.1. Chute de tension aux bas courants 56

II.1.2. Pente aux moyens courants 58

II.1.3. Hystérésis sur une courbe QS discrète 50µHz 60

II.2. Expérimentations au régime dynamique Petit Signal 63

II.2.1. Hystérésis sur les données spectrales obtenues au fil d'une courbe V(I) 50µHz 63

II.2.2. Isolation du vent de l'enceinte 67

II.2.3. Sauts de spectres 69

II.3. Expérimentations au Régime dynamique Fort Signal 83

II.3.1. Procédure d'hydratation interne 83

II.3.2. Campagne de cartographie fréquentielle fort signal 88

II.4. Conclusion 97

PREAMBULE A LA CONSTRUCTION DU MODELE 99

CHAPITRE III 103
III.1. Construction du modèle 104
III.1.1. Objectifs et grandes lignes 104
III.1.2. Bilan hydrique 105
III.1.3. Modèle électrique quasistatique macrosopique 123
III.2. Comparaison du modèle avec la mesure : A la recherche d'un jeu de paramètres fondamentaux 140
III.2.1. Mesures utilisées 140
III.2.2. Paramétrage du modèle 141
III.2.3. Test du modèle sur les courbes UBF 159
III.3. Conclusion 169
CHAPITRE IV 171
IV.1. Modèle petit signal de la µPEMFC 176
IV.2. Extraction de paramètres, comparaisons Modèle/Mesure 179
IV.2.1. Méthode d'extraction 179
IV.2.2. Extraction du jeu de paramètres pour les spectres tracés à 30°C 184
IV.2.3. Comportement des spectres tracés à 45°C 197
IV.2.4. Extraction du jeu de paramètres pour les spectres tracés au LAPLACE (Cond1, Cond2, Cond3) 204
IV.3. Conclusion 212
CHAPITRE V 215
V.1. Bases de Modélisation Fort Signal 218
V.2. Dynamique de *s* 220
V.2.1. Equation différentielle définie par le bilan hydrique 220
V.2.2. Intégration de la dynamique de *s* dans le modèle global 228
V.3. Simulation Fort Signal 228
V.3.1. Considérations sur les paramètres 229
V.3.2. Résultats 231
V.4. Conclusion 245
ANNEXE A I
A.1. Influence de la valeur haute du profil de tension fort signal II
A.2. Influence des conditions opératoires V
A.3. Conclusion de l'étude X
ANNEXE B XIII
B.1. Calcul d'impédance type [Dia96]/[Fon05] XV
B.1.1. Fondements XV

B.1.2. Calcul de l'impédance faradique XVIII
B.2. Approximations et Formulation d'un modèle END XXII
B.2.1. Approximations sur le $R_{ct}^{k}$ cathodique, formulation d'un équivalent END XXII
B.2.2. Approximations sur le $R_{d_{Ox}}^{k}$ cathodique, formulation d'un équivalent END XXV
B.2.3. Approche du $Z_{Ox}^{k}(p)$ cathodique par un circuit R//C XXVI
B.2.4. Description finale du modèle donné par le calcul XXVIII
B.2.5. Modèle à électrodes non dissociées XXIX
B.2.6. Prise en compte de la complexité de l'interface électrode/électrolyte sur l'impédance en HF XXXI
B.3. Conclusion sur le modèle "de base" XXXIV
B.4. Impact des objets de modélisation QS sur $\boldsymbol{Z_{FC}^{k}}$ XXXV
B.4.1. De l'influence directe de $s_k(t)$ XXXV
B.4.2. Influence de la dépendance des $C_{O_2}^{surf,k}$ à $I_f^k(t)$ XXXVI
B.4.3. Prise en compte de la diffusion protonique XXXVII
B.5. Conclusion sur la construction du modèle final XLI
ANNEXE C XLIII
C.1. Extractions MSP a 30°C XLIV
C.1.1. $HRa$ = 50% XLV
C.1.2. $HRa$ = 30% XLVII
C.1.3. $HRa$ = 10% XLIX
C.2. Extraction à 45°C des paramètres obtenus à 30°C LI
C.2.1. $HRa$ = 50% LII
C.2.2. $HRa$ = 30% LIV
C.3. Extractions MSP Cond2 et Cond3 LVI
C.3.1. Cond2 LVII
C.3.2. Cond3 LIX
ANNEXE D LXI
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES LXVI

# LISTE DES SYMBOLES

| | | |
|---|---|---|
| $a$ | *Coefficient de correction de la porosité effective* | $\emptyset$ |
| $a_X$ | *Activité de l'espèce X au lieu de la réaction* | $\emptyset$ |
| $a_X^{Eq}$ | *Activité à l'équilibre de l'espèce X* | $\emptyset$ |
| $b_{act}$ | *Coefficient de sensibilité de l'activation à la présence d'eau liquide dans le milieu poreux cathodique* | $\emptyset$ |
| $b_X$ | *Coefficient de sensibilité de la diffusion de l'espèce X à la présence d'eau liquide* | $\emptyset$ |
| $C_{dc}$ | *Capacité du condensateur de double couche* | F |
| $C_{diff}^{X,k}$ | *Capacité du condensateur équivalent de diffusion globalisé de l'espèce X au point $\mathcal{P}_k$* | F |
| $C_{d_X}^{k}$ | *Capacité du condensateur équivalent de diffusion de l'espèce X au point $\mathcal{P}_k$ pour une électrode* | F |
| $C_{H_2O}^{a}$ | *Concentration en eau vapeur dans l'atmosphère* | mol.m$^{-3}$ |
| $C_X^{\infty}$ | *Concentration de l'espèce X atmosphérique "à l'infini"* | mol.m$^{-3}$ |
| $C_{H_2O}^{Ev}$ | *Volume molaire disponible à l'accumulation d'eau liquide à la cathode* | mol |
| $C_{H_2O}^{sat}$ | *Concentration correspondant à la pression de vapeur saturante de l'eau* | mol.m$^{-3}$ |
| $C_X^{surf}$ | *Concentration de l'espèce X à la surface de la cathode* | mol.m$^{-3}$ |
| $C_X$ | *Concentration de l'espèce X au lieu de la réaction* | mol.m$^{-3}$ |
| $C_X^0$ | *Concentration de l'espèce X au point d'origine de sa diffusion* | mol.m$^{-3}$ |
| $C_X^{0,k}$ | *Concentration de l'espèce X au point d'origine de sa diffusion, au point $\mathcal{P}_k$* | mol.m$^{-3}$ |
| $C_X^{Eq}$ | *Concentration à l'équilibre de l'espèce X* | mol.m$^{-3}$ |
| $C_X^k$ | *Concentration de l'espèce X au lieu de la réaction, au point $\mathcal{P}_k$* | mol.m$^{-3}$ |
| $C_X^{surf,k}$ | *Concentration de l'espèce X à la surface de la cathode, au point $\mathcal{P}_k$* | mol.m$^{-3}$ |
| $C_\theta^k$ | *Condensateur manquant au point $\mathcal{P}_k$* | F |
| $D_X$ | *Diffusivité de l'espèce X* | m$^2$.s$^{-1}$ |
| $D_X^0$ | *Diffusivité de l'espèce X à 298 K* | m$^2$.s$^{-1}$ |
| $D_X^{eff}$ | *Diffusivité effective de l'espèce X dans le milieu poreux* | m$^2$.s$^{-1}$ |
| $D_X^{eff,k}$ | *Diffusivité effective de l'espèce X au point $\mathcal{P}_k$* | m$^2$.s$^{-1}$ |
| $E_a$ | *Energie d'activation de la réaction d'oxydoréduction* | J.mol$^{-1}$ |
| $E_k$ | *Potentiel d'électrode au point $\mathcal{P}_k$* | V |
| $E_{th}$ | *Potentiel théorique de la cellule électrochimique* | V |
| $\mathcal{F}$ | *Constante de Fadaray (96485)* | C.mol$^{-1}$ |
| $HR_a$ | *Humidité relative atmosphérique* | $\emptyset$ |
| $I_0$ | *Courant d'échange équivalent ou global* | A |
| $I_0^0$ | *Courant d'échange équivalent de référence à température fixée* | A |
| $I_{0_e}$ | *Courant d'échange de l'électrode e* | A |
| $I_{dc}^k$ | *Courant cirulant dans le condensateur de doubke couche au point $\mathcal{P}_k$* | A |
| $I_f$ | *Courant faradique* | A |
| $I_{FC}$ | *Courant de pile imposé/mesuré dans le circuit externe* | A |
| $I_f^k$ | *Courant faradique au point $\mathcal{P}_k$* | A |
| $I_k$ | *Courant circulant dans le circuit extérieur de la µPEMFC au point* | A |

| | | |
|---|---|---|
| | $\mathcal{P}_k$ | |
| $I_{lim}^{X}$ | *Courant limite de diffusion de l'espèce X* | A |
| $I_{lim}^{X,k}$ | *Courant limite de diffusion de l'espèce X au point* $\mathcal{P}_k$ | A |
| $I_n$ | *Courant de fuite interne* | A |
| $J_{H_2O}^{Ev}$ | *Flux molaire d'eau sortant de la cathode par évaporation* | mol.s$^{-1}$ |
| $J_{H_2O}^{prod}$ | *Flux molaire d'eau produite à la cathode* | mol.s$^{-1}$ |
| $k_o$ ; $k_r$ | *Constantes cinétiques d'oxydation et de réduction* | m.s$^{-1}$ |
| $\xi$ | *Coefficient de transport électro osmotique net* | ∅ |
| $L_{élec}$ | *Inductance du circuit de mesure* | H |
| $L_v$ | *Chaleur latente de vaporisation* | J.mol$^{-1}$ |
| $M_{H_2O}$ | *Masse volumique de l'eau liquide* | kg.m$^{-3}$ |
| $n$ | *Nombre de moles d'électrons échangés dans la réaction* | ∅ |
| $n_{H_2O}^{l}(t)$ | *Nombre de moles d'eau liquide dans la cathode à l'instant t* | mol |
| $\mathcal{N}_X$ | *Puissance non entière associée au phénomène X* | ∅ |
| $\mathcal{P}_k$ | *Point de fonctionnement courant tension n° k* | - |
| $P_{H_2O}^{sat}$ | *Pression de vapeur saturante de l'eau* | Pa |
| $R$ | *Constante des gaz parfaits (8.314)* | J.K$^{-1}$.mol$^{-1}$ |
| $R_1$ | *Résistance associées aux dynamiques "HF"* | Ω |
| $R_2$ | *Résistance associées aux dynamiques "BF"* | Ω |
| $R_{act}^{eq}$ | *Résistance d'activation à l'équilibre* | Ω |
| $R_{act}^{k}$ | *Résistance d'activation globalisée au point* $\mathcal{P}_k$ | Ω |
| $R_{ct}^{eq}$ | *Résistance de transfert de charge à l'équilibre pour une électrode* | Ω |
| $R_{ct}^{k}$ | *Résistance de transfert de charge au point* $\mathcal{P}_k$ *pour une électrode* | Ω |
| $R_{diff}^{X,k}$ | *Résistance de diffusion globalisée de l'espèce X au point* $\mathcal{P}_k$ | Ω |
| $R_{élec}$ | *Résistance électrique* | Ω |
| $R_{élec,k}$ | *Résistance électrique de la µPEMFC au point* $\mathcal{P}_k$ | Ω |
| $R_{H_2O}^{Ev}$ | *Constante liée à l'évaporation* | s.mol$^{-1}$ |
| $R_{th}$ | *Résistance thermique entre la µPEMFC et son support* | K.W$^{-1}$ |
| $R_{\theta}^{k}$ | *Résistance manquante au point* $\mathcal{P}_k$ | Ω |
| $s$ | *Saturation en eau de la cathode* | ∅ |
| $S_{act}^{eff}$ | *Surface active effective* | m$^2$ |
| $s_{BCC}$ | *Saturation sur la branche des courants croissants* | ∅ |
| $s_{BCD}$ | *Saturation sur la branche des courants décroissants* | ∅ |
| $\langle S_K \rangle$ | *Surface de diffusion maximale* | m$^2$ |
| $s_k$ | *Saturation en eau de la cathode au point* $\mathcal{P}_k$ | ∅ |
| $\mathcal{S}_k$ | *Spectre n°k* | - |
| $S_K^{geo}$ | *Surface géométrique de la cathode* | m$^2$ |
| $\langle S_{Km} \rangle$ | *Surface active cathodique minimale* | m$^2$ |
| $s_{QS}(I_f)$ | *Saturation cathodique en eau liquide quasistatique pour le courant* $I_f$ | ∅ |
| $S_X^{eff}$ | *Surface de diffusion effective de l'espèce X* | m$^2$ |
| $T_a$ | *Température atmosphérique* | K |
| $T_{FC}$ | *Température de pile* | K |
| $\langle T_{FC}^{th} \rangle$ | *Température théoriquement imposée à la µPEMFC* | K |
| $V_{FC}$ | *Tension mesurée aux bornes de la µPEMFC* | V |
| $V_{H_2O}^{m}$ | *Volume molaire de l'eau liquide* | m$^3$.mol$^{-1}$ |

| | | |
|---|---|---|
| $Z_{d\|c}^{eff}$ | *Impédance équivalente de diffusion//convection dans l'atmosphère* | s.m$^{-3}$ |
| $Z_e^k$ | *Impédance de l'électrode e* | Ω |
| $Z_{FC}^k$ | *Impédance de la µPEMFC au point* $\mathcal{P}_k$ | Ω |
| $Z_f^k$ | *Impédance faradique* | Ω |
| $Z_s^k$ | *Impédance associée à la saturation en eau cathodique* | Ω |
| $Z_X^k$ | *Impédance de diffusion de l'espèce X au point* $\mathcal{P}_k$ *pour une électrode* | Ω |
| $Z_\theta^k$ | *Impédance manquante au point* $\mathcal{P}_k$ | Ω |
| $\alpha$ | *Coefficient de transfert équivalent, ou global* | ∅ |
| $\alpha_o$ ; $\alpha_r$ | *Coefficient de transfert dans le sens de l'oxydation / la réduction* | ∅ |
| $\beta_X$ | *Coefficient de transfert corrigé pour l'espèce X* | ∅ |
| $\gamma_X$ | *Coefficient de couplage transfert/diffusif associé à l'espèce X* | ∅ |
| $\langle\delta_K\rangle$ | *Longueur de diffusion maximale* | m |
| $\delta_K^{geo}$ | *Epaisseur géométrique de la cathode* | m |
| $\Delta X(p)$ | *Petite variation de la grandeur X dans le domaine de Laplace (cadre petit signal)* | - |
| $\delta_X^{eff}$ | *Longueur de diffusion effective de l'espèce X* | m |
| $\delta_X^{eff,k}$ | *Longueur de diffusion effective de l'espèce X au point* $\mathcal{P}_k$ | m |
| $\varepsilon$ | *Porosité effective de la cathode* | ∅ |
| $\eta$ | *Surtension occasionnée la réaction globale* | V |
| $\eta_{act}$ | *Surtension d'activation* | V |
| $\eta_{as}$ | *Pertes associées à un phénomène sensible à l'assèchement* | V |
| $\eta_{diff}^{H^+}$ | *Pertes induite par la diffusion protonique à l'interface* | V |
| $\eta_{diff}^{O_2}$ | *Pertes induites par la diffusion du dioxygène* | V |
| $\eta_e$ | *Surtensions générées par les demi réactions à l'électrode e* | V |
| $\eta_\theta$ | *Perte manquante au modèle* | V |
| $\eta_\theta^{H^+}$ | *Perte associée à un phénomène d'électrosorption des protons à la cathode* | V |
| $\eta_\Omega$ | *Pertes de tension ohmiques* | V |
| $\theta$ | *Espèce intermédiaire intervenant dans la réaction* | - |
| $\tau_k$ | *Constante de temps du phénomène* $Ph_k$ | s |
| $\tau_{X,k}$ | *Constante de temps du phénomène de diffusion de l'espèce X au point* $\mathcal{P}_k$ | s |
| $\varphi$ | *Constante d'ajustement du volume cathodique disponible* | ∅ |
| $\phi_k$ | *Chemin transitoire d'un phénomène* $Ph_k$ *entre un état initial et l'instant de la mesure* | - |

# LISTE DES ABREVIATIONS

| | |
|---|---|
| µDMFC | *micro Direct Methanol Fuel Cell* |
| µPAC | *micro Pile A Combustible* |
| µPEMFC | *micro Proton Exchange Membrane Fuel Cell* |
| AFT | *Analyseur de Fonction de Transfert* |
| AL | *Activation Layer* |
| AME | *Assemblage Membrane Electrode* |
| BCC | *Branche des Courants Croissants* |
| BCD | *Branche des Courants Décroissants* |
| BDS | *Balayage Dynamique fort Signal* |
| BF | *Basses Fréquences* |
| C | *Carbone* |
| CEA | *Commissariat à l'Energie Atomique* |
| CO | *Circuit Ouvert* |
| Cond*x* | *Jeu de conditions opératoires "x"* |
| DC | *Direct Current* |
| EIS | *Electrochemical Impedance Spectroscopy* |
| END | *Electrodes Non Dissociées* |
| ESEM | *Environmental Scanning Electron Micrographs* |
| FS | *Fort Signal* |
| GDL | *Gas Diffusion Layer* |
| GEB | *Gödel, Escher et Bach* |
| GENESYS | *Groupe Energie Electrique et Systémique* |
| HF | *Hautes Fréquences* |
| LAPLACE | *LAboratoire PLAsma et Conversion d'Energie* |
| LEPMI | *Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces* |
| Li -Air | *Lithium Métal Polymère* |
| Li-Ion | *Lithium ion* |
| Li-Po | *Lithium polymère* |
| LITEN | *Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et des Nanomatériaux* |
| LMP | *Lithium Métal Polymère* |
| MCD | *Multi Conditions* |
| MEB | *Microscope Electronique à Balayage* |
| MF | *Moyennes fréquences* |
| MSP | *Multi Spectres* |
| Ni-Cd | *Nickel Cadmium* |
| Ni-MH | *Nickel Métal-Hydrure* |
| OCV | *Open Circuit Voltage* |
| PS | *Petit signal* |
| Pt | *Platine* |
| PTFE | *Polytetrafluoroethylene* |
| QS | *Quasistatique* |
| SIE | *Spectroscopie d'Impédance Electrochimique* |
| UBF | *Ultra Basses Fréquences* |
| VER | *Volume Elémentaire Représentatif* |

# INTRODUCTION GENERALE

A partir du début des années 90, les développements conjoints de la micro électronique et des accumulateurs portables au lithium ion n'ont eu de cesse de catalyser l'industrie, entraînant les marchés grand public vers un développement foudroyant des produits nomades. Ces derniers, de plus en plus perfectionnés, et aux standards d'autonomie très exigeants, commencent néanmoins à essouffler les technologies d'accumulateurs actuellement accessibles. C'est la raison pour laquelle fleurissent dans les laboratoires, depuis quelques années, de nouvelles pistes, visant à proposer une alternative à l'omniprésent Li-Ion, à travers la miniaturisation des piles à combustible (PAC). L'effort part du constat que celles-ci, accompagnées du réservoir chimique adapté à la technologie dont elles procèdent, sont théoriquement capables de fournir beaucoup plus d'énergie électrique qu'un accumulateur, à puissance et encombrement proches. L'enjeu est donc à terme de libérer le développement des applications nomades, en conciliant leur sophistication et leur besoin d'autonomie.

Cependant, les PAC, quelle que soit leur technologie ou leur taille, sont encore sujettes à des problèmes majeurs. Le premier concerne leur durée de vie, aujourd'hui assez limitée. Les avancées sur ce point passeront par l'amélioration de la technologie, mais aussi par une maîtrise du pilotage des PAC au sein d'un système, celui-ci devant être assez mûr pour éviter toute situation potentiellement dégradante. Le second est de fait très lié au premier, puisqu'il vise la délicatesse de leur fonctionnement. Celui-ci ne peut être optimal que s'il est accompagné d'auxiliaires performants, pilotés de manière fine : débit des gaz, humidification, systèmes de purge des électrodes, régulation de pression ou de température... Les PAC, très jeunes dans la faune des composants électrochimiques (1938), ne sont pas encore, à l'heure actuelle, des composants électrochimiques naturellement robustes, et nécessitent une assistance intelligente et flexible. Bien entendu, ce constat est amplifié par la miniaturisation, et l'aspect nomade de l'application visée. Sur un système de production stationnaire manipulant de très grosses puissances, et n'ayant pas de grandes contraintes de compacité, il n'est pas très handicapant de multiplier les organes aptes à épauler la PAC dans sa tâche, quitte à ce qu'ils prélèvent pour leur fonctionnement un certain tribu énergétique (celui-ci devant tout de même faire l'objet d'une optimisation). Dans le cas d'un système de production énergétique miniature, nomade et de faible puissance, au contraire, il est vital de proscrire toute consommation superflue. Les organes d'assistance au fonctionnement devront être réduits au strict minimum, tout en étant capables de gérer de fortes contraintes d'environnement, liées à la dimension embarquée du système.

Les micro piles à combustible (µPAC) étudiées dans cette thèse, et les applications auxquelles elles sont destinées, n'échappent pas à cette problématique. Développées conjointement par STMicroelectronics et le CEA Liten, elles fonctionnent à l'hydrogène, et à l'oxygène de l'air (respiration), et sont amenées à être utilisées, dans un premier temps, dans un système de recharge portable d'accumulateurs. Nicolas Karst, dans sa thèse [Kar09] réalisée au CEA Liten, a focalisé ses travaux vers le problème majeur de ces µPAC : l'eau. L'eau, produit de réaction, est une composante fondamentale dans la qualité des performances électriques du composant. Ici, son influence est exacerbée par les caractéristiques géométriques et structurelles du système. L'aspect respirant des µPAC ajoute une couche de complexité supplémentaire au problème : la forte dépendance des performances à l'environnement, et notamment à l'humidité de l'air. N. Karst, après une étude expérimentale très poussée, aboutit à la conclusion que les µPAC ne peuvent se passer d'une batterie d'auxiliaires visant à maîtriser leur environnement pour une optimisation de la puissance

fournie et du rendement à travers une gestion *in situ* poussée de l'eau. Le tout est de réussir à concevoir ces organes d'assistance de manière à ce qu'ils puissent remplir leur vaste mission, tout en consommant très peu d'énergie, et en occupant très peu d'espace. Or, l'extrême complexité du comportement hydrique de la µPAC, en réponse aux variations de son environnement, ne facilite pas cette tâche. Concrètement, il est indispensable pour la mener à bien de passer par une étape de modélisation physique fine de tous les phénomènes impliqués. Celle-ci est l'objet de cette thèse, et doit rendre compte des interactions non triviales existant entre les performances électriques et l'environnement et, à terme, de créer le système de gestion le plus efficace possible.

Dans le Chapitre I, nous nous attacherons à décrire le contexte industriel entourant le développement des µPAC. En nous focalisant sur celles qu'ont développées STMicroelectronics et le CEA Liten, nous mettrons en évidence les éléments devant fatalement conduire à un comportement électrique complexe, imputable aux variations du contenu en eau. Ce constat étant fait, nous détaillerons les outils employés dans la suite pour la caractérisation hydrique de la µPAC concernée.

Dans le Chapitre II, nous utiliserons ces outils pour mener à bien une enquête expérimentale. Celle-ci nous permettra, par le croisement des diverses données qu'elle nous amènera, de relever quelques points clés du comportement de la µPAC, ceux-ci étant aptes à nous donner de fortes pistes pour la modélisation.

Cette dernière sera amorcée au Chapitre III, par la construction d'un modèle quasistatique. Celui-ci tâchera de rendre compte de l'influence sur les performances électriques, dans ce régime de fonctionnement, des conditions opératoires. Cela passera par la proposition d'un bilan hydrique, et par l'intégration de son impact sur les pertes physicochimiques régissant le comportement de la µPAC.

Enfin, aux Chapitre IV et Chapitre V, nous étendrons aux régimes dynamiques respectivement petit et fort signal les fruits récoltés au Chapitre III. Pour les deux régimes de fonctionnement, un modèle sera développé, prenant lui aussi en compte l'influence de l'eau dans le comportement de la µPAC, en fonction des conditions opératoires. Dans ce cadre, une attention toute particulière sera apportée à la cohérence du modèle dans son ensemble. Le croisement permanent de résultats nous évitera à ce titre de tomber dans certains pièges.

A ce titre, le Chapitre III sera précédé d'un préambule à la construction du modèle. Il montrera très succinctement l'homogénéité structurelle de celui-ci, quelque soit le régime de fonctionnement étudié. L'objectif est de permettre au lecteur d'avoir une vue d'ensemble sur le travail très détaillé mené aux Chapitres III, IV et V, et surtout de mettre en avant le lien les unissant.

# CHAPITRE I

## ETAT DE L'ART SUR LA MICRO GENERATION ELECTRIQUE

# INTRODUCTION

L'essor des télécommunications, les développements technologiques imprimés par les sphères militaire et médicale, ainsi que leurs prolongements dans l'économie grand public, n'ont eu de cesse, depuis le début du XX$^{ième}$ siècle, d'augmenter leurs exigences en termes de micro génération électrique portable.
Ce qui a commencé sérieusement avec les besoins des stations télégraphiques dans la première moitié du XIX$^{ème}$, et leur utilisation de piles Daniell (**Figure I-6**), se poursuit aujourd'hui par les demandes croissantes impliquées par l'explosion des produits nomades dits de loisirs, et de leurs fonctionnalités toujours plus développées, mais aussi par des applications biomédicales de plus en plus perfectionnées.

Les micro-sources énergétiques en général constituent l'élément clé de tout système embarqué de faible puissance, du smart phone au pacemaker, en passant par la montre à gousset. En répondant à des contraintes d'encombrement, de géométrie, d'environnement, ou encore de puissance, elles doivent leur assurer une autonomie et une robustesse maximales, et ce avec la plus grande durée de vie possible, ou à minima maîtrisée. Elles doivent de plus aujourd'hui s'aligner sur la miniaturisation des composants qu'elles alimentent.

Ces micro-sources peuvent procéder de divers mécanismes. Elles peuvent stocker et restituer une énergie mécanique, comme le font par exemple les montres automatiques, dont le ressort est remonté par les mouvements de l'utilisateur (Figure I-1).

**Figure I-1: Mécanisme pour montre à gousset automatique créé par Hubert Sarton (1748/1828) [HSw]**

Elles peuvent aussi s'alimenter d'une énergie thermique, restituée en énergie mécanique, comme le font par exemple certains systèmes récents de refroidissement, développés conjointement par MSI et Polo-Tech, qui utilisent la chaleur dissipée par un processeur pour mettre en route un micro-moteur Stirling, actionnant un ventilateur visant à refroidir le dit processeur (Figure I-2).

**Figure I-2: Système de micro génération thermo/mécanique à moteur Stirling MSI/Polo-tech [TTw]**

**Figure I-3: Sonde Thermo Life® comparée à une pièce d'un cent [TLw]**

Les micro sources électriques en particulier peuvent elles-aussi utiliser la chaleur de leur environnement pour produire de l'énergie, mais sous forme électrique. C'est ce que font les sources Thermo Life® par exemple (Figure I-3) : celles-ci, greffées sous la peau, sont aptes à alimenter un pacemaker, en utilisant la chaleur dégagée par le corps du patient. L'effet thermo électrique permettant ce type d'application est connu depuis longtemps, mais rencontre aujourd'hui un regain d'intérêt, d'une part grâce à ce que la maîtrise de plus en plus fine des nano matériaux permet de faire et d'autre part, à cause du contexte énergétique actuel, très orienté vers l'économie d'énergie et donc vers la récupération de chaleur et la cogénération.

La liste est en réalité très longue : micro turbine, µ-génération magnétique, pyroélectricité… Pour plus de renseignement à ce sujet, nous invitons le lecteur à consulter [Bru09].

Le cas qui nous intéresse plus particulièrement ici concerne la micro génération "électrochimique", c'est-à-dire dans laquelle l'énergie électrique est issue de la conversion d'une énergie chimique. Ce type de générateur tire profit de la circulation d'électrons occasionnée par la réaction d'oxydoréduction globale survenant entre deux espèces, séparées par un électrolyte capable de conduire les ions intervenant dans la réaction.

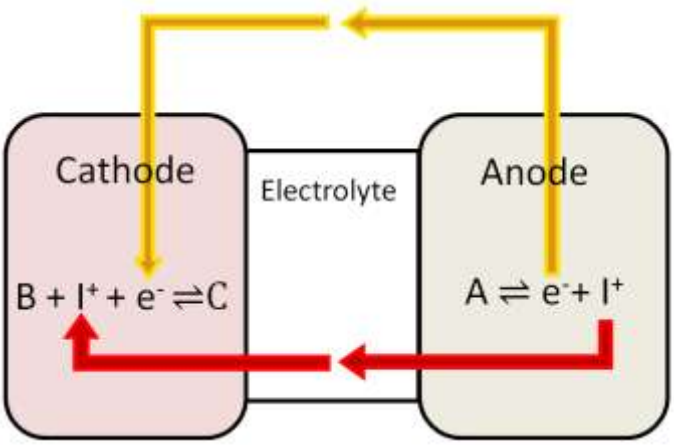



**Figure I-4: Schéma de principe d'une cellule électrochimique**

En dehors des spécificités liées à leur structure, aux matériaux ou aux espèces électrochimiques employées, c'est de cette manière dont fonctionnent tous les générateurs électrochimiques, à commencer par les piles primaires jetables (alcalines, salines, lithium…).

**Figure I-5 Famille de piles primaires jetables [SBw]**

Nous nous focaliserons pour notre part sur les micro-générateurs électrochimiques modernes "rechargeables", ou "cyclables" : les µ-accumulateurs, et les systèmes réservoir de gaz/micro pile à combustible. Les deux familles représentées par ces composants sont au cœur de forts enjeux industriels (téléphonie, informatique portables et médecine notamment), résultant en de nombreuses recherches et avancées, sur lesquelles nous apporterons quelques éléments dans ce chapitre. A la suite de cela, notre attention se portera très rapidement plus précisément sur la micro pile à combustible, en étudiant le contexte de ses développements technologiques actuels, puis en convergeant vers une description du composant développé conjointement par STMicroelectronics et le CEA Liten, objet de notre étude. Il s'agit d'une micro pile à combustible à membrane échangeuse de protons (µPEMFC : *micro proton exchange membrane fuel cell*), fonctionnant à l'hydrogène, et respirant l'oxygène de l'air. Nous nous attacherons à mettre en relief les spécificités de cette µPEMFC vis-à-vis de ses homologues plus "classiques", ainsi que les points sensibles en découlant, c'est-à-dire notamment l'impact majeur des très fortes variations de son contenu en eau sur ses performances.
Après un petit état de l'art des méthodes de caractérisation permettant d'étudier le comportement hydrique des PEMFC, au centre de notre problème, nous décrirons les outils retenus, à savoir les méthodes de caractérisation par mesures électriques.

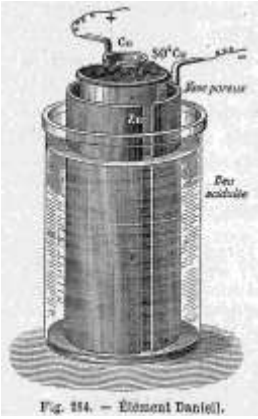



**Figure I-6: Croquis d'une cellule de pile Daniell [WAw]**

# I.1. LA MICRO GENERATION ELECTROCHIMIQUE : CONTEXTE INDUSTRIEL

## I.1.1. Les besoins

La démocratisation de la micro électronique a permis le développement et la mise sur le marché de produits nomades de plus en plus perfectionnés, intégrés, et multifonctionnels. Ceux-ci embarquent à leur bord des millions d'éléments, nécessitant un apport électrique sur la durée. Nous parlons ici d'objets dont la somme des besoins en puissance électriques s'étale de quelques mW (appareillage médical intra corporel) à quelques Watts (téléphones portables, ordinateurs ultra portables) pour fonctionner.
En dehors de la puissance qu'est capable de fournir une µ-source électrochimique, il faut que celle-ci contienne/ait à disposition une quantité d'énergie suffisante, en regard des besoins d'autonomie de l'application visée, et ceci pour un encombrement minimal. C'est pourquoi la notion d'énergie spécifique est importante ($Wh.kg^{-1}$). Celle-ci décrit la quantité d'énergie que peut contenir un élément de stockage dans une masse donnée.

Les sources électrochimiques doivent de fait suivre la tendance de miniaturisation des applications qu'elles alimentent, et doivent se plier aux exigences de puissance/autonomie croissantes, demandées par des objets de plus en plus sophistiqués.
C'est pourquoi la recherche axe ses efforts sur l'intégration de ces sources, allant jusqu'à leur implémentation directe en tant que micro composants dans les puces qu'elles alimentent.

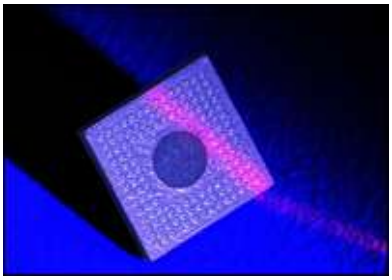


**Figure I-7: Asic avec µ-Source Li-Métal développé au CEA Liten, démonstration de faisabilité (2005) [LIw]**

Dans ce cadre, l'utilisation du silicium comme substrat direct trouve tout son sens. Nous

allons maintenant proposer un aperçu de l'état de l'art du développement de ces µ-sources, en exposant le besoin dont elles découlent.

## I.1.1. Les accumulateurs portables

Le monde de la petite génération électrochimique a réellement explosé à partir de la seconde guerre mondiale, les équipements militaires à tous les niveaux ayant évolué vers un fort besoin d'autonomie. A cet effet, l'industrie dédiée a développé et fourni un grand nombre de produits axés vers la stabilité et la portabilité.

**Figure I-8: Pile Pertrix 4.5V (1940) [DSw]**

Ce n'est en revanche que dans les années 50 qu'est apparue une version viable de ce qui allait évoluer plus tard en une large famille d'accumulateurs *portables* (et par essence, rechargeables) : l'accumulateur Nickel-Cadmium (Ni-Cd).

L'apparition sur le marché de ce type de produit est somme toute très récente. Les accumulateurs portables Ni-Cd, encore très employés, sont voués à disparaître, à cause de l'aspect très polluant du Cadmium qu'ils contiennent. Ils font néanmoins preuve d'une grande cyclabilité, malgré les contraintes d'utilisation posées par le très fort effet mémoire qu'ils subissent.
Une alternative, initiée dans les années 70, mais arrivée à maturité et surtout à stabilité 20 ans plus tard (1989), sont les accumulateurs Nickel Métal-Hydrure (Ni-MH). Ceux-ci ont une énergie spécifique plus élevée que leurs homologues Ni-Cd (75 $Wh.kg^{-1}$ contre 50 $Wh.kg^{-1}$ pour le Ni-Cd), mais une moins grande cyclabilité (500 à 1000 cycles contre 2000 pour le Ni-Cd). Ces deux grandes familles de produits sont ce que l'on appelle communément aujourd'hui les piles rechargeables.

**Figure I-9: Accumulateurs Ni-MH et Ni-Cd SAFT [SAw]**

Puis sont arrivés sur le marché en 1991 les premiers accumulateurs Lithium-Ion (Li-Ion), alors commercialisés par Sony. Ces accumulateurs résolvaient le problème persistant depuis les années 70, à savoir la forte instabilité du lithium à l'état métallique, en proposant un système d'électrodes d'insertion, aptes à accueillir le Li sous sa forme ionique.
Ils peuvent théoriquement atteindre 1200 cycles, mais ont surtout une énergie spécifique bien au-dessus de celle de ses concurrents (100 à 150 $Wh.kg^{-1}$).
C'est ce qui en a fait par la suite le point central de très forts axes de recherche, tendant vers l'intégration et la miniaturisation, explorant un très large panel de déclinaisons technologiques de l'utilisation du lithium.

**Figure I-10: Batterie Li-ion Nokia pour telephone portable [NOw]**

Dans les rangs de ces dérivés, on peut noter l'existence des accumulateurs Li-Po (lithium polymère), LMP (lithium métal polymère), lithium phosphate, Li-Air (cette dernière est très récente, et très prometteuse à tous les niveaux).
Du point de vue de l'intégration, de multiples travaux sont menés autour des constructions par dépôts de couches ultra-minces. Ceux-ci peuvent se faire sur des substrats souples de type polymère, comme le montre la **Figure I-11**, exposant un produit réalisé par le CEA Liten. Ce type de µ-accumulateur, utilisant le lithium métallique, est apte à être intégrée de manière très flexible à de très petits systèmes.

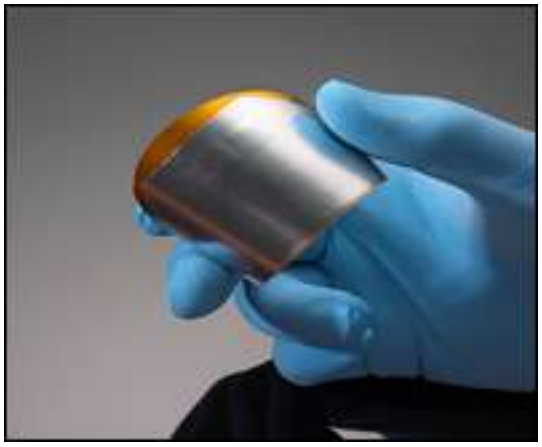


**Figure I-11: Accumulateur au Li métallique CEA Liten (2009) [LIw]**

Le dépôt de couches minces peut aussi se faire sur le silicium, ce qui permet potentiellement d'intégrer directement l'accumulateur sur un micro circuit intégré, et de lui allouer des tâches d'alimentation très ciblées. C'est par exemple ce savoir faire qu'est en train de développer STMicroelectronics, en coopération avec le CEA Liten et Front Edge Technology (Figure I-

12).

**Figure I-12: Accumulateur au Lithium Phosphore Oxynitride, substrat Si STMicroelectronics (2009) [INw]**

Le constat néanmoins formulé vis-à-vis de ces technologies d'accumulateurs est le fait qu'ils peinent encore, malgré leurs progrès permanents à tous les niveaux, à s'aligner sur la gourmandise énergétique des appareils nomades modernes, dont la multifonctionnalité rend le critère d'autonomie difficilement accessible.

Or une alternative potentielle à cela reste la génération électrochimique par µPAC (micro pile à combustible), puisque le réservoir chimique devant leur être associé est théoriquement capable de démultiplier l'énergie spécifique de la µ-source. Dans [Bru09] est évoquée la multiplication par 4 (600 à 800 $Wh.kg^{-1}$) de cette densité pour le cas d'un stockage d'hydrogène sous forme d'hydrure chimique. C'est sur cette solution technologique que nous allons nous pencher maintenant.

## I.1.2. Les µPAC

Les µPAC font parler d'elles depuis quelques années, comme un potentiel remplaçant du Li-ion, capable de fournir une autonomie supérieure à celui-ci, ou comme un auxiliaire permettant de rallonger cette autonomie, en autorisant plusieurs recharges d'accumulateurs. Plusieurs constructeurs viennent à peine de sortir leurs systèmes à µPAC. A l'automne 2009, Toshiba a proposé, exclusivement au marché japonais, son premier système de recharge, basé sur des µPAC fonctionnant au méthanol (DMFC) et à l'air ambiant :

**Figure I-13: Système de recharge à µDMFC Dynario de Toshiba (2009) [AKw]**

Les cartouches de méthanol/eau, vendues séparément, permettent de recharger le réservoir interne alimentant la réaction d'oxydoréduction. Ce type de système rejette du $CO_2$ et de l'eau (non utilisée par la réaction).

La firme Singapourienne Horizon a sorti, a l'été 2010, un système de recharge complet à µPEMFC. Celles-ci fonctionnent à l'oxygène de l'air, et à partir de l'hydrogène stocké sous forme gazeuse dans une matrice métallique contenue dans une cartouche. Lorsque celle-ci est vide, elle peut être rechargée par l'utilisateur grâce à l'hydrogène produit par une station d'électrolyse de l'eau.

**Figure I-14: Système de recharge complet à µPEMFC et à électrolyseur MiniPack HORIZON (2010) [ITw]**

La société suédoise MyFC propose des produits similaires. Samsung, Toshiba, Nec, Motorola et bien d'autres, s'inscrivent dans ce mouvement, et cherchent même à terme à remplacer directement la batterie des téléphones et des ordinateurs portables par des µPAC, de technologies diverses : méthanol direct, hydrogène, éthanol, dont les avantages et inconvénients sont discutés dans [Kar09]. On peut voir apparaître des prototypes de plus en plus avancés de ces applications sur la plupart des salons technologiques dédiés.

**Figure I-15: Prototypes d'appareils à µPAC (Samsung, Nec, Toshiba) [MAw, ETw, UGw]**

C'est dans ce contexte que s'inscrit STMicroelectronics. En partenariat avec le CEA Liten, la société a démarré un programme de recherche visant à produire des µPEMFC, fonctionnant à l'hydrogène, et à l'oxygène de l'air ambiant. Ce choix de combustible a été fait, à cause de la

forte densité énergétique qu'il promet. L'intérêt de la technologie est qu'elle est basée sur une impression jet d'encre en couches minces de la µPEMFC sur un substrat silicium, au cœur du savoir faire de ST. L'objectif à court terme est de concevoir, à l'instar de ce qui est fait par Toshiba et Horizon, un système de recharge pour applications portables, dont la **Figure I-16** expose un exemple de prototype réalisé au CEA Liten.

**Figure I-16: Système de recharge µPEMFC à $H_2$/Air CEA Liten (2008) [LIw]**

Sur la Figure I-16 , comme sur les systèmes Toshiba et Horizon, on peut constater la présence d'une grille d'aération. Celle-ci permet à la µPEMFC de prélever l'$O_2$ de l'air.
Un partenariat a été établi par STMicroelectronics et BIC pour que ces derniers conçoivent et produisent les cartouches destinées à produire l'$H_2$ nécessaire au fonctionnement des µPEMFC. Celles-ci embarquent dans deux compartiments du borohydrure de sodium et de l'eau qui, en réagissant, produiront de l'$H_2$ (Figure I-17).

**Figure I-17: Prototypes BIC de cartouches au borohydrure de sodium (2008) [LIw]**

Un aperçu du contexte industriel assez animé entourant la micro génération électrochimique, et notamment les sources à base de stockage/µPAC ayant été donné, nous allons maintenant expliquer plus précisément la constitution et le fonctionnement des µPEMFC, en commençant par une description du fonctionnement des PEMFC $H_2/O_2$ en général.

# I.2. FONCTIONNEMENT ET PARTICULARITES D'UNE μPEMFC

## I.2.1. Fonctionnement général d'une PEMFC

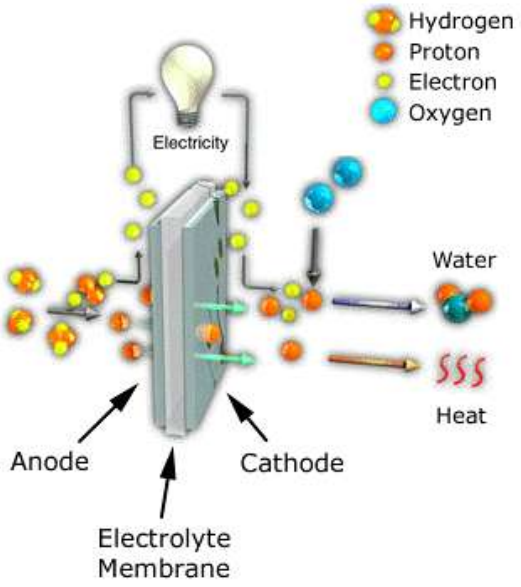



**Figure I-18: Illustration schématique du fonctionnement d'un mono cellule de PEMFC $H_2/O_2$ [Kar09]**

La PEMFC $H_2/O_2$ procède de la réaction d'oxydoréduction entre de l'hydrogène à l'anode et de l'oxygène à la cathode, à basse température, avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur comme représenté sur le schéma de la Figure I-18.

Les électrodes sont les sièges des demi-réactions électrochimiques suivantes :

Oxydation de l'$H_2$ (anode) : $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$

Réduction de l'$O_2$ (anode) : $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$ **(I-1)**

Réaction globale : $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons H_2O + électricité + chaleur$

Dans un système idéalisé, les molécules d'$H_2$ se dissocient en protons et en électrons à l'anode. Après avoir migré à travers l'électrolyte, les protons $H^+$ vont réagir à la cathode avec les molécules d'oxygène et les électrons distribués par l'intermédiaire du circuit externe permettent l'alimentation d'un appareil. A l'issue de cette réaction il y a formation d'eau et de chaleur. Ces réactions nécessitent la présence d'un catalyseur. L'un des catalyseurs le plus utilisé pour ce type de pile est le platine.
L'$O_2$, dans les macro PEMFC, peut provenir directement de bouteilles sous pression. Il peut aussi provenir de l'air, approvisionné lui aussi à partir de bonbonnes, ou en provenance de l'air.
Une cellule élémentaire produit une tension limitée, avec un maximum théorique à 1,23 V (25°C, 1 bar).
Un des éléments fondamentaux du bon fonctionnement de ce type de cellule est l'eau. Elle est produite à la cathode, et constitue autant un vecteur de pertes de performances qu'un composant indispensable. Nous allons maintenant nous attacher à décrire son comportement

et son influence dans le cas général des PEMFC $H_2$/air, puis verrons comment son influence devient si problématique et fondamentale dans le cas des µPEMFC.

## I.2.2. Les transferts d'eau dans une PEMFC

### I.2.2.1. Rappel de la structure d'une PEMFC "classique"

Nous commencerons par décrire les différents transferts d'eau pouvant se faire dans une $H_2$/Air fermée de constitution classique, afin par la suite de mettre en avant les particularités que le phénomène de respiration induit dans une PEMFC procédant de cette technologie. Une pile à combustible $H_2$/Air classique est constituée d'un empilement de diverses couches, décrit par la Figure I-19.

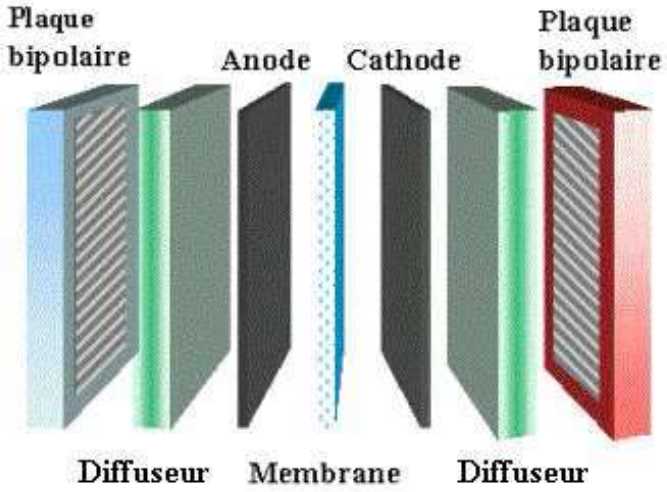



**Figure I-19: Vue éclatée d'une PEMFC fermée [Kar09]**

Une PEMFC "classique" (c'est-à-dire une PEMFC pressée et fermée, alimentée en gaz par des amenés sous pression) est structurellement centrée autour d'un électrolyte solide, formant une membrane. Elle est souvent faite de Nafion, polymère commercialisé par Dupont de Nemours. Son rôle est de conduire les protons intervenant dans la réaction d'oxydoréduction entre $H_2$ et $O_2$, tout en étant théoriquement imperméable aux gaz, et en ne conduisant pas les électrons. Cette membrane est prise entre deux électrodes; l'assemblage ainsi constitué est nommé AME (Assemblage Membrane Electrode).
Ces électrodes sont généralement elles mêmes constituées de deux couches aux propriétés distinctes.
Au plus près de la membrane, il y a la couche active (active layer : AL). Elle est formée d'un réseau très poreux constitué de carbone, de Nafion, et de grains de platine. La porosité permet la circulation des gaz réactifs, le carbone permet la conduction des électrons issus de la réaction, et le Pt, réparti dans le volume de l'AL sous forme de grains, est le catalyseur rendant la réduction de l'$H_2$ à l'anode et l'oxydation de l'$O_2$ à la cathode, possibles à une vitesse acceptable. Le Nafion quant à lui est présent pour assurer la continuité de milieu entre l'AL et la membrane, et pour améliorer le transfert des protons participant à la réaction vers (anode) ou à partir de (cathode) la membrane.
Vers l'extérieur des électrodes se trouve la couche de diffusion (Gas Diffusion Layer : GDL). Cette couche est conductrice électronique, constituée d'un réseau de carbone poreux (formé par déposition, ou par tissage de fibres), permettant d'assurer la conduction des électrons issus de la réaction ayant lieu à l'AL. Son rôle est de répartir les gaz entrants, pour optimiser leur

surface d'accès à l'AL. De même, elle permet d'évacuer l'eau de l'AL, ou de la stocker, éloignant ainsi temporairement la PEMFC des situations de noyage ou d'assèchement. Elle permet dans la majorité des cas d'améliorer les performances de la PEMFC.
Les propriétés hydrophobes ou hydrophiles des électrodes sont elles aussi maîtrisées (l'hydrophobicité peut être obtenue par l'adjonction de PTFE dans la composition du matériau poreux de l'électrode), de manière à mieux gérer les transferts d'eau.

A l'extérieur de ces électrodes, on trouvera les plaques bipolaires, dans le cas d'une PAC en série au sein d'un stack, ou des plaques terminales dans le cas d'une monocellule. En contact avec la GDL, elles jouent le rôle de collecteurs de courant (elles ont donc une très bonne conductivité électronique). Des canaux y sont gravés, répartissant les gaz à la surface de la GDL. C'est par leur intermédiaire que l'on compresse l'AME, pour que éviter les fuites de gaz.

### I.2.2.2. Transferts d'eau au sein d'une PEMFC

Supposons qu'un courant ou une tension soit imposé(e) à cette PEMFC, et que cette grandeur soit stabilisée, dans de bonnes conditions de fonctionnement.

En termes d'entrées, deux sources sont susceptibles d'augmenter le contenu global en eau de la PEMFC. Premièrement, la réaction d'oxydoréduction entre l'hydrogène apporté à l'anode, et l'oxygène de l'air présent à la cathode, va produire de l'eau à la cathode (Cf. (I-1)).
Contrairement à ce qui est couramment vu dans la littérature, l'eau est en réalité souvent produite sous forme liquide, notamment lorsque la température au voisinage du lieu où la réaction a lieu n'excède pas 80°C, comme cela est exposé dans [Zha08] (p43 & p386) :

| Form of water product | Temp °C | $\Delta\bar{g}_f$, kJ/mole | Max EMF | Efficiency limit |
|---|---|---|---|---|
| Liquid | 25 | -237.2 | 1.23V | 83% |
| Liquid | 80 | -228.2 | 1.18V | 80% |
| Gas | 100 | -225.3 | 1.17V | 79% |
| Gas | 200 | -220.4 | 1.14V | 77% |
| Gas | 400 | -210.3 | 1.09V | 74% |
| Gas | 600 | -199.6 | 1.04V | 70% |
| Gas | 800 | -188.6 | 0.98V | 66% |
| Gas | 1000 | -177.4 | 0.92V | 62% |

**Tableau I-1: Tableau présentant l'état sous laquelle l'eau est produite dans une PEMFC [Zha08]**

Nous partirons de cette hypothèse de travail par la suite, étant donné que tous nos tests expérimentaux se feront à une température de pile n'excédant pas les 45°C.
Deuxièmement, les gaz réactifs sont souvent humidifiés : ils apportent donc eux aussi de l'eau, sous forme gazeuse, au cœur de la PEMFC.

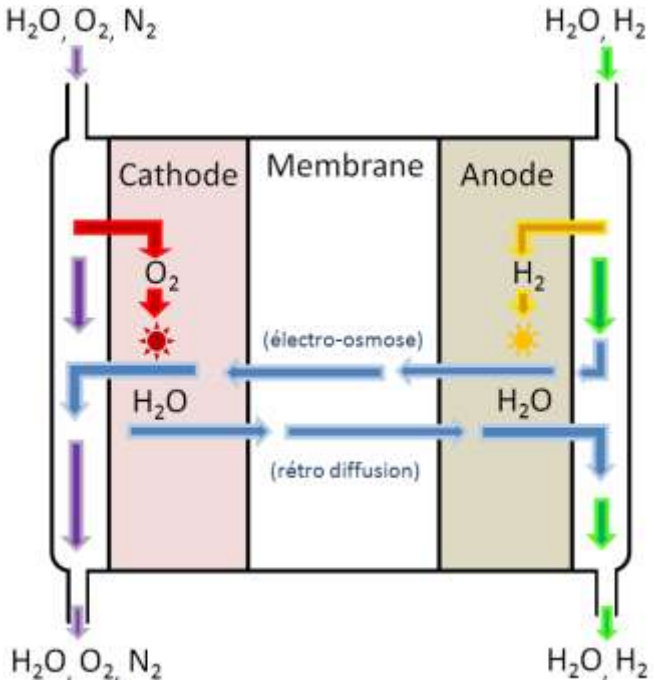



**Figure I-20: Vue schématique en coupe d'une PEMFC fermée, représentation des transferts d'eau**

En interne, plusieurs transferts d'eau peuvent avoir lieu. Les protons issus de l'oxydation de l'$H_2$ et circulant dans la membrane de l'anode vers la cathode vont entraîner de l'eau dans leur sillage, pour l'amener à la cathode. C'est le phénomène d'électro-osmose. Cela contribue à déshydrater l'anode, c'est-à-dire à accentuer le gradient de concentration en eau entre les deux électrodes. "La nature ayant horreur des désiquilibres", ce gradient va naturellement avoir tendance à être compensé par un afflux d'eau en provenance de la cathode, qui viendra réhydrater l'anode. C'est le phénomène de rétrodiffusion.
Ces deux phénomènes contribuent évidemment à faire varier le contenu en eau du Nafion de la membrane et des AL, et celui des pores des électrodes (c'est ce que nous appellerons le milieu interstitiel). Ils dépendent de plus du traitement appliqué à la membrane, puisque celle-ci contient par construction des sites hydrophiles et hydrophobes (ce dernier point est aussi vrai pour les électrodes), ainsi que de son épaisseur. Ils sont aussi largement conditionnés par les paramètres opératoires autour desquels la PEMFC se sera stabilisée. La température de la membrane affectera sa conductivité protonique. Cela aura pour effet d'altérer le phénomène d'électro osmose, ainsi que les performances électriques, et donc la production d'eau à la cathode. Une modification de température peut ainsi modifier en profondeur l'équilibre hydrique via son influence sur la membrane.

En termes de sorties, l'eau peut être évacuée lorsque les gaz sont circulants : une partie du gaz apporté, en excès, n'est pas utilisée et est évacuée par une sortie. Elle entraîne alors avec elle de l'eau, sous forme liquide et/ou gazeuse. La maîtrise du débit circulant est une méthode connue pour la gestion du contenu en eau de la PEMFC. Elle nécessite néanmoins la mise en place d'un certain nombre d'auxiliaires (électrovannes, débitmètres de précision…) dont la gestion énergétique devra être soignée. L'utilisation et la maîtrise d'un débit circulant sont d'autant plus cruciales lorsqu'il s'agit de PEMFC $H_2$/Air : l'air ne contient que 21% d'$O_2$, il faut donc qu'il soit bien hydraté, et que son débit soit élevé, pour éviter que l'$N_2$ n'inerte la cathode. Ce débit élevé va cependant avoir un effet très asséchant sur la cathode, il y aura donc un équilibre délicat à trouver et à préserver, et ce pour chaque point de fonctionnement.

Pour résumer, les transferts d'eau dans une PEMFC sont variés et complexes, interagissant les uns avec les autres. Nous allons maintenant aborder leurs effets sur les différents phénomènes physiques et chimiques régissant le fonctionnement de la PEMFC. Nous verrons que ces phénomènes rétroagissent eux-mêmes sur l'état hydrique.

## I.2.3. Influence qualitative et macroscopique des mouvements d'eau sur les phénomènes physicochimiques

### I.2.3.1. Influence sur les phénomènes d'activation

L'eau est plus qu'un produit de réaction. C'est un élément essentiel au bon fonctionnement d'une PEMFC.
La première raison à cela est qu'elle conditionne fortement la capacité que la réaction d'oxydoréduction aura à se faire, c'est-à-dire la qualité de l'activation, et ce, par plusieurs biais.
En effet, la réaction en elle-même a lieu autour des grains de platine dont la couche active des électrodes est constellée. Il est à noter que ces grains de platine sont répartis de manière discrète dans le volume de la matrice poreuse de l'AL. Ils jouent le rôle de catalyseur. D'autres catalyseurs, moins nobles et donc moins coûteux, sont à l'étude, mains le platine reste le plus efficace et le plus répandu. Dans le cas des couches actives ultrafines, les grains de platine sont d'ailleurs le seul constituant, déposés directement sur la membrane, ou sur un film cristallin ([Wan07]), et constituent à eux seuls le réseau poreux. Ce n'est pas le cas qui nous intéresse ici.
Pour que la réaction puisse se faire sur un grain de platine donné, son environnement immédiat doit répondre aux conditions dites du point triple. Les conditions du point triple sont les suivantes :

-Il faut que l'environnement local immédiat permette l'arrivée des réactifs gazeux nécessaires à la réaction ($H_2$ pour l'anode et $O_2$ pour la cathode)
-Il faut que l'environnement local immédiat permette la conduction des protons (ce qui sous entend que le Nafion présent dans l'électrode doive être hydraté, et/ou que les pores d'électrode voisins du grain de Pt contiennent de l'eau, pour que les protons puissent circuler du site actif vers la membrane, ou inversement).
-Il faut que l'environnement local immédiat permette la conduction électronique (c'est presque toujours le cas, le grain de platine étant supporté par une matrice constituée de carbone, dont les propriétés conductrices sont peu dépendantes des conditions d'hydratation, de température, ou de pression).

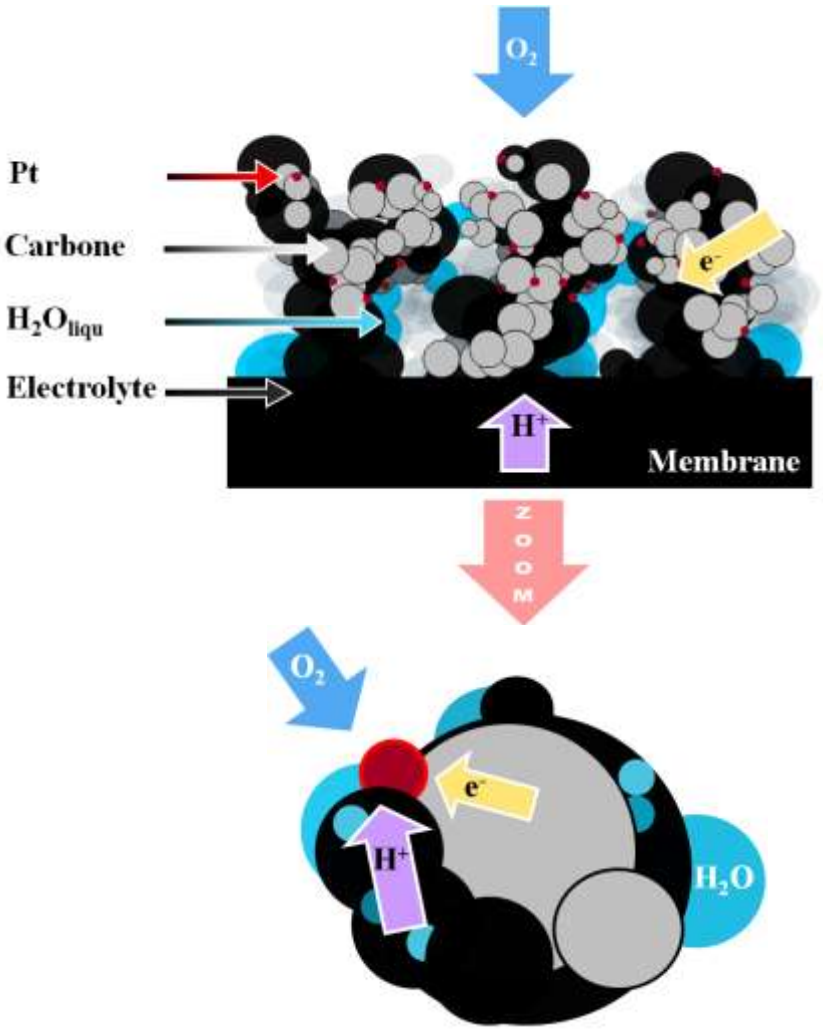



**Figure I-21: Illustration schématique d'un point triple réussi sur un grain de Pt à la cathode : approche de l'$O_2$, conduction électronique, transfert protonique possibles.**

Si un grain de platine donné et son environnement immédiat ne remplissent pas ces trois conditions, le grain est inactif. Beaucoup de grains inactifs impliquent une surface active réduite, et donc de faibles performances, liées à des problèmes dits d'activation. Or, on remarquera que non seulement les deux premières conditions du point triple sont conditionnées par l'eau, mais qu'elles impliquent des situations hydriques antagonistes. En effet, pour que les gaz puissent être présents dans le voisinage immédiat du grain de platine (premier point), il faut que l'environnement de celui-ci ne soit pas trop saturé d'eau liquide. Si c'était le cas, les gaz ne pourraient facilement atteindre le grain, à moins qu'ils ne se dissolvent dans l'eau liquide, ce qui sera surtout problématique si l'épaisseur d'eau liquide à traverser est importante.
Pour aller dans le sens du premier point à respecter, il faut qu'il y ait peu d'eau liquide, donc une hydratation limitée, du voisinage du grain de platine.

A contrario, pour que les $H^+$ puissent quitter (anode) ou atteindre (cathode) le grain de platine, il faut que le Nafion l'enrobant partiellement soit bien hydraté, et/ou que les pores le jouxtant contiennent de l'eau liquide en quantité suffisante pour que les protons puissent y diffuser.
En effet, en ce qui concerne la conduction des protons, plus le Nafion contiendra d'eau liquide, plus sa conductivité protonique sera élevée. Des études ([Kav07], [Cho03]) montrent

par ailleurs que le Nafion contiendra d'autant plus d'eau liquide que le milieu avec lequel il est en contact (ici, le milieu interstitiel, c'est-à-dire les pores d'électrode) est saturé en eau (vapeur très saturée, ou eau liquide). Enfin, [Wan07] par exemple met en avant l'existence du phénomène de diffusion des protons dans l'eau liquide, et en tient compte dans sa modélisation.
Le transfert local des protons se fera donc bien dans un milieu très hydraté, que ce soit par conduction dans le Nafion, ou par une diffusion sur une courte distance dans l'eau des pores.
Pour aller dans le sens du deuxième point à respecter, il faut qu'il y ait un maximum d'eau liquide, donc une forte hydratation, au voisinage du grain de platine.

L'équilibre entre ces deux conditions antagonistes est donc très délicat, et est totalement déterminé par la quantité d'eau liquide présente dans le milieu poreux de l'électrode, qui lui-même conditionne le contenu en eau du Nafion la constituant, et par extension, du Nafion constituant la membrane.

Par ailleurs, cette membrane, même saine, n'est jamais parfaitement imperméable aux gaz, et n'est pas un isolant électronique idéal.
D'une part, un faible courant de court-circuit peut circuler directement d'une électrode à l'autre, shuntant le circuit électrique externe, et donc grevant d'autant le courant électrique efficacement produit par la réaction.
D'autre part, une infime partie des gaz peuvent traverser la membrane. Ce phénomène est connu sous le nom de cross over. Il concerne plus particulièrement l'$H_2$, molécule bien plus fine que l'$O_2$ et qui par conséquent se fraie un chemin beaucoup plus facilement (ceci dit le cross over d'$O_2$ a de fortes chances de ne pas être négligeable).
Le cross over, s'il est aggravé, par exemple dans le cas d'une membrane fragilisée, fissurée, ou percée, peut conduire à de drastiques chutes de performances, via une réduction de la surface active effective (augmentation des pertes liées à l'activation). En effet, une molécule d'$H_2$ ayant fui à travers la membrane et réagissant à la cathode avec une molécule d'$O_2$ ne fournira pas d'électrons au circuit extérieur : la réaction se fera directement, en circuit fermé, au voisinage du grain de Pt où les gaz se seront rencontrés, baissant le potentiel électrochimique global vu de l'extérieur : c'est la combustion (ou recombinaison) catalytique.
Or, un assèchement de la membrane favorise le cross over, et donc limite la qualité de l'activation [Ina06].

### I.2.3.2. Influence sur les phénomènes de diffusion des gaz

Imaginons maintenant un grain regroupant les conditions locales du point triple, et notamment, que sa situation soit favorable au contact avec l'espèce gazeuse concernée et avec les protons (départ ou arrivée).

Pour que ce grain et son environnement immédiat soient effectivement le siège d'une réaction, il faut déjà que l'espèce gazeuse concernée puisse les atteindre. Il faudra donc que le milieu poreux laisse un chemin disponible à ce gaz entre son point d'entrée dans l'électrode, et le grain de platine au cœur de l'AL. Plus le chemin sera complexe et bouché, plus l'espèce gazeuse concernée rencontrera de problèmes de diffusion, qui impacteront directement les performances électriques de la PEMFC. Or la difficulté de ce chemin sera déterminée, outre la structure native du réseau poreux, par la présence d'eau liquide au sein de celui-ci. Plus il y aura d'eau liquide dans les pores entre le point d'entrée du gaz dans l'électrode et le grain de platine, plus il aura de mal à se frayer un chemin, plus les problèmes de diffusion gazeuse seront importants. C'est ce que permet d'imaginer la **Figure I-22** : un "encombrement" en eau

liquide du tissu poreux laisse moins de surface aux gaz pour diffuser. Cette situation poussée à l'extrême est ce qu'on appelle un "noyage" (ou "engorgement").
La présence d'une GDL éloigne la PEMFC de la situation de noyage ou d'assèchement, même si elle implique que le gaz a plus de distance à parcourir pour arriver jusqu'aux grains de platine de l'AL. Plus généralement, elle améliore la gestion de l'eau quelle que soit sa phase, en lui servant de zone tampon. Si l'AL doit être désengorgée par un flux de gaz circulant, la GDL permet en quelque sorte de mettre en attente l'eau excédentaire, le temps que celle-ci soit évacuée. Réciproquement, la GDL, si elle contient de l'eau, peut naturellement hydrater une AL asséchée, par exemple, suite à une rétrodiffusion momentanément trop forte. Elle agit comme une sorte de réservoir passif, évitant naturellement aux transferts d'eau de devoir se faire en flux tendus. Son caractère hydrophobe est malgré tout favorisé par la présence de PTFE.

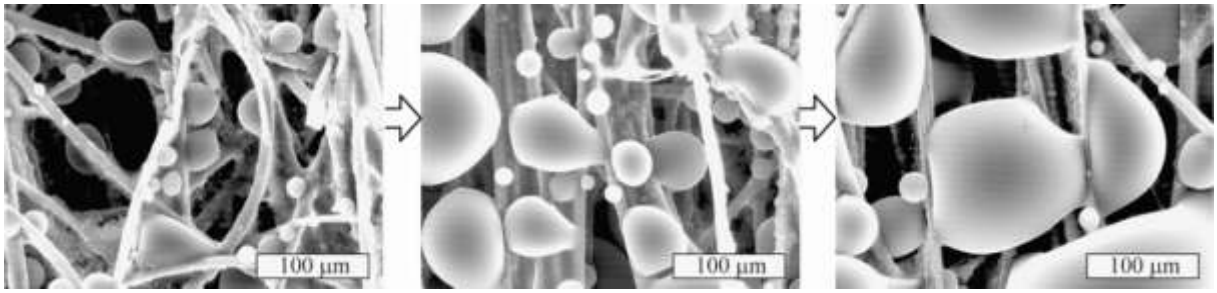



**Figure I-22: Vues ESEM (Environmental Scanning Electron Micrographs) successives d'un milieu poreux constitué de carbone tissé (GDL) en plein processus de forte hydratation**
**[Nam09]**

Notons que les problèmes de diffusion gazeuse sont largement majoritaires à la cathode. En effet, l'$O_2$ est une plus bien grosse molécule que l'$H_2$. l'$H_2$ est très volatile, et a tendance à réussir à se frayer un chemin à peu près partout, là ou l'$O_2$ a une diffusion beaucoup moins aisée. A cela s'ajoute que la cathode est le siège de la production d'eau liquide. Même si la rétrodiffusion pousse dans le sens, à long terme, d'un équilibre hydrique entre cathode et anode, il n'en reste pas moins vrai qu'en fonctionnement, la cathode est plus sujette à des problèmes provoqués par la saturation en eau que l'anode. Dans les faits, et dans la suite, la diffusion anodique d'$H_2$ sera le plus souvent négligée.

### I.2.3.3. Influence sur les phénomènes de conduction et de diffusion protonique dans les électrodes

De même, même si l'environnement *immédiat* du grain de platine est favorable au transfert des protons (via le Nafion hydraté ou par diffusion directe dans l'eau des pores), il faut que ceux-ci puissent ensuite voyager du grain vers la membrane (anode) ou de la membrane vers le grain (cathode). Pour que cela soit possible, il faut que l'électrode offre un chemin complet bien hydraté, notamment via le Nafion des électrodes, entre le grain actif et la membrane. Sans cela, la PEMFC accusera des chutes de performances électriques, dues à des problèmes de conductivité protonique du Nafion *des électrodes*. Là encore, la GDL éloigne théoriquement ces problèmes.
Encore une fois, on remarque que les exigences d'une bonne diffusion des gaz et d'une bonne circulation des protons sont antagonistes, accentuant la complexité de l'influence de l'eau.

### I.2.3.4. Influence sur les phénomènes de conduction des protons dans la membrane

Si les gaz ont pu atteindre des grains de Pt remplissant les conditions du point triple, et que le trajet des protons est possible entre ces grains et la membrane, il reste à ces protons à circuler dans la membrane par conduction, de l'anode vers la cathode, pour que la PEMFC puisse délivrer du courant. Là encore l'eau joue un rôle de premier plan. Le Nafion de la membrane doit en effet être hydraté pour conduire les protons. Une membrane asséchée impliquera invariablement un fonctionnement très limité, voire inexistant. Les protons ne pouvant y circuler correctement, la réaction d'oxydoréduction n'aura pas lieu ou presque pas, et la PEMFC ne pourra débiter de courant électrique. Plus le Nafion de la membrane contiendra d'eau liquide, plus sa conductivité protonique sera élevée. D'autre part, de manière générale, plus la température du Nafion est élevée, plus sa conductivité protonique est élevée.

Les problèmes de transfert, au sens général du terme, des protons dans le Nafion de la membrane ou des électrodes, ou dans les pores des électrodes, seront le fait d'une sécheresse trop prononcée qui, poussée à l'extrême, sera nommée "assèchement".

Les notions très générales d'assèchement et de noyage sont très étudiées par les spécialistes des PEMFC, le but étant de les éviter à tout prix. Elles peuvent aussi englober un non respect étendu du point triple, respectivement parce que le grain est trop sec pour permettre le transfert local de protons, ou parce qu'il est trop humide pour que les gaz puissent l'approcher.

### I.2.3.5. Interaction globale entre l'eau et les performances

Bien entendu, en réalité, tous les phénomènes décrits au-dessus sont fortement couplés : si une espèce gazeuse ne peut parvenir au grain de platine parce que sa diffusion dans le milieu pour y arriver est trop difficile, ce grain ne pourra être actif, même si son environnement immédiat est en lui-même favorable à la diffusion gazeuse. De même, si la membrane est desséchée, même si les électrodes sont dans un état hydrique idéal pour l'activation et la diffusion protonique et gazeuse, la réaction n'aura pas lieu. Il est cependant plus aisé de les différencier en les décrivant de manière séquentielle. Nous reviendrons et discuterons sur ce point aux Chapitres III et IV.

Cependant, on imagine maintenant aisément la complexité de l'influence des phénomènes de transfert d'eau décrits au-dessus sur les phénomènes physiques et chimiques régissant les performances électriques de la PEMFC. A cela s'ajoutent bien entendu les rétroactions entre les deux.
A titre d'exemple, les bonnes performances d'une mono cellule pilotée en tension, avec un grand courant débité, impliqueront une grande quantité d'eau produite à la cathode, pouvant potentiellement mener au noyage, ce qui aurait pour effet de faire chuter le courant disponible, et donc de réduire le flux d'eau produite, etc…
Dans le cas d'une pile fermée, la circulation des gaz (amenés en excès à l'électrode, l'excès étant évacué dans un flux circulant) peut, si elle est trop importante, entraîner trop d'eau avec elle, et faire tendre la PEMFC vers l'assèchement au niveau des électrodes, puis au niveau de la membrane. Si cette circulation est trop faible, notamment à la cathode et dans le cas des PEMFC $H_2$/Air, la faible quantité d'$O_2$ disponible à la diffusion vers les sites actifs, conjuguée à l'accumulation d'eau par défaut d'évacuation, peuvent précipiter la PEMFC vers une situation de noyage due à une diffusion rendue fastidieuse par un manque d'$O_2$ à son point d'origine et par un chemin trop complexe et/ou bouché par l'eau liquide. De plus,

théoriquement, si l'un de ces événements ne concernait qu'une électrode, les phénomènes de rétrodiffusion et d'électro-osmose feraient que l'autre électrode, ainsi que la membrane, en subiraient elles aussi les conséquences : l'électro-osmose peut entraîner une déshydratation de l'anode et donc y provoquer des problèmes de diffusion protonique, la rétrodiffusion peut avoir le même effet sur la cathode, la membrane se trouvant entre les deux.
Ajoutons à cela que tous ces phénomènes physicochimiques sont très dépendants de la pression des gaz, de leur température, et de la température de fonctionnement de la PEMFC, elle-même étant dépendante des pertes engendrés par ces phénomènes. Toutes ces variables influent tout aussi fortement sur la situation hydrique de la PEMFC, ce qui accentue les multiples interactions entre son état d'hydratation et ses performances électriques.

En résumé, les transferts naturels de l'eau dans une PEMFC sont complexes et interagissent entre eux, influant fortement presque tous les phénomènes physicochimiques définissant les performances de la PEMFC. Ces performances quant à elles influent directement sur la situation hydrique, et donc sur les transferts d'eau. Enfin, la situation hydrique optimale entre le surplus et le défaut d'eau est d'autant plus difficile à trouver, que ces phénomènes physicochimiques ont des besoins antagonistes en la matière.

## I.2.4. Particularités de la µPEMFC vis-à-vis de l'eau

### I.2.4.1. Construction et technologie des µPEMFC

Le procédé de fabrication des µPEMFC STMicroelectronics/Liten est très détaillé dans [Kar09]. Nous nous contenterons ici de résumer ses grandes caractéristiques.
Celle-ci sont construites sur un substrat de silicium, micro gravé des canaux d'alimentation en $H_2$. Sur ce substrat est déposé le collecteur anodique, qui consiste en une couche d'or d'environ 1µm d'épaisseur. L'anode est ensuite déposée par impression jet d'encre, l'encre étant majoritairement un mélange de carbone, de Nafion, et de Pt. Celle-ci est faite en plusieurs passages. La membrane est ensuite déposée par enduction manuelle d'une dispersion de Nafion (D-2021 Dupont). La cathode est obtenue de la même manière que l'anode. Enfin, une couche d'or poreuse de 0,5 µm d'épaisseur est déposée à la surface, assumant le rôle de collecteur de courant cathodique. La **Figure I-23** montre une vue en coupe de l'assemblage ainsi constitué.

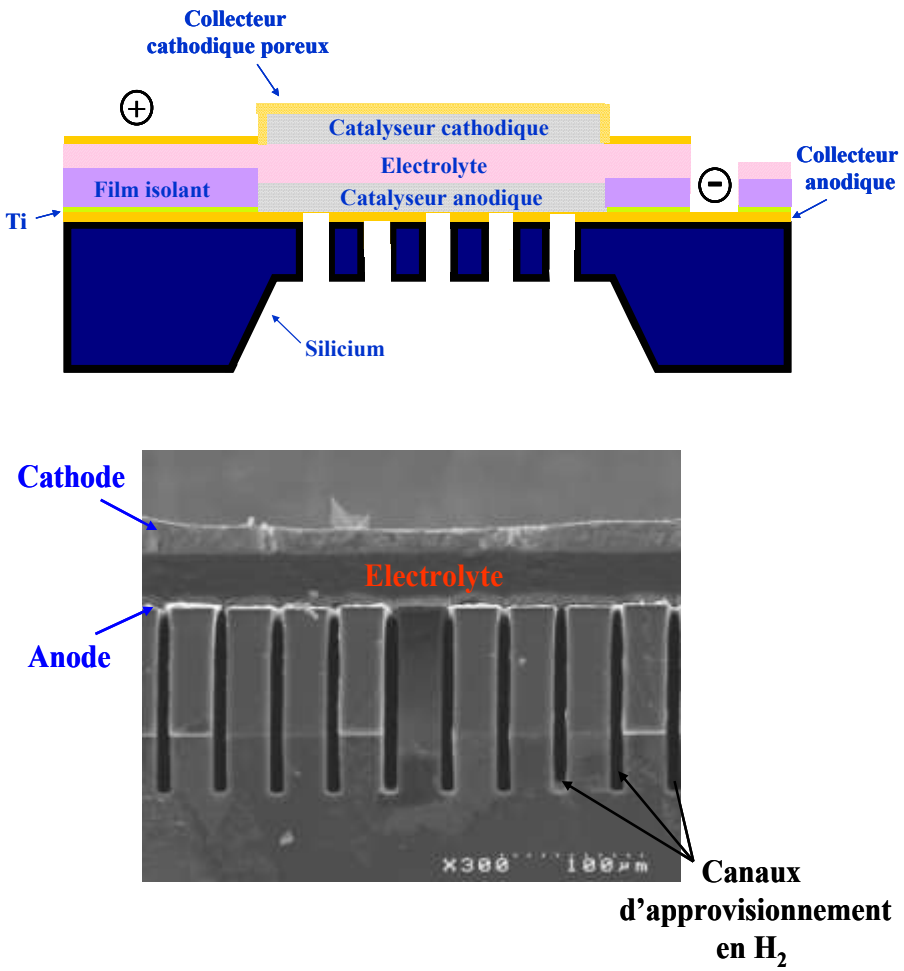



**Figure I-23: Vue en coupe schématique, puis réelle, d'une µPEMFC et des différentes couches la constituant [Kar09]**

Concrètement, ces opérations sont réalisées sur des wafers de silicium, à la manière de ce qui est fait pour les composants de microélectronique standards. Plusieurs dizaines de µPEMFC sont donc réalisées en même temps sur un même support. Elles sont ensuite individualisées par découpage (Figure I-24).
Cette méthode de construction est innovante, et particulièrement adaptée à la production de masse industrielle.

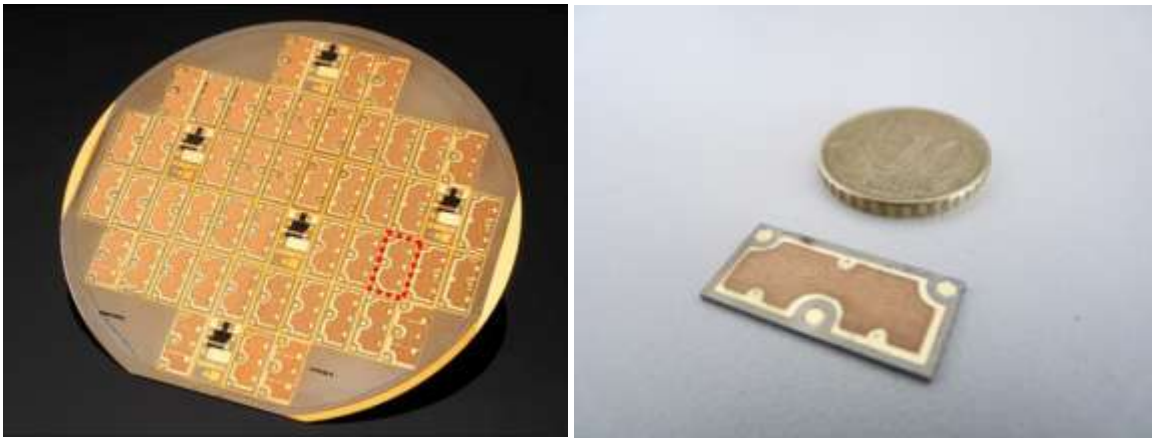


**Figure I-24: Wafer de µPEMFC [Kar09], puce individualisée**

### I.2.4.2. Le phénomène de respiration et ses implications : forte dépendance aux conditions atmosphériques

La µPEMFC, compte plusieurs particularités qui la différencient grandement des PEMFC $H_2$/Air fermées classiques.
La première de ces particularités est qu'elle est dite "à respiration". Cela signifie qu'elle tire l'$O_2$ dont elle à besoin directement de l'air ambiant; celui-ci n'est ni stocké en bouteille, ni acheminé jusqu'à la cathode mécaniquement. La cathode est donc obligatoirement ouverte, ou partiellement ouverte à l'atmosphère. L'$O_2$ de l'air en contact avec le milieu poreux de la cathode devra donc de lui-même y entrer, et diffuser jusqu'aux sites actifs. Cela implique que la PEMFC fonctionne à pression atmosphérique, ce qui n'est pas courant. La pression des gaz dans une pile fermée est souvent plus élevée (quelques dizaines de bars), ce qui a tendance à grandement améliorer les performances.

Ce caractère respirant implique aussi que l'on n'a pas la main sur la variable très importante dans la gestion de l'eau cathodique, dont nous avons parlé précédemment : le débit circulant d'air à la cathode. Comme nous l'avons évoqué, cette circulation permet d'une part d'augmenter l'afflux d'$O_2$ vu par la réaction, et d'évacuer l'eau excédentaire qui pourrait noyer la cathode. De plus, nous avons vu que la cathode est le siège des phénomènes de diffusion gazeuse les plus importants. Cette absence de contrôle est donc loin d'être anodine.
Pour évacuer l'eau excédentaire de la cathode dans une atmosphère statique, nous serons tributaires du phénomène d'évaporation de l'eau liquide, et de diffusion de la vapeur vers l'atmosphère. La qualité de cette évaporation sera directement dépendante de la quantité d'eau contenue dans l'atmosphère, c'est-à-dire de l'humidité relative atmosphérique ($HR_a$), et de la température atmosphérique ($T_a$). L'$HR_a$ d'un volume d'air humide à la température $T_a$ est définie comme le ratio entre la pression partielle de la vapeur d'eau au sein de cet air, et la pression de vapeur saturante de cette eau à la température $T_a$ :

$$HR_a = \frac{P_{vap}}{P_{sat}(T_a)} \qquad \textbf{(I-2)}$$

La pression de vapeur saturante représente la pression d'équilibre au-delà de laquelle la vapeur d'eau va se liquéfier (apparition de la première goutte d'eau liquide), ou en-dessous de laquelle l'eau liquide va se vaporiser (apparition de la première bulle de gaz). Elle est entres autres donnée par la forme intégrée de la relation de Clausius-Clapeyron, exprimée pour le cas de la transformation liquide⇆gaz :

$$P_{sat}(T_a) = P_{ref}\, e^{\frac{L_v}{R}\left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T_a}\right)} \qquad \textbf{(I-3)}$$

Où $T_{ref}$ et $P_{ref}$ sont une température et une pression de référence allant de paire pour le gaz étudié (ici la vapeur d'eau) et données par des abaques.
Si nous considérons que la vapeur d'eau a les propriétés d'un gaz parfait, ce qui sera assez vrai dans les faits, et considéré comme vrai dans la suite pour tous les gaz étudiés, alors :

$$P_{vap} = C^a_{H_2O} R T_a \qquad \textbf{(I-4)}$$

D'où

$$C^a_{H_2O} = HR_a \frac{P_{sat}(T_a)}{RT_a} \qquad \textbf{(I-5)}$$

A température donnée, $HR_a$ définit donc bien la quantité d'eau contenue dans l'atmosphère. Nous reviendrons en détails sur la façon dont ces conditions atmosphériques influent sur l'état hydrique dans le Chapitre-III, qui traitera de la modélisation de ces interactions. En attendant, une atmosphère très humide ($HR_a$ et $T_a$ élevées), encouragera très peu l'évacuation de l'eau de la cathode, ce qui aura pour effet de plonger la PEMFC plus facilement en situation de noyage. A l'inverse, une atmosphère sèche ($HR_a$ et $T_a$ basses) aura tendance à énormément favoriser l'évacuation de l'eau contenue dans la PEMFC, pouvant précipiter celle-ci dans un état d'assèchement pouvant être profond. L'évaporation sera d'autant plus limitée (respectivement favorisée) que la température de fonctionnement de la µPEMFC (notée $T$ par soucis de lisibilité par la suite) sera basse (respectivement haute). L'évaporation dont nous parlons touchera d'abord la cathode, pour s'étendre, s'il elle est assez prolongée et forte, à la membrane, pouvant la dessécher. Nous en aurons une illustration au Chapitre II (Sauts de spectres).

Dans l'utilisation finale d'une PEMFC à respiration, la cathode n'est jamais en contact direct avec l'atmosphère. Elle est en fait partiellement isolée par un capot respirant. Outre sa fonction de protection physique de l'AME, très fragile, ce capot et son design ont un rôle important dans la gestion passive de l'eau. La Figure I-25 montre l'exemple d'une monocellule à respiration Paxitech (fabriquée en France), dont l'AME est un empilement classique, et dont la face cathodique est ajourée afin de laisser l'oxygène de l'air y pénétrer, et l'eau produite, s'évaporer (Figure I-25).

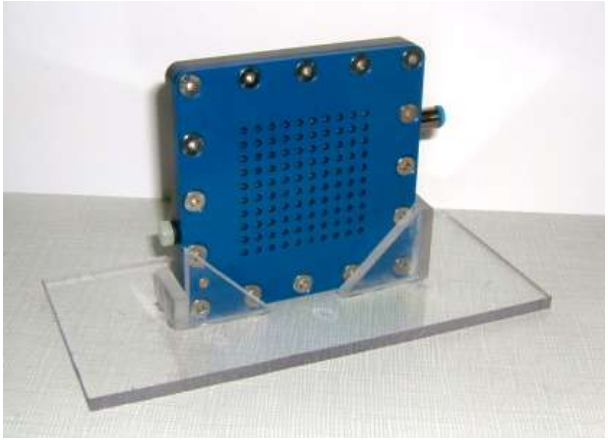


**Figure I-25: PEMFC à respiration Paxitech, surface active 25 cm², exposée côté cathode**

De même, les µPEMFC sont destinées à être montées dans un boîtier partiellement ajouré. Nicolas Karst, dans sa thèse [Kar09], a étudié l'influence du taux d'ouverture d'un petit capot enchâssé sur la mono cellule à la cathode. Pour chaque taux d'ouverture (de 10% à 70%), il a relevé la réponse QS d'une µPEMFC à différentes conditions atmosphériques. Cette étude a révélé que plus le taux d'ouverture est élevé, plus la µPEMFC est sensible aux conditions atmosphériques. Cependant, plus le taux d'ouverture est faible, moins l'entrée de l'oxygène au sein de la cathode et l'évacuation de l'eau vers l'atmosphère sont aisées. La qualité de sa diffusion est alors amoindrie par défaut d'$O_2$ à la source, et par sursaturation en eau de la cathode, pouvant dès lors très rapidement se solder par un important noyage. Une faible ouverture de capot isole donc la µPEMFC de sa dépendance à l'atmosphère, mais n'améliore pas ses performances.
Si l'on veut un bon compromis, on ne peut donc s'affranchir d'un minimum de dépendance aux conditions atmosphériques. Cette dépendance s'avèrera ultrasensible et déterminante d'un point de vue hydrique, et donc sur les performances électriques.

### I.2.4.3. Absence de GDL et petites dimensions

Une autre particularité de la µPEMFC la différenciant de ses homologues à respiration, est qu'elle n'a pas de GDL dans sa version standard, que ce soit à la cathode, ou à l'anode. Cette absence s'explique par le fait de restrictions technologiques liées aux contraintes du procédé de dépôt d'encre servant à créer les µPEMFC. Dans sa thèse [Kar09], Nicolas Karst parvient tout de même à créer une GDL, constituée du même mélange que la cathode (C/Nafion), mais privé de Pt, comme on peut le voir **Figure I-26**.

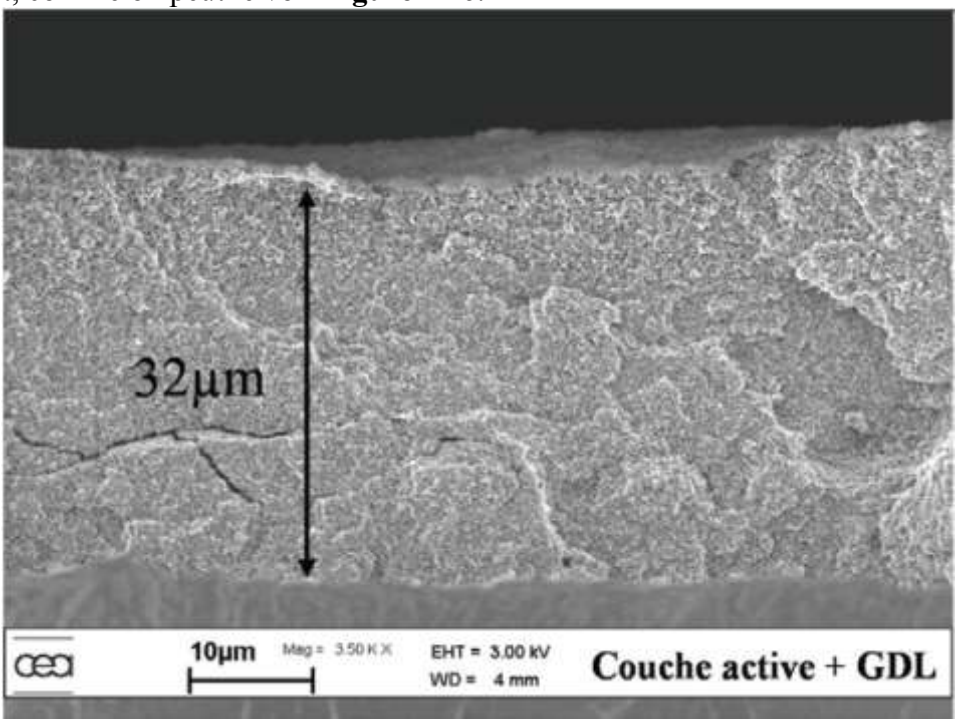



**Figure I-26: Photo MEB en coupe d'une µPEMFC comprenant une GDL (réalisée au CEA Liten par Nicolas Karst) [Kar09]**

Cependant, il a constaté que si cette GDL permet, dans le cadre d'atmosphères très humides, de repousser le noyage de la µPEMFC, sa forte épaisseur grève en revanche fortement la conductivité électronique globale de la µPEMFC, réduisant donc par ailleurs ses performances électriques. Il conclut donc que pour qu'elle ait un impact positif, la GDL devrait faire l'objet d'études poussées, portant sur la formulation de son encre (moins de Nafion, pour améliorer la conduction électronique). C'est pour ça qu'elle n'est en général pas utilisée, et sera absente des µPEMFC étudiées dans cette thèse.

Ceci étant dit, nous avons vu que la GDL était une couche essentielle dans la gestion de l'eau dans les macro PEMFC, améliorant son évacuation, et améliorant la répartition des gaz à leur arrivée à l'AL. Leur diffusion, et notamment celle de l'$O_2$ à la cathode, risque donc d'être mise en difficulté. En ce qui concerne son influence hydrique, comme nous l'avons évoqué au I.2.3.2, la GDL sert de tampon au transfert d'eau, permettant par exemple d'absorber temporairement l'eau excédentaire à l'AL, susceptible de la noyer, pour la chasser vers l'atmosphère, grâce entre autres à ses propriétés hydrophobes. Elle contribue donc en quelque sorte à lisser la dépendance et la sensibilité d'une PEMFC à respiration à l'atmosphère.
Dans le cas de notre µPEMFC, l'AL ne bénéficiera pas de ce réservoir. Elle sera en lien direct avec les conditions atmosphériques. Le noyage comme l'assèchement arriveront donc plus rapidement, en réponse plus rapide à une condition atmosphérique trop exigeante. La

dépendance à l'atmosphère est donc plus directe, et la sensibilité de la µPEMFC à l'hydratation de cette dernière est accrue, plus visible et moins lisse.

Enfin, la µPEMFC est très fine, et a une surface très réduite, ce qui implique une faible capacité globale de stockage en eau. Elle se videra et se remplira donc beaucoup plus vite qu'une PEMFC à respiration plus grosse (la Paxitech a une surface active de 25cm², et une épaisseur totale de quelques centaines de µm). Cela contribue à accentuer encore sa grande sensibilité aux conditions atmosphériques, et à creuser le fossé entre son comportement, et celui des autres PEMFC.

### I.2.4.4. Conclusion sur les particularités des µPEMFC

Pour résumer, le phénomène de respiration associé aux propriétés structurelles (dimensions, absence de GDL) de la µPEMFC, rendent ses réponses à diverses sollicitations électriques très particulières (la sollicitation électrique impacte et est impactée par la situation hydrique), et très dépendantes des conditions atmosphériques dont l'air au niveau de la cathode fait état.

Pour améliorer les résultats, certains choix technologiques très précis et sensibles peuvent s'avérer être judicieux. Ainsi pour exemple, dans sa thèse [Kar09], Nicolas Karst étudie l'impact de la présence d'un réseau de craquelures sur l'or déposé à la surface de la cathode (craquelures qui s'étendent dans toute la couche cathodique, s'arrêtant à la membrane.

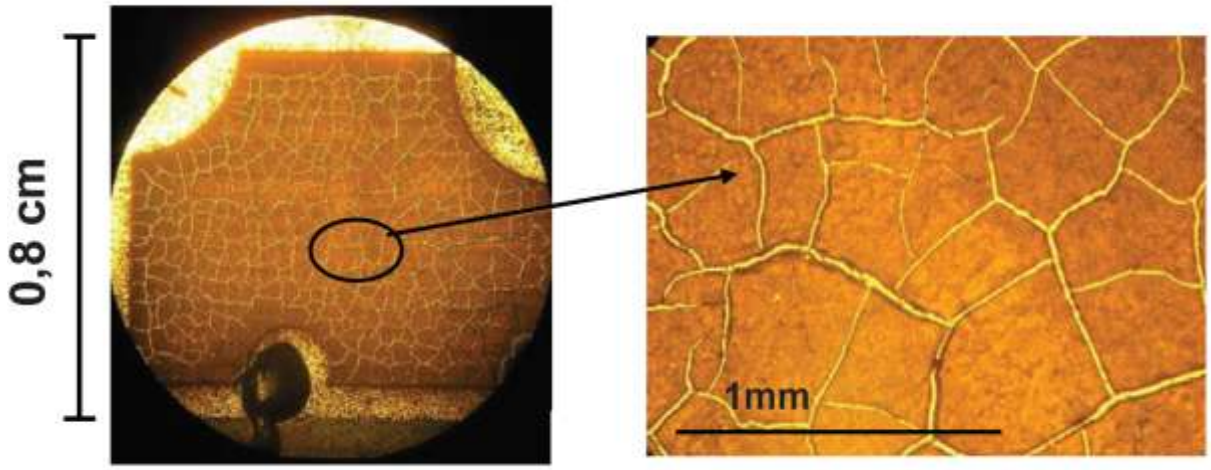



**Figure I-27: Photo du collecteur cathodique d'une µPEMFC craquelée [Kar09]**

Ces craquelures apparaissent dans les conditions adéquates de séchage des couches formant la d'encre cathode. Précisément, pour les obtenir, il faut déposer successivement la totalité les couches d'encre sur chaque µPEMFC du wafer, ce qui réduit le temps de séchage entre couches (le procédé standard de dépôt d'encre, ne donnant pas de craquelures, consistait à déposer chaque couche sur toutes les µPEMFC d'un wafer, avant de passer à la couche suivante, ce qui fait que lorsque l'on dépose une couche n+1, la couche n a eu le temps de sécher). Nicolas Karst montre que ces craquelures améliorent grandement les performances, et ce parce qu'elles améliorent les transferts hydriques et gazeux (meilleure diffusion des gaz, gestion naturelle du noyage accrue…).
L'épaisseur de la couche d'or a aussi son importance. Une plus grande épaisseur impliquera une meilleure conductivité, grâce à une baisse de la porosité de la couche, ceci ayant pour effet une moins bonne évacuation de l'eau, et une moins bonne entrée pour l'$O_2$…
Ainsi, l'épaisseur de la cathode, sa morphologie, le dépôt ou non d'un agent hydrophobe à sa

surface, sont autant de facteurs jouant un rôle primordial sur tous les transferts et échanges d'eau, et donc sur les performances de la µPEMFC, tant d'un point de vue qualitatif que quantitatif.

### I.2.5. Conclusion

Même si des choix technologiques, comme évoqués au I.2.4.4, ou des solutions de packaging, (Cf. I.2.4.2) peuvent lisser les choses, les µPEMFC devront, en utilisation finale, fonctionner dans des conditions opératoires très variées, auxquelles elle resteront très sensibles, de par leurs particularités technologiques et structurelles. Cette sensibilité s'exprimera de deux manières.
D'une part, à condition opératoire fixée, le comportement électrique de la µPEMFC sera singulier : sa réponse à certaines sollicitations électriques, bien que globalement conforme à ce que l'on attend d'une PEMFC plus conventionnelle, sera qualitativement et quantitativement plus complexe et plus variée, entièrement dépendante des transferts hydriques impliqués par les conditions opératoires et la sollicitation électrique en question.
D'autre part, la réponse d'une µPEMFC à une même sollicitation électrique sera très différente d'une condition opératoire à l'autre.
Du regroupement de ces deux points résulte un comportement électrique très complexe, dont la maîtrise est néanmoins essentielle non seulement au bon fonctionnement de l'application finale, mais aussi à la réalisation de mesures pertinentes, puisque nous verrons que, selon l'ordre et la façon dont sont effectués les tests, l'historique hydrique créé pourra corrompre leur reproductibilité. Ceci passera par la compréhension des phénomènes hydriques et de leurs interactions avec les phénomènes physicochimiques régissant le comportement électrique de la µPEMFC, et par leur modélisation.
Il nous a donc fallu effectuer un gros travail d'observation expérimentale en amont, recouper les données en résultant, afin de pouvoir proposer des hypothèses de modélisation solides. Afin d'apprécier ces données, il convient d'abord d'avoir à l'esprit les différents outils de caractérisation que nous avons utilisés, ainsi que les informations qu'ils permettent d'obtenir.

## I.3. OUTILS DE CARACTERISATION

Notre objectif est dans un premier temps d'observer le comportement hydrique d'une PEMFC, pour tenter d'en extraire les grandes tendances, qui nous permettront de poser les hypothèses qui serviront par la suite de base et de guide à notre modèle. Ce travail de caractérisation peut se faire via de nombreuses méthodes. Nous en ferons un petit inventaire, avant de nous concentrer sur celle que nous utiliserons ici : la caractérisation électrique. Au Chapitre II, nous croiserons diverses observations expérimentales, qui poseront l'étendue du problème, et donneront beaucoup d'éléments préliminaires à la modélisation. Nous verrons alors que la réponse singulière d'une µPEMFC à certaines sollicitations électriques permet de tirer d'intéressantes conclusions sur son comportement global, conclusions qui seront parfois enrichies par l'étude de ces réponses sous plusieurs conditions atmosphériques et opératoires.

## I.3.1. Tour d'horizon sur la caractérisation hydrique

Le problème de la caractérisation hydrique pose la question suivante : sous un jeu de conditions opératoires (Température de pile, température et humidification des gaz…) et de paramètres constitutifs donné (géométrie des canaux, technologie de la GDL, épaisseur de la membrane…), quels sont les transferts d'eau dans la PEMFC, quelle situation hydrique engendrent-ils et, finalement, quel est l'impact de cette situation hydrique sur les performances électriques de la PEMFC? Une caractérisation hydrique peut se focaliser sur une partie particulière de la PEMFC étudiée. Elle peut être utile pour améliorer, ou même permettre la modélisation des performances électriques de la PEMFC (cela sera notre cas), ou pour choisir, par exemple, la géométrie de canaux la plus adaptée.
Pour y répondre, plusieurs techniques existent. Une grande partie d'entre elles consiste en une observation visuelle, plus ou moins directe, de l'eau au sein de la PEMFC en fonctionnement : la mesure vise directement l'eau. D'autres sont basées sur l'observation des conséquences que l'eau liquide, selon sa quantité, devrait avoir sur certains paramètres, mesurables, inhérents au fonctionnement de la PEMFC.

### I.3.1.1. Les PEMFC "transparentes"

Nous traitons ici de PEMFC dont les plaques bipolaires sont usinées autour d'une fenêtre translucide (plexiglas, verre, quartz, polymère acrylique, polycarbonate…).
Dans le cas d'une visualisation à l'œil nu, la fenêtre sera transparente au spectre visible, permettant d'observer directement la formation et le déplacement de l'eau liquide dans la GDL, le plus souvent cathodique, d'une PEMFC, en fonction de divers paramètres comme la sollicitation électrique, l'humidification des réactifs, la température imposée. Le problème de cette méthode réside en son caractère invasif. Le matériau transparent utilisé sera en effet isolant électriquement, et créera une discontinuité dans les propriétés de conduction thermique des plaques bipolaires, et donc de la PEMFC dans son ensemble. Il modifie de fait les distributions électriques et thermiques, et donc la distribution hydrique, altérant l'objet visé par l'observation.

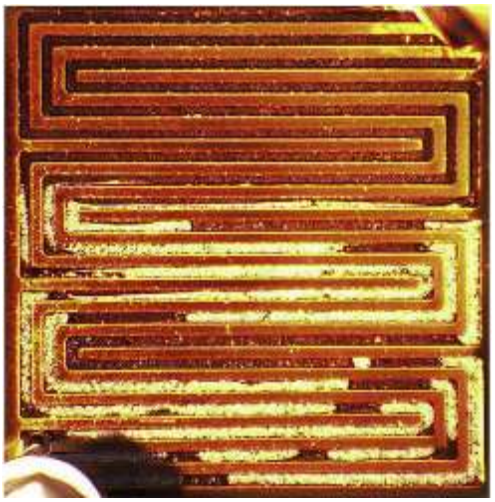


**Figure I-28: Photographie des canaux anodiques d'une PEMFC à fond d'anode transparent, apparition d'eau liquide [Lee09]**

Nicolas Karst, dans sa thèse [Kar09], utilise ce procédé de visualisation, pour quantifier la quantité d'eau rétrodiffusée à l'anode de la µPEMFC. Pour ce faire, il usine une chambre

anodique, dont le fond est en plexiglas. L'avantage de ce montage est qu'il n'altère pas la distribution de courant anodique, puisque le plexiglas n'entame pas le collecteur électronique. En contrepartie, il permet uniquement de visualiser l'eau sortant des canaux l'approvisionnement en $H_2$. D'autres études, comme par exemple [Liu06] et [Lee09], utilisent cette mesure visuelle directe pour observer l'influence du design des canaux d'approvisionnement en $O_2$ dans le premier cas, ou pour étudier l'influence des conditions expérimentales sur les transferts hydriques dans le deuxième.

Les fenêtres peuvent aussi être conçues pour être transparentes aux sources de lumière émettant dans l'infrarouge, ou dans l'ultraviolet. Ce sera le cas lorsque l'on utilisera les méthodes de spectroscopie de Raman, de spectroscopie d'adsorption (la plus courante étant la spectroscopie à rayons infrarouges, comme dans [Fus06], où les auteurs utilisent la méthode pour observer l'eau dans une membrane *ex situ*, puis *in situ*), ou encore de micro tomographie à rayons X. Toutes ces techniques procèdent en éclairant la PEMFC d'un rayon incident (sa nature variera d'une technique à l'autre), puis en analysant le spectre du rayon sortant, qui aura été altéré par sa traversée de la PEMFC, notamment par la présence d'eau liquide. Comme dans toutes les méthodes de spectroscopies par rayonnement, l'intensité de certaines raies de ce spectre sera représentative du contenu en eau liquide de la zone visée par le rayon incident. Dans ce cadre, il faut donc aussi une fenêtre de sortie côté anode (il y a donc une fenêtre côté anode et côté cathode). De plus, une modification structurelle profonde de la PEMFC est parfois nécessaire (par exemple, retrait des couches de diffusion), car la traversée des rayons ne devra être fortement modifiée par autre chose que le contenu en eau, sans être adsorbé par le carbone des électrodes par exemple. Tout dépendra de la partie de la PEMFC sur laquelle portera l'étude. Ces méthodes sont donc, sinon destructives, hautement invasives. Aussi leur utilisation peut-elle être plus pertinente dans le cas d'une étude *ex situ* de certains éléments de la PEMFC. Par exemple, Puneet K. Sinha et al., dans [Sin06], étudient la répartition spatiale de la formation d'eau dans une GDL seule, par micro tomographie à rayon-X.

### I.3.1.2. Mesure par radiographie aux Neutrons

Il s'agit de placer la PEMFC dans un faisceau de neutrons et de capter le faisceau résultant de la traversée. Ce rayonnement aura été altéré, comme dans les méthodes évoquées dans le paragraphe précédent, par l'eau liquide. Dans ce cas, il ne s'agit pas d'analyser des spectres. Moyennant une bonne calibration, et un post traitement de l'image (compensation du bruit, des atténuations…), on peut directement observer de l'eau liquide dans les canaux, jusqu'au noyage (Figure I-29). Cette méthode ne nécessite pas de modifier la PEMFC, les faisceaux de neutron n'ayant pas de mal à traverser la matière "dure".

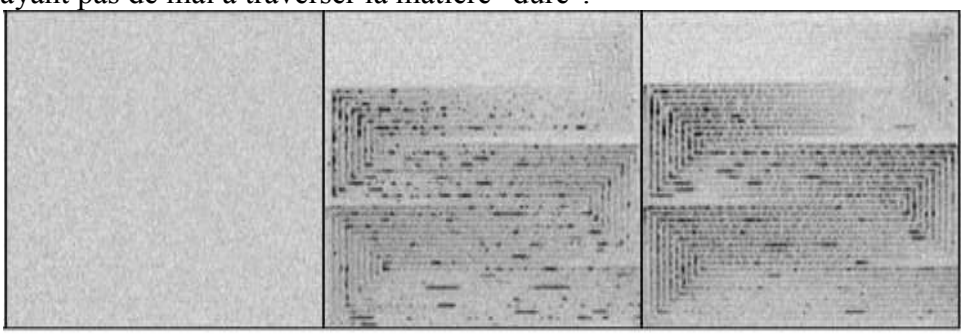



**Figure I-29: Résultat d'une radiographie neutron, où apparaissent les canaux de la cathode, au fur et à mesure qu'ils se remplissent d'eau liquide [Boi06]**

Cette technique peut elle aussi servir à étudier l'impact hydrique de différentes géométries de canaux, matériaux utilisés pour les plaques bipolaires, ou pour la GDL, ou encore l'emplacement de la résistance chauffante utilisée dans le montage, comme cela est fait dans [Zha06].

### I.3.1.3. Mesures de pertes de charge

Ces mesures permettent de se faire une idée de la quantité d'eau liquide au voisinage des canaux d'approvisionnement en gaz, le plus souvent à la cathode. Elles se basent sur le fait que la perte charge entre l'entrée et la sortie du canal dépendent directement, entre autres, de la quantité d'eau liquide à son voisinage, c'est-à-dire dans la partie de la GDL qui est en contact avec les canaux. Plus il y aura d'eau liquide dans la GDL, et donc a fortiori, dans les canaux, plus la perte de charge augmentera rapidement avec une augmentation du débit entrant de gaz.
Cette mesure non intrusive et relativement simple, croisée avec d'autres, peut permettre de se faire une assez bonne idée de la situation hydrique de la PEMFC (différenciation entre noyage et assèchement par exemple, comme dans [Bir05], où la mesure est croisée avec une mesure de la résistance électrique de la PEMFC, représentative de l'état d'hydratation de celle-ci). Elle peut aussi permettre de comparer différents design de canaux du point de vue de la gestion de l'eau, comme le font X. Liu et al. dans [Liu06] et [Lui07], où la mesure est faite sur des cellules transparentes.

### I.3.1.4. Autres méthodes

Il existe quantité d'autres méthodes de monitoring de l'eau liquide. Pour exemple, nous pourrions citer la spectroscopie fluorescente. Dans [Pat05], les auteurs mélangent du Nafion à un agent fluophore qui, sous une excitation lumineuse (ultra violet ou rayon X) émettra une fluorescence dont l'intensité sera dépendante de la quantité d'eau liquide avoisinante. Ils coulent ce mélange autour d'une fibre optique, conçue pour émettre l'excitation, et pour mesurer la réponse des fluophores, puis reconstruisent une PEMFC complète autour de cette membrane. Ils parviennent ainsi, par analyse du spectre résultant, à connaître le contenu en eau de la membrane d'une PEMFC en fonctionnement.
D'autres méthodes consistent en l'injection, dans les réactifs, d'un traceur chimique permettant de suivre les mouvements d'eau. L'imagerie par résonance magnétique peut aussi être utilisée sur les membranes. Il est aussi possible, comme dans [Sun09], de concevoir des collecteurs électroniques permettant de mesurer de nombreux courants locaux simultanément, c'est-à-dire de cartographier spatialement la PEMFC en courant, et donc en production d'eau.
Une technique récente, étudiée au LEPMI, procède à la mesure du contenu en eau par émission acoustique, comme cela est décrit dans [Leg09] ou [Leg10].
Evoquons enfin les méthodes de pesée, qui permettent de connaître par déduction la variation du contenu en eau du Nafion, comme dans [Jal05], ou [Kar09].
Jean St-Pierre Fait dans [Pie07] un état de l'art très poussé de ces méthodes de caractérisation.

### I.3.1.5. Les mesures électriques "universelles"

Il s'agit ici des mesures électriques pouvant être réalisées sur n'importe quelle PEMFC, ne nécessitant pas de modification structurelle de celle-ci. Leur mise en œuvre est de plus relativement simple, d'où leur qualification d'universelles. Elles englobent autant le tracé quasistatique de la courbe de polarisation, sous conditions opératoires données, d'une PEMFC, que le tracé d'un spectre d'impédance autour d'un point de fonctionnement, ou

encore que le tracé de sa réponse dynamique fort signal stabilisée. Ces techniques sont celles que nous avons utilisées pour réaliser la caractérisation hydrique de notre µPEMFC. Nous décrivons leurs tenants et aboutissants aux paragraphes I.3.3, I.3.4 et I.3.5.
Ces mesures permettent d'obtenir des informations diverses sur les pertes électriques de la PEMFC, en fonction de la tension ou du courant qui lui sera imposé.
Dans le monde de l'électrochimie, c'est le plus souvent la tension qui est imposée, car elle définit les réactions d'oxydoréduction qui vont avoir lieu. Cette façon de procéder est la plus largement répandue. Cependant, lorsque l'on considère l'utilisation finale, notamment d'une PEMFC, dans un système concret (c'est-à-dire lorsqu'on raisonne d'un point de vue systémique), il apparaît que naturellement, il lui sera imposé un courant, et non une tension. C'est la raison pour laquelle, dans le cadre des études menées au LAPLACE, dans l'équipe GENESYS (Groupe Energie Electrique et Systémique), c'est le plus souvent le courant qui est imposé. Dans ce manuscrit, nous trouverons les deux types de mesures (galvano ou potentiostatique), pour diverses raisons :
- Certaines mesures utilisées auront été faites au CEA LITEN par Nicolas Karst, qui imposait systématiquement la tension.
- Parfois, le mode potentiostatique sera préféré parce qu'il évite par nature à la µPEMFC de se retrouver dans le cadran "dissipateur" (courant et tension négatifs), potentiellement destructeur, ce qui peut s'avérer utile lorsque l'on veut tirer un fort courant de la µPEMFC sans risquer de la détruire (on se place alors à basse tension).
- Le courant traversant la PEMFC en quasistatique étant proportionnel au flux d'eau produite, il peut être judicieux, dans le cadre d'une caractérisation hydrique, de travailler en galvanostatique, de manière à imposer la production d'eau, ce qui peut permettre de disposer d'intéressants points de comparaisons fixes pour croiser les données…
Pour toute mesure exposée, la méthode employée sera précisée.

Contrairement au cas de certaines techniques de caractérisation exposées au-dessus, la difficulté de la méthode électrique repose sur le fait que la quantité d'eau présente dans la PEMFC n'est pas directement accessible. Il faut la déduire de son impact sur les pertes électriques, ou de leur comportement dynamique, de la PEMFC.
Afin d'illustrer le propos, nous pouvons nous représenter la situation hydrique de la PEMFC comme un objet géométriquement complexe, que l'on ne pourrait observer directement, mais dont on pourrait voir les ombres projetées sur un mur, à la manière du mobile GEB de Douglas Hofstadter, que l'on voit Figure I-30 (et qui n'est d'ailleurs autre qu'une illustration de l'allégorie de la caverne de Platon).

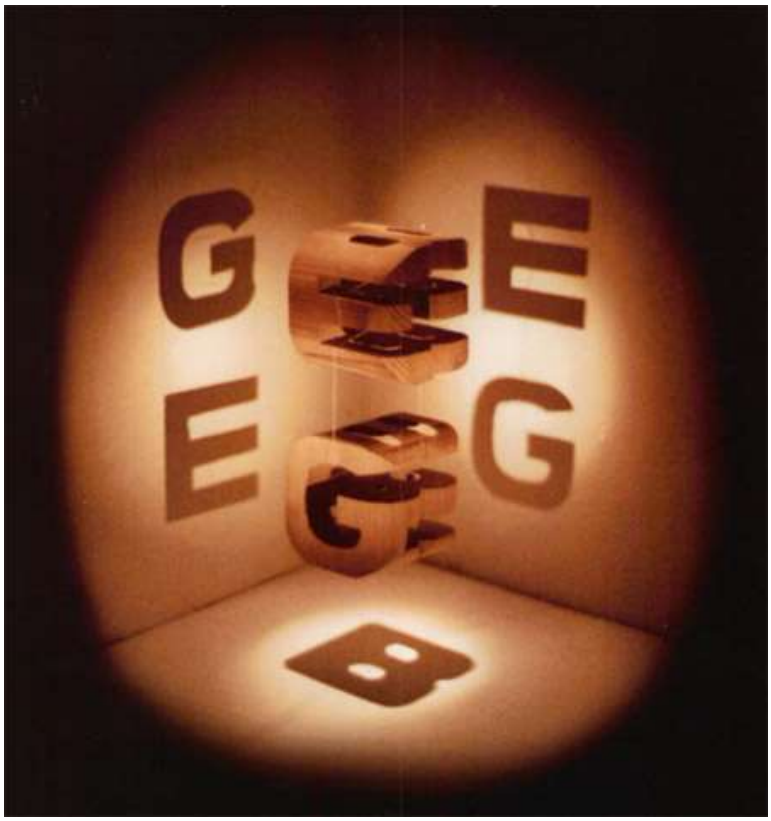



**Figure I-30: Mobile GEB de Douglas Hofstadter, tiré de son livre *Gödel, Escher et Bach, les brins d'une guirlande éternelle* [Hof99]**

Si l'on transpose par dualité cette illustration à l'étude de la PEMFC, on en vient à dire que chaque mesure électrique éclaire en quelque sorte la forme complexe qu'est la situation hydrique sous un angle différent, produisant une "ombre", c'est à dire un lot d'informations dérivé de cette situation hydrique. Or, comme on peut le déduire de la Figure I-30, une seule ombre, c'est-à-dire une seule source de lumière (dans notre cas, une seule mesure électrique), ne suffirait pas à obtenir une idée représentative de la sculpture, et pourrait même conduire à une conclusion complètement fausse (statuant par exemple que la sculpture n'est qu'un simple "B" suspendu dans les airs).
En revanche, si l'on n'a pas un accès visuel direct à l'objet éclairé, on peut essayer de s'en reconstruire une représentation en en multipliant les projections.
C'est vers cette philosophie que nous tentons de tendre dans notre approche de caractérisation hydrique. Ainsi, nous multiplierons les projections, en variant et en croisant les réponses de la µPEMFC à de diverses et complémentaires sollicitations électriques et environnementales : polarisation quasistatique, avec une spectroscopie autour de chaque point de fonctionnement, mesures dynamique fort signal à différentes fréquences, amplitudes, types et symétries de signaux, réalisation de ces mesures à diverses conditions expérimentales…
Chacune de ces mesures apporte un lot d'informations différent et complémentaire, aucune ne contient toutes les informations. Associées les unes aux autres, elles donnent une image plus nette.

L'utilisation des mesures électriques sont courantes dans la littérature. Dans ce manuscrit, nous nous efforcerons de croiser un maximum les observations qu'elles produisent, afin de montrer la nécessité du recoupement d'informations pour une caractérisation solide.
Dans un premier temps, nous décrirons le matériel utilisé au long de cette thèse, puis nous nous intéresserons aux divers types de mesures électriques utilisés, décrivant leurs tenants et

aboutissants. Enfin, nous mettrons en regard plusieurs résultats de natures différentes, en nous efforçant d'en extraire les grands traits qualitatifs du comportement hydrique de la µPEMFC.

## I.3.2. Matériel de mesures

### I.3.2.1. Interface accueillant la µPEMFC

Nous avons évoqué au I.2.4.1 le processus de fabrication des µPEMFC. Une fois le wafer découpé en mono cellules, on obtient des puces de 2cm², qui seules sont inopérantes. Pour pouvoir les étudier, il convient de les associer à une interface, devant regrouper les caractéristiques suivantes :

- Permettre l'alimentation hermétique en hydrogène de la µPEMFC qu'elle accueillera, via une chambre anodique qui sera située sous celle-ci. Cette chambre devra être percée d'une entrée et d'une sortie, pour permettre l'établissement d'un régime circulant d'$H_2$.
- Permettre la collecte électronique.
- Permettre d'évacuer la chaleur produite par la µPEMFC en fonctionnement, et par la même occasion, permettre d'imposer la température à celle-ci (dispositif de chauffage stable).

Au cours de la thèse, la conception de cette interface a constamment évolué. En 2007, les µPEMFC étaient montée sur de petits "sucres" d'aluminium creusés d'une chambre anodique, et percés sur les deux petites faces latérales pour accueillir de petits tuyaux de PTFE : l'un sera connecté à un électrolyseur produisant de l'$H_2$ humide, l'autre à une petite valve manuelle à pincement, permettant de régler approximativement un régime légèrement circulant. Pour éviter les fuites d'$H_2$, la puce était scellée à sont support par un pourtour de Torr Seal (colle pour ultra vide), de même que les tuyaux de PTFE. Par la suite, et surtout à STMicroelectronics, du Rhodorsil CAF 4 (un caoutchouc siliconé) a remplacé le Torr Seal.

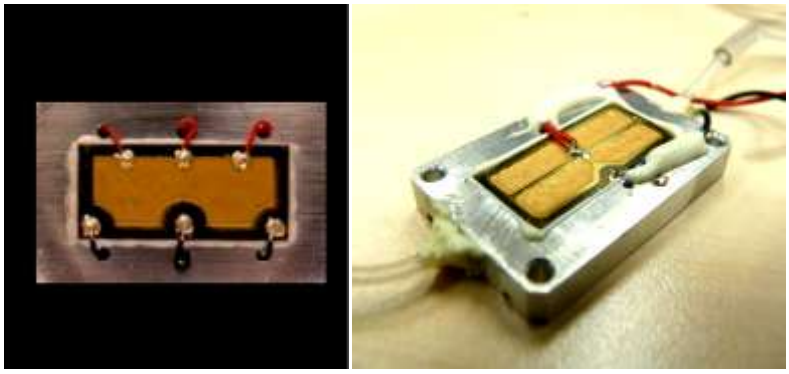


**Figure I-31 : Photographie de µPEMFC montées sur "sucre" d'aluminium [Kar09] (technologies différentes)**

Les courants électriques étaient alors collectés à la surface de la puce par de petits fils soudés à l'argent chimique à froid sur les pastilles d'or destinées à cet effet. Le nombre de contacts a évolué; de 2 sur les premiers designs de µPEMFC, on est arrivé jusqu'à 6 (3 cathode et 3 anode, ce sera le cas de la très grande majorité des µPEMFC étudiées dans ce document).
Dans cette configuration, le "sucre" d'aluminium était plaqué à la pâte thermique sur un radiateur, qui pouvait être chauffé par des résistances contrôlées par un régulateur thermique (premières mesures au LAPLACE), ou immergé dans un bain marie hermétique maîtrisé en température (montage utilisé par Nicolas Karst au CEA Liten pour toutes ses mesures, y compris celles qui seront reprises dans ce manuscrit).

Par la suite, afin de palier aux problèmes de fuite pouvant survenir à l'issue d'un trop grand nombre de manipulations, notamment du tuyau d'alimentation, un autre type d'interface a été développé. Il s'agit du bras de mesures, conçu par Frédéric Cantin à STMicroelectronics.

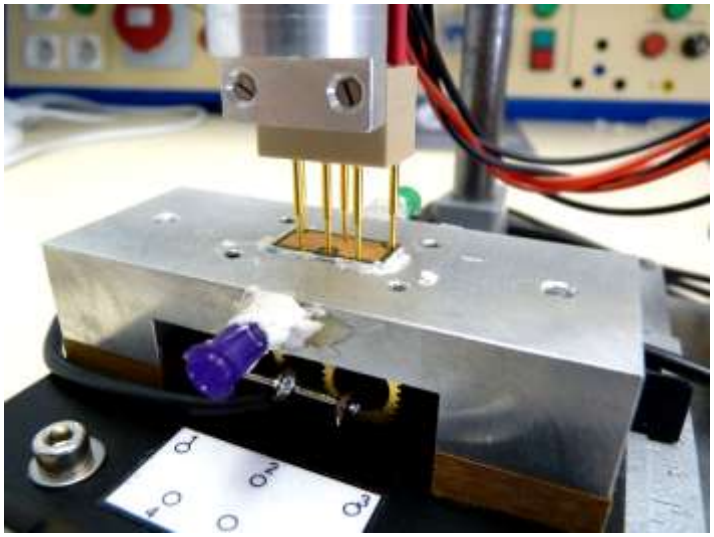


**Figure I-32: Bras de mesures**

Celui-ci, représenté Figure I-32, est un support volumineux, sur lequel on vient sceller au CAF4 une puce. L'avantage est que cela réduit considérablement le nombre de manipulations potentiellement destructives. La collecte électronique se fait par un bras mobile, agrémenté d'une tête comportant 6 pointes (bouts ronds) rétractiles plaquées or, normalement utilisées dans la caractérisation de composants électroniques à la chaîne. Là encore, l'absence d'opération de soudage (moins d'influence chimique et physique), et la délicatesse mécanique de la collecte électronique, réduit les risques d'altération de la µPEMFC au montage. De plus, la longueur de câbles (intégrés au bras) restera la même d'une µPEMFC montée à l'autre, ce qui implique que le seul paramètre alors susceptible de changer, concernant la collecte de courant, sera la pression des pointes sur les pastilles d'or. Ces pointes étant rétractiles via le jeu d'un ressort interne à grande élasticité, cette pression ne variera pas énormément. Le bras de mesure verrouille donc quelques paramètres expérimentaux importants. Il est aussi équipé de résistances chauffantes, que l'on aperçoit Figure I-32, et qui seront connectées à un système de régulation thermique. Nous pouvons ainsi imposer la température de fonctionnement de la µPEMFC étudiée.

## I.3.2.2. Matériel de contrôle et de mesures électriques

Dans le cadre de la caractérisation électrique évoquée au I.3.1.5, il s'agit d'imposer une tension, ou un courant. Pour ce faire, nous utilisons majoritairement le potentio-galvanostat Autolab PGSTAT302N, commercialisé par Ecochemie.

**Figure I-33: Photographie d'un module Autolab [ECw]**

Le courant traversant la µPEMFC excède rarement l'ampère, ce qui permet de s'en tenir au circuit interne de cet appareil (-3A/+3A max). L'Autolab est piloté par un PC portable (USB), via le logiciel propriétaire NOVA. Ce dernier permet la programmation et l'automatisation de séquences de mesures complexes et évoluées. De nombreux échanges avec Ecochemie ont d'ailleurs permis d'affiner les possibilités de NOVA en fonction de nos besoins métrologiques, tout au long de cette thèse.
L'Autolab nous permet donc de procéder à des mesures de polarisation quasistatiques, au tracé de spectres d'impédance électrochimiques, et à des balayages sinusoïdaux forte amplitude (spécialité du laboratoire LAPLACE) : ces mesures seront définies dans la suite. Il peut imposer la tension aussi bien que le courant.

### I.3.2.3. Matériel de contrôle climatique

Pour contrôler l'humidité relative ($HR_a$) et la température ($T_a$) de l'air ambiant, respiré par la cathode de la µPEMFC, nous plaçons le bras de mesures du I.3.2.1 dans une enceinte climatique Platinous K 120L, fabriquée par Espec, importée en France par MBélectronique. La consigne de climat est directement rentrée sur l'interface LCD de l'enceinte.
Notre Platinous a été percée de passes câbles latéraux, visibles Figure I-34, permettant de faire passer le tuyau d'alimentation en $H_2$, le tuyau sortant correspondant au débit circulant de $H_2$, ainsi que les câbles électriques de l'Autolab, du système de régulation thermique, et du capteur d'$H_2$, installé par nos soins pour sécuriser nos expérimentations. L'étanchéité est assurée par des presse-étoupes consistant en de simples bouchons de silicone.

**Figure I-34: Photographie de notre enceinte climatique Platinous K 120L**

Cependant, la µPEMFC est très sensible aux turbulences de l'air ambiant. Un simple revers de la main à son voisinage se répercutera très nettement sur sa réponse électrique. Cette sensibilité a posé un gros problème lorsqu'il a été question de mettre la µPEMFC et son support dans l'enceinte climatique. En effet, celle-ci, dans le but d'homogénéiser dans son volume interne les conditions atmosphériques qu'elle impose, brasse constamment l'air via un système de ventilation qu'il n'est pas possible de couper. Il est a donc été nécessaire de concevoir une cloche de plexiglas permettant d'isoler la µPEMFC de l'action mécanique du vent (Figure I-35).

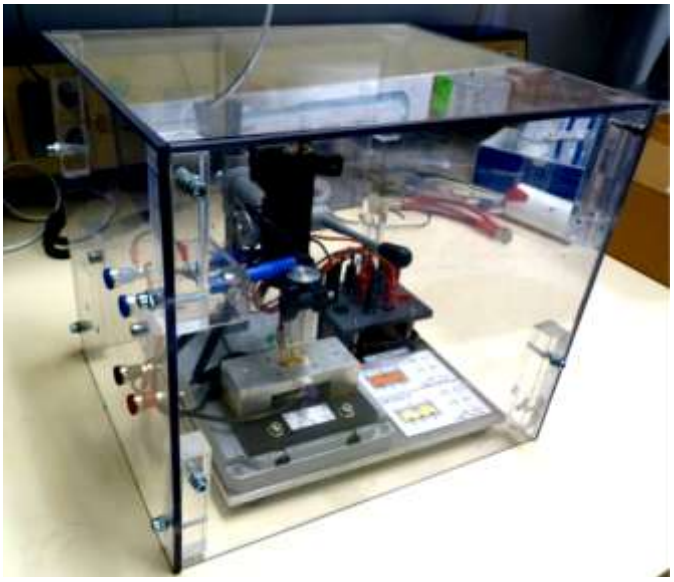


**Figure I-35: Bras de mesures, isolé du vent par la cloche de plexiglas**

Nous reviendrons sur les détails de sa conception au Chapitre II. Cette cloche n'est en revanche pas totalement étanche. L'atmosphère qu'elle contient se stabilise aux mêmes $HR_a$ et

$T_a$ que l'atmosphère imposée par l'enceinte. Cela prend juste plus de temps, ce qui ne pose pas de problème dans le cadre de nos mesures (mesures en régime climatique permanent). Ces paramètres atmosphériques "sous cloche" sont monitorés par un capteur hygrométrique Fisherscientific.

### I.3.2.4. Alimentation en $H_2$

Nous utilisons pour alimenter notre µPEMFC en $H_2$ un électrolyseur PEM 4W de chez Electrochem, visible Figure I-36.

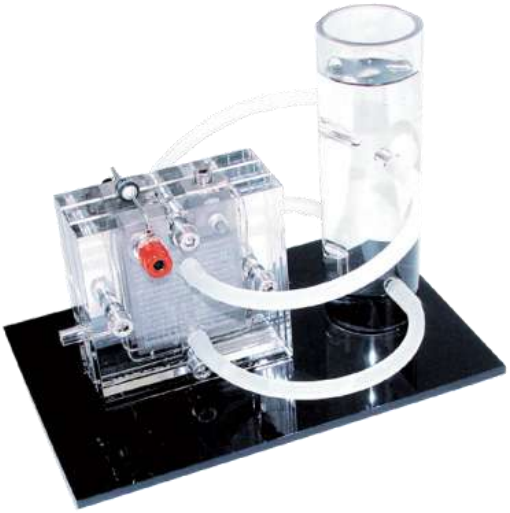


**Figure I-36: Electrolyseur Electrochem et son réservoir d'$H_2$ à niveau d'eau [HTw]**

L'hydrogène produit passe par un réservoir à niveau d'eau, permettant de faire un petit stock. L'$H_2$ alimentant la µPEMFC est donc naturellement bien hydraté, ce qui est cohérent avec son utilisation finale (l'$H_2$ produit par la cartouche BIC le sera par le biais de la réaction entre du borohydrure de sodium et de l'eau, ce qui lui donnera une humidité relative proche de 50%). Par ailleurs, N. Karst a étudié, dans sa thèse, l'influence de l'hydratation de l'$H_2$. Il a ainsi montré qu'un $H_2$ sec n'améliorait pas les performances de la µPEMFC, et complexifiait énormément sa réponse à différentes conditions et sollicitations électriques, en rendant possible l'assèchement de l'anode. En revanche, quelles que soient les conditions opératoires, il n'a jamais été constaté qu'un $H_2$ hydraté ($HR_a$ = 50%) puisse conduire un noyage anodique. C'est pourquoi nous focaliserons par la suite nos analyses sur la cathode et la membrane, considérant que nous sommes nous aussi affranchis des problèmes hydriques localisés à l'anode.

## I.3.3. Mesures quasistatiques

Il s'agit ici de tracer ce qui est communément appelé "la courbe de polarisation quasistatique V(I) de la µPEMFC". C'est l'outil de base de la caractérisation électrique des composants électrochimiques.

### I.3.3.1. Description du procédé

La notion de "quasistatique" (QS) sous-tend celle de lenteur de la mesure. Il s'agit de faire en sorte que la variation de la consigne imposée au composant étudié soit suffisamment lente pour que l'on puisse considérer que tous les phénomènes physiques impliqués dans sa réponse à la consigne évoluent en une succession d'états très proches de l'équilibre.
Concrètement, le plus souvent, que ce soit en mode galvano ou potentiostatique, les tracés de courbes quasistatiques se font sur un nombre très limité de points (une dizaine). On attend entre 15 et 30 minutes à chaque point imposé, temps au bout duquel on considère que la PEMFC est stabilisée. On passe alors au point suivant. Le profil de la consigne, ainsi que celui de la réponse, est donc en escalier. La courbe de polarisation résultante, constituée de l'ensemble des derniers points mesurés à la fin de chaque marche de l'escalier (points stabilisés), pourrait alors être qualifiée de "discrète".

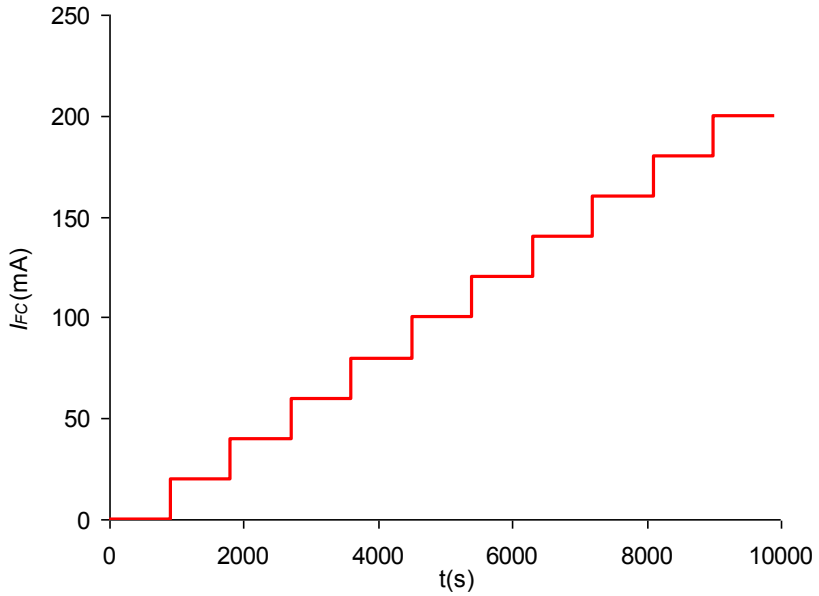



**Figure I-37: Illustration d'une consigne galvanostatique pour une courbe QS "discrète" à 10 points, courants croissants**

Il est aussi possible de tracer les courbes quasistatiques "continues", en imposant une consigne continue (par exemple une rampe), à variation très lente. L'intérêt de cette technique est qu'elle permet d'envoyer une consigne très simple, conçue à partir d'un signal standard (rampe, sinus, triangle…), facilement automatisable et ajustable avec peu de paramètres.

Très souvent, la courbe n'est tracée que sur un sens de variation, le plus usuel étant de procéder en courant décroissant/tension croissante. Théoriquement, si l'on est réellement en mode quasistatique, le sens de variation de la consigne ne devrait pas avoir d'importance. Nous verrons cependant que parfois, même dans des conditions de vitesse qui seraient normalement considérées comme caractéristiques du régime quasistatique, la réponse "aller" n'est pas la même que la réponse "retour". Une hystérésis apparaît, trahissant un phénomène

physique à dynamique très lente. Un petit changement des conditions opératoires peut d'ailleurs suffire à faire disparaître cette hystérésis. C'est pourquoi nous nous sommes efforcés de tracer nos courbes "quasistatiques" (discrètes ou continues) en aller-retour, c'est-à-dire en utilisant au minimum une période d'un motif périodique en consigne. Bien entendu, l'apparition d'une hystérésis signifie que nous ne sommes pas réellement en régime quasistatique. Cela ne signifie pas en revanche que nous ne sommes pas en régime stabilisé. Pour vérifier ce dernier fait, il faudrait imposer plusieurs périodes de la consigne ce qui, en regard des temps de mesure impliqués, n'est pas évident. Le phénomène des sauts de spectres, exposé au Chapitre II, montrera qu'un tracé dans le sens des courants décroissants, sur une µPEMFC et sous certaines conditions, peut comporter certains dangers quant à la validité de certains résultats. Le phénomène "d'accrochage", exposé à la fin du même chapitre, montrera quant à lui qu'un tracé dans le sens des courants croissant peut lui aussi poser problème.

Une dizaine de points ne paraît pas représenter une résolution très importante. Nous pouvons alors nous poser la question suivante :
La réponse est-elle équivalente lorsque, pour une durée de mesure globale fixée, nous décrivons la courbe avec plus de points? En effet, la vitesse globale de la mesure serait la même, mais nous serions par conséquent contraints de réduire la durée des paliers. Une objection possible serait d'affirmer que, si sur aucun palier on ne laisse assez de temps à la PEMFC pour se stabiliser, alors elle n'est jamais en QS. Cependant, en réalité, plus de paliers implique plus d'états intermédiaires de stabilisation, donc accession au régime QS.

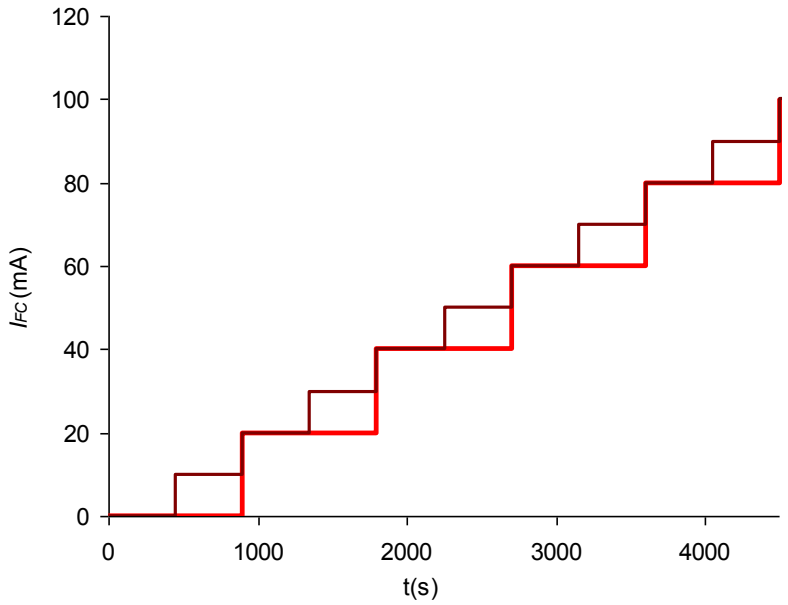



**Figure I-38: Consigne discrète plus dense : Insertion d'états de stabilisation intermédiaire**

Expérimentalement, nous avons extrapolé ce problème à l'extrême, en nous posant la question de l'équivalence entre courbe discrète et courbe continue, à temps de mesure global équivalent ([Tur08]). Une courbe "continue" est en effet en réalité une courbe en escalier décrite par un une infinité de paliers, dont la durée de chacun tend vers 0. Prenons une consigne en escalier, et sa réponse complète (elle aussi en escaliers). « Lissons » cette consigne (opération de moyennage). Nous obtenons une nouvelle consigne, dite « continue ». La réponse à cette nouvelle consigne est-elle le lissage de la réponse à la consigne en escalier ?

La réponse semble être affirmative, au vu des expériences que nous avons réalisées sur Paxitech, et dont nous montrons un exemple Figure I-40.

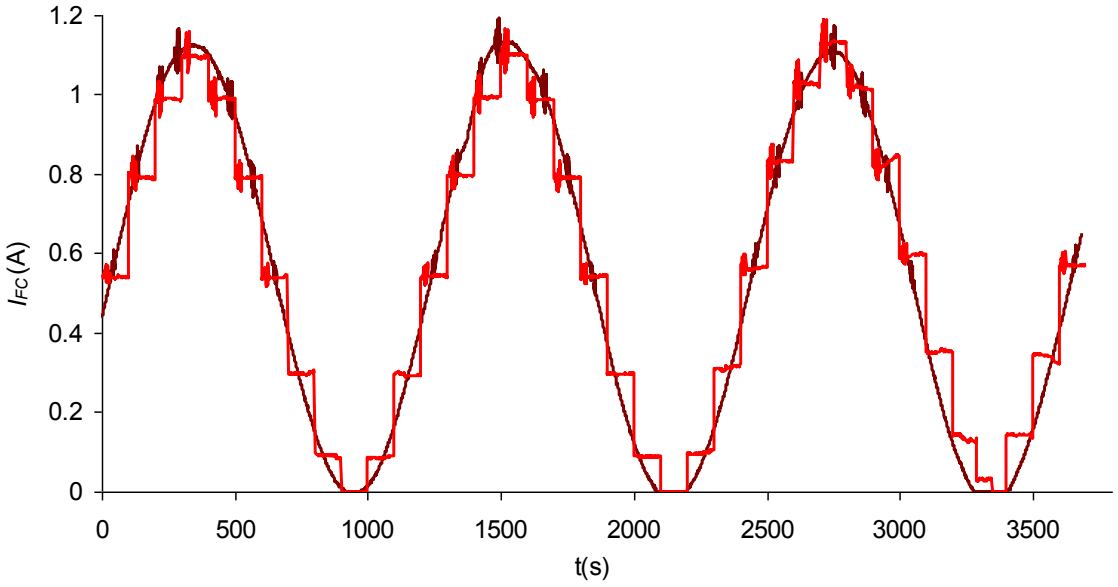



**Figure I-39: Consigne continue "équivalente" de la consigne discrète**

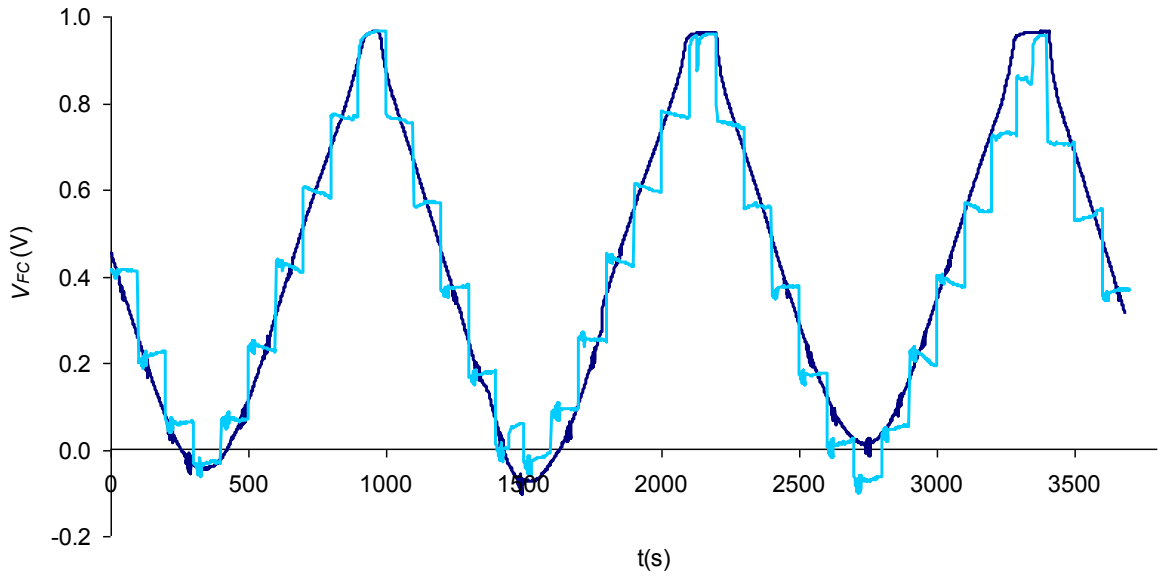



**Figure I-40: Réponse de la Paxitech à la consigne discrète, et à la consigne continue**

Les courbes ont été réalisées manuellement, en galvanostatique. Les perturbations aux forts courants correspondent aux SIE réalisées (C.f. I.3.4) et ont au départ donné lieu à une tension négative. La mesure n'est donc pas parfaite mais apporte tout de même les éléments recherchés.

Ce résultat paraît anodin voire trivial, mais est important, puisqu'il tend à montrer que deux sollicitations équivalentes « vues de loin » (amplitude, phase, fréquence, facteur de forme), mais aux aspérités très différentes (on est en droit de se demander si l'escalier, forme assez

brutale, ne sollicite pas des phénomènes différents de son pendant lissé), donnent des réponses « équivalentes » (amplitude, phase, fréquence, facteur de forme), traduisant une uniformité des grands paramètres physiques définissant les performances globales. Le régime QS n'est défini que par la vitesse avec laquelle, globalement, on balaie la plage de fonctionnement du composant étudié. Cela implique une homogénéité des deux méthodes. On peut ainsi profiter des avantages de chacune d'elles, selon la situation (c'est d'ailleurs ce que nous avons fait lors de notre campagne de cartographie fréquentielle, exposée par la suite), sans craindre d'obtenir un résultat dépendant de la méthode. En effet, comme dit plus haut, la forme continue de la consigne permet une implémentation rapide. La forme discrète, elle, permet techniquement de procéder, à la fin de chaque marche, à une spectroscopie d'impédance électrochimique ce qui, comme nous le verrons par la suite, représente un gain de données non négligeable (une "source de lumière" supplémentaire pour la projection du comportement hydrique). Par extension, une courbe "discrète", tracée très lentement mais avec un grand nombre de paliers de durée relativement courte, devra pouvoir décrire un régime QS (à moins que la vitesse globalement adoptée ne soit trop élevée).

Une technique particulière et assez astucieuse a été employée par Nicolas Karst pour effectuer ses tracés quasistatiques. Entre chaque point imposé (paliers de 15 minutes), il revient en circuit ouvert (CO), et attend pendant 15 minutes, avant d'imposer le point suivant. L'objectif est ici d'effacer l'historique hydrique de la µPEMFC entre chaque point mesuré. A chaque tension imposée pendant une certaine durée, la PEMFC produit une quantité d'eau proportionnelle à l'intégrale du profil qu'aura adopté le courant sur ce même laps de temps. La stabilisation du palier n+1 dépendra donc de la situation hydrique à laquelle se sera stabilisé le palier n. En revenant en CO entre les paliers n et n+1, il met la pile dans une situation où elle ne produit plus d'eau, le courant étant nul. Il estime alors que, quelles que soient les conditions atmosphériques, 15 minutes suffisent à évaporer suffisamment d'eau pour "remettre à zéro" la situation hydrique, ou du moins la rendre indépendante de son historique, en vue d'attaquer le palier n+1 en terrain neutre. Le profil imposé est illustré Figure I-41.

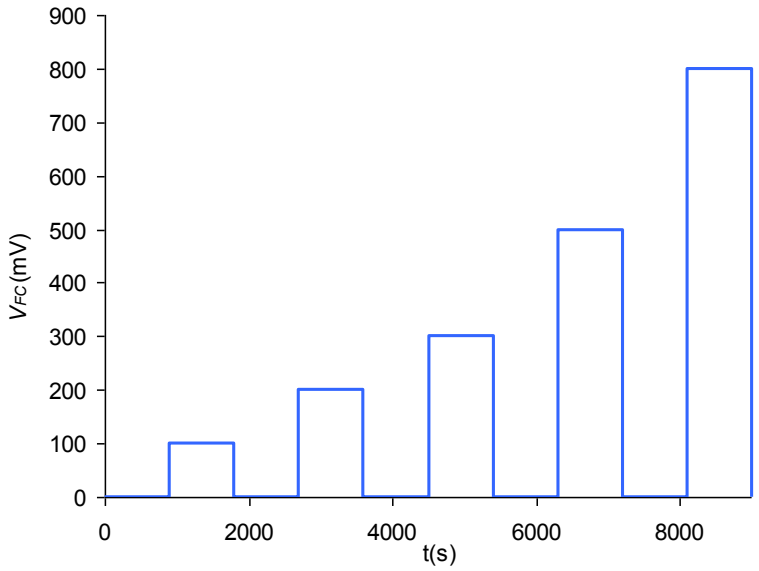



**Figure I-41: Illustration du profil de tension imposé par N. Karst pour ses mesures QS**

Nous verrons au Chapitre II, à l'occasion de l'observation des "sauts de spectres", que cette méthode est plus qu'intéressante d'un point de vue hydrique.

### I.3.3.2. Type d'informations recueillies

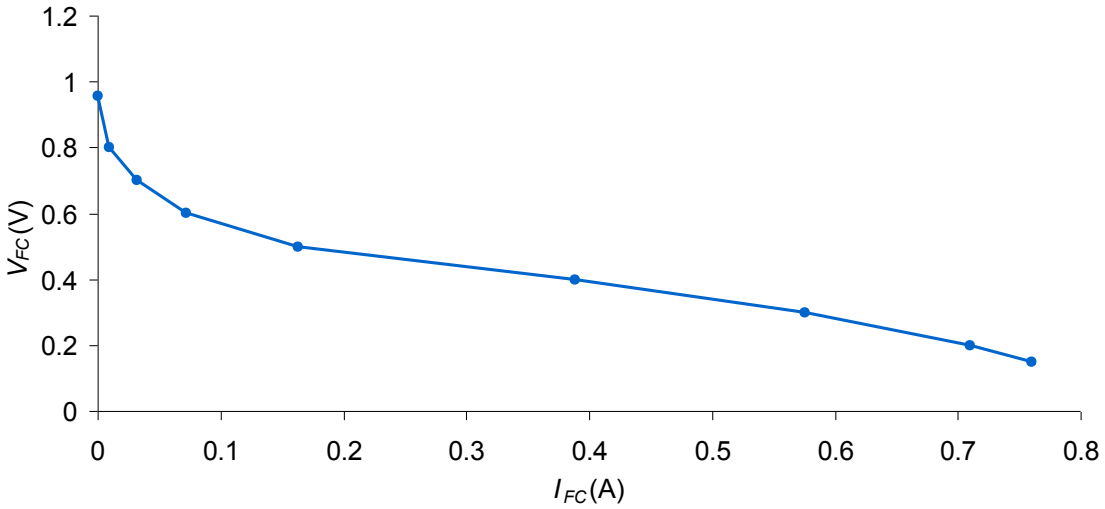



**Figure I-42: Exemple de courbe QS, réalisée sur une µPEMFC par N. Karst, $T_{FC}$=30°C, $T_a$=30°C, $HR_a$=30%**

D'une courbe quasistatique seule, on peut se faire une idée du comportement de différentes pertes. La valeur du potentiel à vide (nommé OCV=Open Circuit Voltage) donne un indicateur de la santé de la PEMFC, puisqu'il peut, comme nous le verrons, contenir des informations relatives à l'intensité du crossover.
La non linéarité de la courbe dans les bas courants est caractéristique des phénomènes d'activation.
Si l'on va assez loin en courant, on peut observer une nouvelle non linéarité, souvent caractéristique de fortes pertes de diffusion gazeuse, principalement de l'$O_2$ à la cathode.
La pente de la zone pseudo linéaire souvent observée dans les courants intermédiaire est régulièrement assimilée à la résistance électrique de la PEMFC, bien que cela soit faux : toutes les pertes ont une influence, à tout courant, y compris dans cette zone.
Le niveau de courant à tension donnée, ou inversement, donnera une idée générale des performances électriques de la PEMFC, en regard d'une référence (courbe de polarisation d'une autre PEMFC similaire dans les mêmes conditions, courbe de la même PEMFC dans d'autres conditions expérimentales par exemple).
Tirer un modèle hydrique, ou même purement électrique, d'une unique courbe quasistatique est très périlleux voire impossible : cela reviendrait à tenter de deviner la forme de la sculpture de la Figure I-30 à partir d'une seule des ombres projetées. Nous obtiendrions un résultat n'étant potentiellement valable que pour cette ombre et cet angle de projection.

En revanche, il est très utile d'utiliser en simultané plusieurs courbes, tracées notamment à partir d'une même PEMFC, mais dans des conditions expérimentales très différentes. C'est ce que nous ferons d'ailleurs dans le Chapitre III, et exposerons au Chapitre II. Même dans ce cas, nous utiliserons en addition les données fournies par le tracé de spectres d'impédance.

## I.3.4. Mesures dynamiques petit signal

« Mesure dynamique petit signal » est le terme général englobant l'outil déjà évoqué qu'est la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE). La SIE permet d'obtenir des informations dynamiques linéaires, à un point de fonctionnement V(I) donné, du composant

électrochimique étudié.

### I.3.4.1. Description du procédé

Une SIE aboutit au spectre d'impédance, souvent tracé dans le plan de Nyquist (ce sera le cas dans ce manuscrit), du composant traité.
Il s'agit d'imposer, autour d'un point de fonctionnement DC du composant, une perturbation sinusoïdale (en courant; ou en tension selon le mode de fonctionnement choisi) de faible amplitude (notée $\Delta I$ ou $\Delta E$ respectivement en galvano ou en potentiostatique), et de mesurer, après un temps d'établissement, la réponse en courant ou en tension (**Figure I-43**). Celle-ci permet alors de calculer l'impédance complexe du composant à la fréquence de la consigne :

$$Z_{FC}(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \qquad \textbf{(I-6)}$$

Cette opération est répétée pour tout un spectre de fréquences d'excitations, donnant au final le spectre d'impédance complexe en fonction de la fréquence d'excitation. La mesure et le calcul de l'impédance sont basés sur la linéarité du procédé. En effet, l'amplitude du signal imposé devra être suffisamment faible pour que l'on puisse considérer que, sur la plage de fonctionnement qu'il balayera, le comportement du composant électrochimique est linéaire.

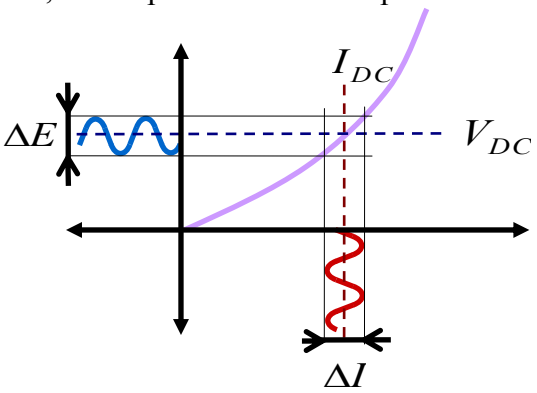



**Figure I-43: Illustration du procédé de la SIE**

Classiquement, les spectres d'impédance sont faits avec une amplitude de 10% de la valeur du courant DC (mode galvanostatique) ou de la tension DC (potentiostatique) autour duquel la mesure est faite. Si l'on fait un spectre autour de 100mA, on utilisera une amplitude de 10mA.
La plage complète de fréquences va généralement de plusieurs dizaines de kHz, à quelques mHz (on se déplace généralement des hautes fréquences vers les basses fréquences, c'est-à-dire de la situation la plus stable, à la situation la moins stable). Il pourra cependant être intéressant de réduire cette plage à une fenêtre particulière, dans le but de cibler un phénomène dont on sait que sa dynamique s'y exprime. Le spectre est souvent tracé autour du point moyen de fonctionnement d'une courbe de polarisation quasistatique.

Il existe aussi des méthodes de tracé dites "multisine", dont le but est d'augmenter la vitesse de la mesure. Cette technique s'appuie sur la linéarité du procédé. Au lieu d'imposer un sinus, on impose une somme de sinus ayant chacun une fréquence multiple de la fondamentale (dans NOVA, on peut imposer au choix un multisine à 5 sinus, ou un multisine à 15 sinus).

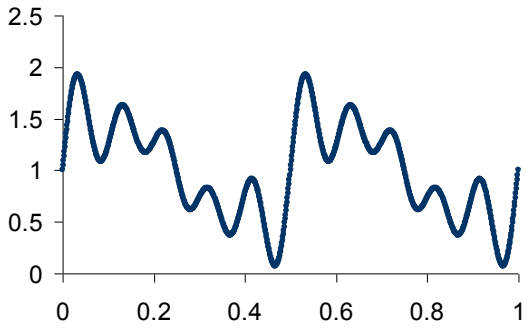



**Figure I-44: Exemple de signal "multisine" 5 harmoniques, de fréquence fondamentale 1Hz**

Si l'on s'assure que l'amplitude du signal généré est telle que l'on reste dans le domaine linéaire (ce n'est pas le cas sur la Figure I-44, dans laquelle l'amplitude est volontairement grande pour illustration), alors on peut obtenir, par analyse de la transformée de Fourier inverse de la réponse globale obtenue, la réponse de la PEMFC à chaque sinus composant le signal de consigne. En imposant un seul signal périodique, on peut donc obtenir la valeur de l'impédance à plusieurs points de fréquence simultanément, la vitesse de la mesure n'étant limitée que par la période du fondamental. Nous utiliserons cette méthode pour certains de nos spectres.

De plus, un spectre d'impédance se veut être l'image de la dynamique de phénomènes locaux, à un instant donné. Idéalement, un tracé de spectre devrait être instantané. Ce n'est bien sûr pas le cas, et il est possible que les paramètres physiques évoluent entre le début et la fin du tracé. Il est donc possible par exemple que la $R_{élec}$ effective de la PEMFC au moment de la fin de la SIE soit différente de la $R_{élec}$ mesurée dans les hautes fréquences en début de tracé. Ce risque sera d'autant plus grand si le nombre de points dessinant le spectre est important.
Le problème est que cette dérive n'est pas toujours détectable, que ce soit dans l'allure du spectre, ou dans la mesure du point DC autour duquel le spectre est tracé : les points sont tracés successivement, des HF vers les BF et, si la dérive est lente, le spectre instable pourra avoir une allure tout à fait classique. Son analyse, basée sur sa stabilité, sera alors faussée. Cela a d'autant plus de chances de se produire que le temps de stabilisation avant le spectre est court. Comme nous le verrons, nos mesures poseront cette question.

Ainsi, nous vérifierons systématiquement la stabilité de nos spectres, en implémentant une version restreinte de la technique de spectroscopie entrelacée, développée au LAPLACE par Vincent Phlippoteau dans sa thèse [Phl09]. Cette méthode consistera à acquérir successivement plusieurs spectres très stables, car comportant très peu de points, et à les entrelacer pour composer le spectre final : on casse ainsi la monotonie classique entre temps de mesure et fréquence balayée. Concrètement, on balaiera la totalité du spectre avec un jeu n°1 de fréquences très aéré (peu de points donc mesure très rapide ayant peu de chance d'être instable) des hautes fréquences vers les basses fréquences, obtenant ainsi un spectre aéré n°1. Puis on renouvellera l'opération avec un jeu n°2 de fréquences (elles resteront dans la même gamme, mais leurs valeurs seront différentes de celles du jeu n°1) pour obtenir un spectre aéré n°2, et ainsi de suite, jusqu'à ce que l'on considère que le nombre de points total est suffisant.
Les deux résultats possibles sont illustrés Figure I-45.

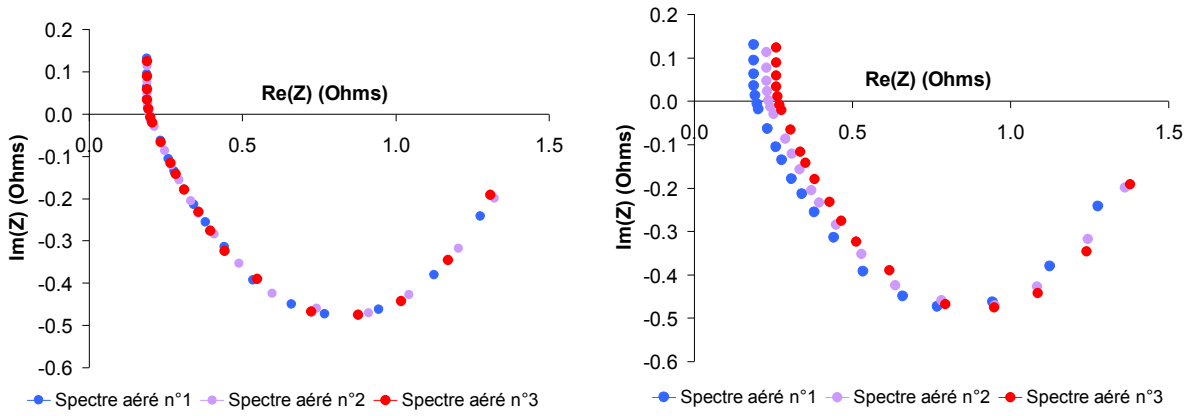



**Figure I-45: Illustration de cas de spectres entrelacés stables (gauche) et de cas instables (droite)**

Si la mesure s'est faite dans des conditions instables, alors la superposition des spectres aérés ne se fera pas bien : ils seront décalés les uns des autres, signant ainsi nettement la dérive des paramètres. En revanche, si la mesure s'est faite dans des conditions stables, la superposition des spectres aérés sera cohérente, ceux-ci se complèteront les uns les autres de manière lisse, pour former un spectre total comportant un grand nombre de points.
Dans le cas des spectres tracés au fil de nos courbes 50µHz, évoqués au Chapitre II, nous balaierons de manière assez aérée la plage de fréquences visée : 32 fréquences de 50kHz à 2Hz, suivie de 20 fréquences entre 128 et 1Hz, puis, 15 fréquences de 49.5Hz à 0.5Hz. La méthode du multisine sera utilisée et accélèrera la mesure. Nos plages de fréquences se chevauchent, les instabilités sont ainsi facilement détectables. Cette méthode n'est en revanche pas aussi complète que la spectroscopie entrelacée, d'où sa qualification de "restreinte".

## I.3.4.2. Type d'informations recueillies et usage

Un spectre d'impédance, seul, donnera des informations sur la dynamique locale des différents phénomènes physiques impliqués dans le fonctionnement de la PEMFC.
Chaque phénomène a en effet une dynamique qui lui est propre, et qui donc laissera sa signature de manière prononcée dans une plage de fréquences donnée. La Figure I-46 donne une idée globale de l'allure d'un spectre de PEMFC.

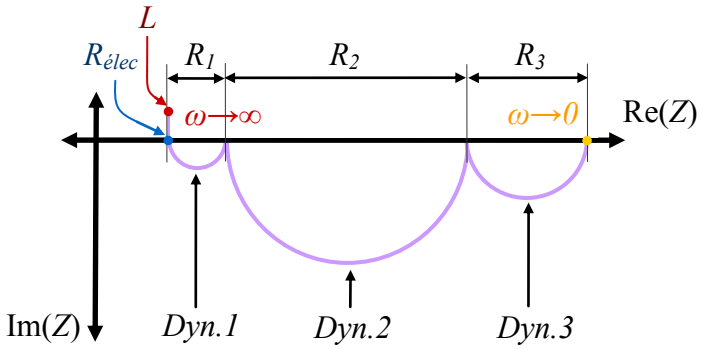



**Figure I-46: Exemple schématisé du spectre d'une PEMFC, où 3 dynamiques sont représentées et idéalement découplées**

Dans le cas le plus avantageux, les dynamiques de chaque phénomène seraient parfaitement découplées, comme sur la Figure I-46, sur laquelle on observe 3 demi-cercles distincts, soit 3 dynamiques de type R//C (cellules constituées d'une résistance électrique équivalente, en parallèle avec un condensateur équivalent) découplées (ce sont des demi cercles dans un repère orthonormé). Il serait alors très aisé d'identifier et de quantifier indépendamment chaque phénomène, en mesurant directement la résistance équivalente lui étant associée, sa fréquence de coupure, et donc la capacité du condensateur associé, intervenant dans la modélisation par circuits électriques équivalents du composant électrochimique (la vision par circuits électriques équivalents est très couplée à la notion de SIE, nous en reparlerons au Chapitre-IV).
Malheureusement, dans les faits, les spectres d'impédance ne sont jamais aussi parfaits. Les constantes de temps sont très souvent assez proches les unes des autres pour que les influences des dynamiques sur le spectre se fondent les unes dans les autres, rendant leur identification formelle délicate. C'est ce que montre le spectre mesuré Figure I-47.

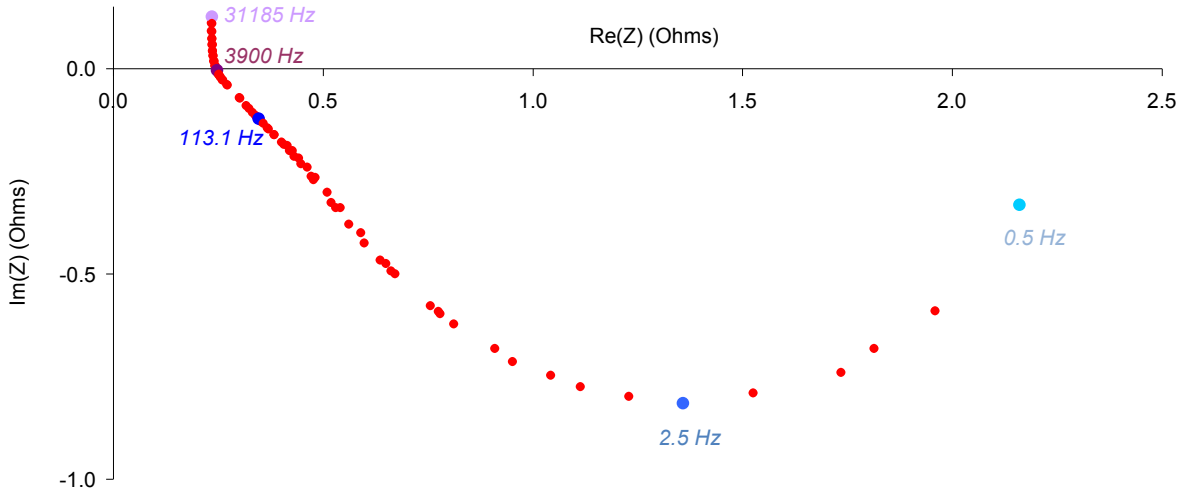



**Figure I-47: Spectre réel mesuré sur une µPEMFC, SIE potentiostatique autour de 700mV**

Contrairement à ce qui est vu sur la Figure I-46, on remarque, même si l'on devine l'existence de plusieurs demi-cercles, que ceux-ci sont entremêlés.
De plus, on remarque aux hautes fréquences une portion rectiligne sur le spectre.
La pente observée, généralement de 45° dans un repère orthonormé, est communément associée à l'influence de la porosité des électrodes. Cependant, certaines grandes observations demeurent vraies. Les très hautes fréquences portent l'information de l'inductance globale $L$ du câblage utilisé.

Dans les hautes fréquences (quelques kHz), le croisement du spectre avec l'axe des réels donne une idée quantitativement assez juste de $R_{élec}$, même si ce résultat est légèrement faussé par la distorsion induite par la porosité. $R_{élec}$ est la somme des résistances ohmiques de tous les éléments de la PEMFC, et du montage : les résistances de contact, celles des câbles de mesure, celles du carbone des électrodes, resteront assez fixes, invariables avec les conditions expérimentales. En revanche, la résistance protonique du Nafion de la membrane et des électrodes est, elle, très dépendante du contenu en eau du Nafion : plus le Nafion est hydraté, plus cette résistance est basse. Le contenu en eau du Nafion est lui-même très dépendant de la quantité d'eau liquide, ou de la saturation des gaz avec lesquels il est en contact (il s'agit de l'eau liquide ou gazeuse présente et très fluctuante notamment dans les pores de la cathode, dépendante des conditions atmosphériques). Plus il y a d'eau liquide dans les pores des

électrodes, plus le Nafion de la membrane et des électrodes est hydraté. Plus l'eau liquide se raréfie, et/ou plus la teneur en eau du gaz contenu dans les pores baisse, plus le Nafion s'assèche, et donc plus sa résistance électrique augmente.
$R_{élec}$ fluctuera donc énormément avec les conditions expérimentales. En cela il sera un bon indicateur du contenu en eau du Nafion, et par extension, donnera des informations qualitatives sur l'état d'hydratation global de la µPEMFC. Pour nos analyses qualitatives, nous nommerons donc abusivement $R_{élec}$ la partie réelle d'un spectre au croisement avec l'axe des réels. Dans la modélisation petit signal du Chapitre IV néanmoins, nous serons plus précis.

Dans l'étude des spectres, nous savons aussi que les très basses fréquences (en dessous de 100mHz) seront plus susceptibles de contenir des informations sur la dynamique des phénomènes de diffusion "lente" des gaz (gaz dans liquide par exemple, cela pourrait être la dynamique 3 de la Figure I-46). Ceux-ci sont très rarement effectivement observés en dynamique petit signal : leur non linéarité, et la nécessité de se placer à très basse fréquence pour les observer, implique souvent une instabilité notoire du spectre d'impédance.

Autour de quelques centaines de Hertz, il s'agira plus des phénomènes d'activation, et/ou des phénomènes de diffusion "rapide" (gaz dans gaz; dynamique 2 de la Figure I-46). Les deux pourront être assez mêlés, dans ce que l'on pourra appeler "le grand demi-cercle", ou abusivement, le "grand cercle" du spectre. En étudiant la taille de ce demi-cercle (il assimile son diamètre approximatif à la résistance de polarisation $R_2 = R_{ct}$ , classiquement associée aux phénomènes d'activation), et en associant cette information à $R_{élec}$, Nicolas Karst arrive dans sa thèse à séparer, à l'aide des spectres, les situation d'assèchement des situations de noyage de la µPEMFC. Par la suite, afin de ne pas attribuer a priori à ce cercle un seul phénomène, nous le décrirons par la résistance associée à son diamètre approximatif $R_2$.

Dans la gamme comprise entre le millier de Hertz et la centaine de Hertz, qui correspondrait à la dynamique 1 de la Figure I-46, un débat existe. Certains considèrent que ce "petit cercle HF" représente l'influence des dynamiques d'activation à l'anode, très petite devant celle de l'activation cathodique. D'autres pensent qu'il s'agit de l'expression de la dynamique de diffusion des protons à l'interface cathode/membrane. C'est d'ailleurs cette dernière hypothèse que nous explorerons dans ce manuscrit, notamment au Chapitre IV. En tous les cas, par la suite, nous commenterons qualitativement, quand cela sera possible, la taille de ce petit cercle HF en faisant référence à $R_1$, la résistance associée à son diamètre approximatif.

Finalement, l'étude des spectres doit se faire avec beaucoup de précautions. La première erreur serait de considérer que l'ont peut obtenir des informations valides, représentatives de la PEMFC, avec un seul spectre, qu'il s'agisse d'une validité concernant toute sa gamme de fonctionnement, ou seulement le point de fonctionnement autour duquel la mesure la SIE a été faite. En effet, l'expérience montre (nous en parlerons au Chapitre IV, C.f. [Phl09]) que l'extraction par optimisation du jeu de paramètres d'un modèle, lorsqu'elle est faite à partir d'une unique mesure d'impédance, telle que celle d'une PEMFC (nombre de dynamiques et couplages), peut conduire à une infinité de solutions, ayant toutes un sens physique très différent. On peut se tromper du tout au tout. Encore une fois, on peut se référer au problème posé par l'éclairage de la sculpture de Douglas Hofstadter représenté Figure I-30 : il faut croiser l'observation de plusieurs spectroscopies, réalisées dans les mêmes conditions expérimentales mais autour de points de fonctionnement DC différents, ou inversement, afin de distinguer les phénomènes. C'est ce que nous nous efforcerons de faire ici, particulièrement au Chapitre IV. Notamment, comme nous l'avons évoqué, qu'il s'agisse des courbes quasistatiques discrètes (ou Ultra Basses Fréquences (UBF)) de Nicolas Karst, ou des nôtres,

une SIE a été lancée autour de chaque point DC stabilisé, à chaque fois que c'était possible. Pour une courbe de polarisation quasistatique de 10 points, nous disposerons donc aussi de 10 spectres stabilisés, chacun représentatif du point V(I) autour duquel il aura été tracé : les informations données par les spectres évoluent donc au fil de la courbe de polarisation, et leur analyse croisée et simultanée aide à identifier les phénomènes.

En ce qui concerne l'analyse qualitative, $R_{élec}$ donne une bonne idée de l'état d'hydratation de la µPEMFC. En revanche, il serait faux de considérer qu'une faible $R_{élec}$ implique systématiquement une situation favorable. En effet, dans une situation de noyage, le Nafion est idéalement hydraté, la PEMFC étant gorgée d'eau liquide. $R_{élec}$ sera donc faible alors que par ailleurs, la plupart des grains de Pt sont inondés, donc inactifs, et que les gaz ne peuvent diffuser jusqu'à eux. Nicolas Karst croise donc systématiquement, dans les observations faites dans sa thèse, l'observation de $R_{élec}$ et de $R_{ct}$ (assimilable graphiquement au $R_2$ de la Figure I-46, qui sur un spectre réel peut en fait contenir des informations d'activation et de diffusion rapide de l'$O_2$). Ainsi, si d'un spectre à l'autre, ceux-ci se suivant dans le temps, $R_{élec}$ croît, la PEMFC se *dirige vers* l'assèchement. Si $R_{élec}$ et $R_2$ diminuent de concert, cela signifie que la situation hydrique globale s'améliore : le Nafion gagne de l'eau, et l'eau présente dans les pores améliore l'hydratation des sites actifs, sans gêner la diffusion rapide des gaz. Si $R_{élec}$ diminue et que $R_2$ augmente, cela signifie que la PEMFC se dirige vers le noyage : le Nafion se gorge d'eau, mais les pertes dues aux phénomènes d'activation et/ou les pertes dues à la diffusion rapide de l'$O_2$ augmentent, trahissant un trop plein d'eau liquide.
Quoiqu'il en soit, cela implique encore une fois de croiser les données apportées par plusieurs spectres.

## I.3.5. Mesures dynamiques fort signal

Le terme de "Mesures dynamiques fort signal" fera ici le plus largement référence à la mesure dite de "balayage dynamique fort signal sinusoïdal" (abrégé BDS par la suite). Cette technique de caractérisation est très utilisée au LAPLACE depuis la thèse de Guillaume Fontès [Fon05]. Dans ces travaux, il est mis en évidence que si l'on impose un courant sinusoïdal de forte amplitude à la PEMFC (de 0 A à $I_{nominal}$), la réponse en tension de celle-ci se *stabilise* sur un profil donné. Selon la fréquence de l'excitation, la réponse stabilisée (sa phase, son amplitude, sa forme) varie, et est caractéristique d'un régime dynamique particulier. Dans le plan V(I), l'excitation des dynamiques se caractérise par l'apparition d'hystérésis stables, parfois de croisements, eux aussi stables, de la courbe. En comparant le résultat donné par différentes fréquences d'excitations, on peut donc obtenir des informations sur les différentes pertes. C'est ce procédé qui sera décrit par le I.3.5.1. Néanmoins, nous verrons par la suite que d'autres mesures (consigne forte amplitude périodique, non sinusoïdale, et non symétrique (rapport cyclique différent de 0.5)) réalisées s'apparentent aussi à des mesures dynamiques fort signal.

### I.3.5.1. Description du procédé

Il s'agit d'imposer un signal sinusoïdal forte amplitude à la PEMFC. Cette mesure a toujours été faite, au LAPLACE, en mode galvanostatique.

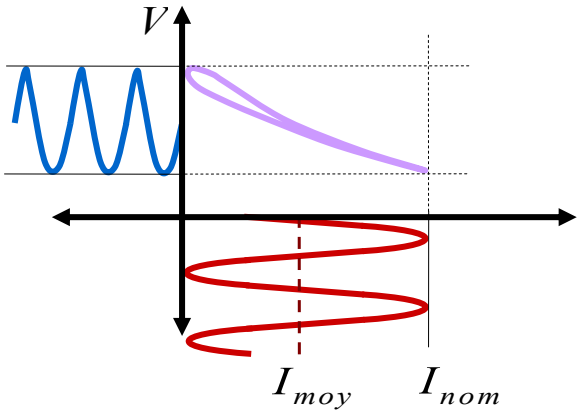



**Figure I-48: Illustration du procédé de BDS**

L'aspect fort signal implique que la réponse en tension ne sera pas linéaire. Elle n'en sera pas moins stabilisée. On n'aura en revanche pas accès aux analyses linéaires que la SIE permet par définition de formuler : en aucun cas il ne s'agit ici de mesurer une impédance.

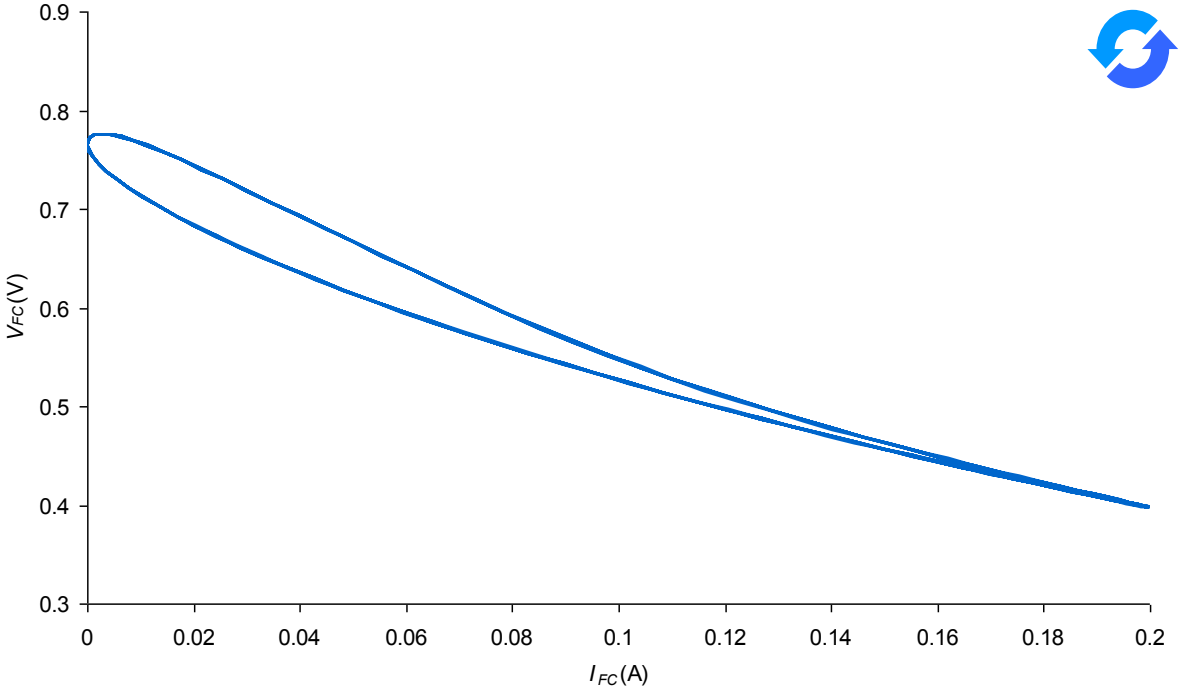



**Figure I-49: Exemple de réponse stabilisée à un BDS 1Hz, 10 dernières périodes du signal mesuré**

Les deux paramètres essentiels liés à cette méthode sont la fréquence du signal imposé, et son amplitude. Le plus souvent (au LAPLACE), les campagnes de mesure se font à amplitude fixée, ce sera d'ailleurs le cas ici. La procédure la plus courante est la suivante :
- On impose la valeur moyenne $I_{moy}$ du courant pendant 15 à 30 minutes, puis on impose le sinus, pendant un certain temps. A l'image de ce qui se fait en SIE, plus la fréquence est élevée, plus ce temps sera faible; en effet, la notion de stabilisation d'un signal périodique est à mettre en regard avec sa constante de temps caractéristique, c'est-à-dire sa période. De plus, la valeur moyenne du signal est stabilisée pendant 15 à 30 minutes avant le BDS, c'est-à-dire sur une durée classiquement admise pour l'accession au régime quasistatique : la valeur moyenne de la réponse ne doit théoriquement pas bouger énormément durant le balayage.

- Une fois la réponse de la PEMFC stabilisée sur plusieurs périodes (de 10 à 30), on revient au point moyen pendant 15 à 30 minutes, puis on réitère la mesure à une fréquence différente.
- Généralement, à la manière de ce qui est fait en SIE, nous commençons par les plus hautes fréquences, pour descendre vers les plus basses : L'expérience nous a montré que la réponse se stabilisait plus facilement en hautes fréquences.

La gamme de fréquences explorée va généralement de 5Hz à 10mHz. Sur les PEMFC "classiques" (fermées, $H_2/O_2$), la réponse à une sollicitation à 10mHz est déjà très proche de (sinon confondue avec) la réponse quasistatique (selon les définitions données en I.3.3) de la PEMFC étudiée, tracée dans les mêmes conditions expérimentales, et avec le même $I_{nom}$ choisi. Nous verrons que ce n'est plus du tout vrai dans le cas des µPEMFC.
Enfin, généralement, pour nos extractions de paramètres, nous gardons les 3 dernières périodes de la réponse (périodes identiques).

L'inconvénient de cette mesure est que techniquement, il est difficile, au-delà d'une certaine fréquence de BDS, de réaliser des SIE autour des points de fonctionnement parcourus par la PEMFC. Idéalement, il faudrait que ces SIE soient ultra rapides, tout en étant garanties stables.
Même si cette limite de vitesse était assez élevée, un autre écueil se trouverait dans le fait qu'avec un matériel classique, tel que l'Autolab, il est impossible de superposer un signal sinusoïdal "continu", et le signal nécessaire à la mesure d'impédance. D'un point de vue technique, l'analyseur de spectres classique ne peut imposer qu'une composante DC autour de laquelle il va faire sa SIE. On pourrait alors s'arranger pour générer d'une part un signal fort amplitude sinusoïdal, et le superposer au signal généré par un analyseur de spectres, centré sur une valeur DC nulle. Il faudrait alors, pour que la réponse reste linéaire, que l'amplitude du petit signal imposé reste inférieure à 10% de la valeur DC imposée par ailleurs.
Si cela était le cas, nous serions confrontés à un problème de métrologie. Il faudrait en effet que l'analyseur de spectres, qui doit traiter la réponse petit signal du composant pour faire le calcul de l'impédance, ait une résolution suffisante pour voir une valeur "DC" (le point où le sinus forte amplitude se trouvera) importante, tout en mesurant précisément le petit signal issu de la SIE, et cela quel que soit le point DC vu. Cela supposerait un ajustement automatique du calibre de l'analyseur de spectres.
Pour répondre à ces derniers points, il resterait la solution consistant en une "discrétisation" du signal sinusoïdal forte amplitude de la consigne, au sens du I.3.3.1, afin de programmer une SIE à la fin de chaque palier. Mais il resterait le problème de la vitesse de la SIE au delà d'une certaine fréquence de BDS.
Pour résumer, toutes ces solutions sont inenvisageables dans une configuration classique. Il faut utiliser un appareillage de mesures dédié, spécialement conçu pour cela, et duquel nous ne disposons pas dans le cadre de cette thèse. Les mesures de SIE seront donc exclusivement réalisées avant et après chaque mesure de BDS "continu".

### I.3.5.2. Type d'informations recueillies

Nous avons alors accès à une cartographie dynamique *fort signal* de la PEMFC. Cette caractérisation donne donc accès aux paramètres physiques caractéristiques de la dynamique des différents phénomènes physicochimiques l'animant.

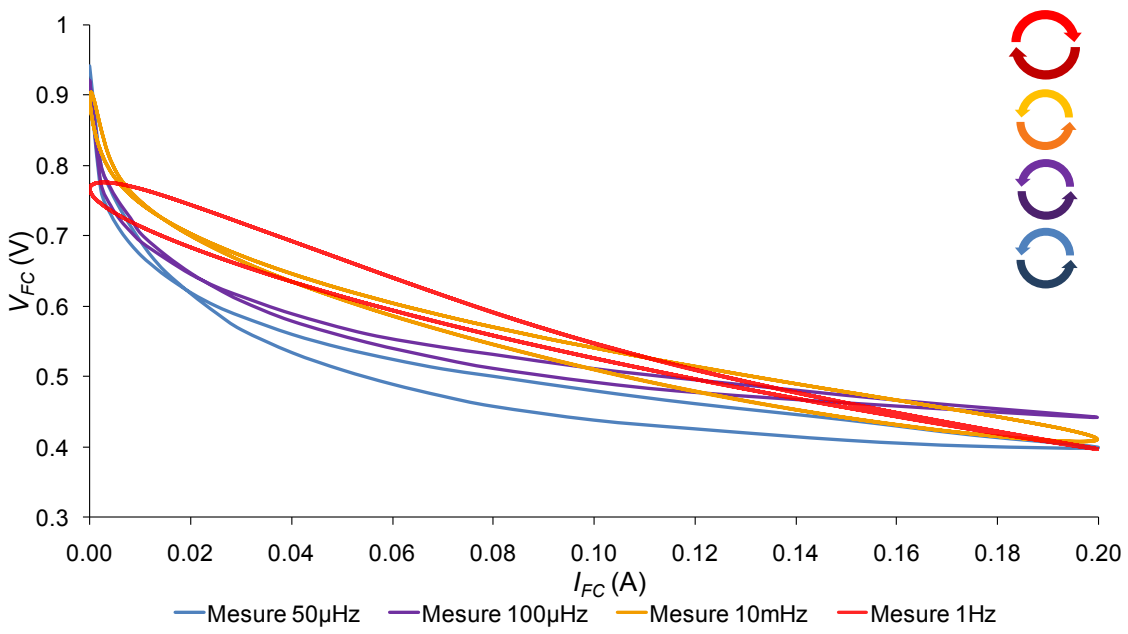



**Figure I-50: Exemple de cartographie de la µPEMFC à quelques fréquences**

Plus précisément, chaque fréquence de sollicitation excite préférentiellement les phénomènes dont les constantes de temps lui correspondent. Aucune des courbes de la **Figure I-50** ne contient toutes les informations. Idéalement, il faut les étudier simultanément, ou prouver qu'en en utilisant un nombre limité, on arrive à un modèle qui arrive à prévoir les autres. C'est ce que fait Guillaume Fontes dans sa thèse [Fon05] : il n'arrive pas à obtenir un jeu unique de paramètres en les extrayant indépendamment de deux mesures de BDS, réalisées à deux fréquences différentes sur une même PEMFC dans des conditions opératoires identiques : pour chaque fréquence, il obtient un jeu de paramètres différent. En revanche, en utilisant son optimiseur sur les deux courbes en simultané, il arrive à converger vers un unique jeu de paramètres, permettant de modéliser la réponse aux deux fréquences. Il simule ensuite le modèle ainsi paramétré sur une fréquence de BDS intermédiaire. Le résultat de la simulation colle alors parfaitement avec le résultat expérimental obtenu, a posteriori, à cette troisième fréquence intermédiaire.

Ce type de modèle est intéressant, comme le montre G. Fontes dans [Fon05], dans le cas où l'on voudrait modéliser un système dans lequel une PEMFC serait suivie d'un convertisseur, qui lui imposerait des oscillations périodique de forte amplitude.

Graphiquement nous savons que classiquement, le résultat d'un BDS à 10mHz est très proche, généralement, du quasistatique. Nous savons aussi que la boucle observée dans les bas courants, entre 100mHz et 1Hz, est classiquement due à l'influence du condensateur de double couche $C_{dc}$, sur lequel nous reviendrons au Chapitre V. Il est possible d'observer des croisements stabilisés de la courbe, ayant de fortes chances d'être dus à une variation du coefficient de diffusion de l'$O_2$ (Nous apporterons des éléments concrets à ce sujet au Chapitre V)

### I.3.6. Conclusion sur les outils de caractérisation expérimentale

Nous avons décrit les outils principaux dont nous disposions pour caractériser expérimentalement les µPEMFC, et avons exposé leurs possibilités et leurs limites. Nous avons désormais une idée du genre de résultats que nous pouvons espérer tirer des différentes méthodes de mesures électriques à notre disposition, et de la façon dont nous pouvons les croiser. Quelques point originaux ont été apportés, tels que la méthode de spectroscopie entrelacée, ainsi que le balayage dynamique fort signal, apportant des résultats riches en données.

## I.4. CONCLUSION

Nous avons vu à travers ce chapitre que la µPEMFC STMicroelectronics s'insérait dans un marché en pleine ébullition. Pour que le système nomade l'embarquant à son bord soit efficace et pertinent, il est primordial qu'il puisse fonctionner dans n'importe quelle condition, d'un point à l'autre de la planète. Or, en croisant les grands traits de la µPEMFC, et les points principaux du fonctionnement de ses homologues macroscopiques, nous avons remarqué que beaucoup de points de sa constitution la vouaient à une très grande sensibilité aux conditions opératoires, et notamment à l'humidité de l'atmosphère l'environnant. Son contenu en eau, impactant au premier ordre ses performances électriques, sera amené à varier amplement et rapidement. Dans le but d'optimiser son packaging et les auxiliaires de l'application visant à l'embarquer, il est donc nécessaire dans un premier temps de caractériser expérimentalement la µPEMFC, à travers le prisme de sa situation hydrique. Pour cela, nous avons choisi et décrit des méthodes de caractérisation expérimentales électriques, en insistant particulièrement sur la nécessité de croiser les observations faites dans différentes conditions opératoires, sous différents régimes de fonctionnement (quasistatique (QS), dynamique petit signal (PS) et fort signal (PS)), et autour de différents points de fonctionnement.
C'est ce que s'efforcera de faire le Chapitre II, en étudiant la réponse de la µPEMFC à différentes sollicitations électriques, et sous plusieurs conditions opératoires.

# CHAPITRE II

## ANALYSE EXPERIMENTALE D'UNE μPEMFC : INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE ET DE LA SOLLICITATION ELECTRIQUE

# INTRODUCTION

Au Chapitre I a été posée la nécessité de caractériser et de modéliser la µPEMFC, en tenant compte de sa situation hydrique, imposée par les conditions opératoires, mais aussi par la sollicitation électrique subie.
A cet effet, plusieurs outils ont été exposés, consistant globalement en des mesures électriques, sous-tendant différents régimes de fonctionnement. Nous allons dans ce présent chapitre les exploiter, afin de mieux cerner le comportement de la µPEMFC, et de le connecter avec son hydratation.
Notre objectif est donc de mener l'enquête, à partir des indices laissés par les nombreux résultats que nous avons récoltés au fil de cette thèse. L'aspect le plus complexe de notre investigation repose en outre sur la quantité de données qu'amène leur croisement. Afin d'organiser les choses, nous séparerons donc globalement les observations selon qu'elles concernent le régime quasistatique, le régime dynamique petit signal, ou le régime dynamique fort signal, en enrichissant les conclusions, à chaque fois que cela sera possible, du croisement des données récoltées à différentes conditions expérimentales. Cependant, inévitablement, les approches de mesures étant souvent complémentaires, cette classification sera parfois contournée. Réunis et confrontés, les résultats nous permettront de dresser un tableau plus précis du comportement hydrique très particulier de la µPEMFC, et nous donnerons ainsi de sérieuses pistes pour sa modélisation.

# II.1. EXPERIMENTATIONS AU REGIME QS

## II.1.1. Chute de tension aux bas courants

### II.1.1.1. Description du phénomène

Une particularité graphique des courbes de polarisation des µPEMFC est leur pente à bas courant. Cette pente est en effet souvent très élevée par rapport à ce que l'on peut voir sur des mesures classiques, réalisées sur des PEMFC $H_2/O_2$ : dans les premiers mA appliqués, la tension chute drastiquement.

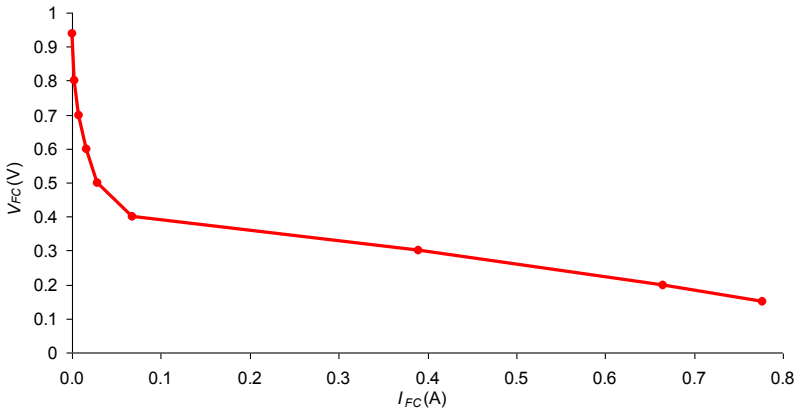



**Figure II-1 : Courbe QS réalisée sur une µPEMFC par N. Karst, $T_{FC}$=30°C, $T_a$=30°C, $HR_a$=10%**

Cette chute de tension brutale est aussi observée sur les PEMFC $H_2$/Air fermées.
Cela pourrait donc être du au fait que l'on utilise de l'air et non de l'$O_2$ pur. Cependant, nous

avons vu au Chapitre I que dans les PEMFC $H_2$/Air, le débit d'air devait être important, de manière à compenser la pauvreté en $O_2$ de l'air, et que cette méthode pouvait d'ailleurs en contrepartie assécher la PEMFC. Dans le cas de la µPEMFC, l'air est statique. Il paraît donc peu probable que le simple fait d'utiliser de l'air ait la même influence dans les deux situations, alors qu'il y est traité très différemment. En revanche, dans les deux cas, pour deux raisons différentes, la PEMFC devient très sensible à l'assèchement : la µPEMFC est ouverte, très fine, et sans GDL, la PEMFC $H_2$/Air fermée subit un débit circulant élevé à la cathode. Il est donc possible que cette pente caractéristique soit imputable à des aux pertes sensibles à l'assèchement. Nous verrons que ce résultat semble confirmé lorsque l'on compare les résultats QS dans différentes conditions climatiques. De plus, sur les tracés QS réalisés sur Paxitech, nous ne constatons pas cette chute de tension, alors que celles-ci sont à respiration (alimentation en $O_2$ passive), mais de structure classique (proportions, épaisseurs, GDL), et dotées d'un capot les fermant partiellement (pas de sensibilité exacerbée à l'assèchement). Les tests réalisés par Nicolas Karst sur l'influence du taux d'ouverture du capot enchâssé sur la µPEMFC montrent de plus que cette chute de tension à bas courant est d'autant plus faible que le taux d'ouverture est bas (moins de risques d'assèchement, l'eau évaporée sortant moins du voisinage immédiat de la cathode). Cela semble confirmer notre hypothèse.
Etudions l'influence du contenu en eau de l'atmosphère pour aller plus loin.

### II.1.1.2. Influence des conditions opératoires

Dans le cadre de sa thèse [Kar09], Nicolas Karst a effectué une grande quantité de mesures comparatives. Parmi celles-ci se trouve le tracé la courbe de polarisation QS d'une µPEMFC, équipée d'un capot à 40% d'ouverture, dans différentes atmosphères. A $T_{FC} = T_a$= 30°C, puis à $T_{FC} = T_a$ = 45°C, il a imposé les humidités relatives $HR_a$ = 70%, 50%, 30% et enfin 10%. Cela donne 8 courbes, obtenues dans 8 conditions atmosphériques différentes. Elles sont affichées Figure II-2 et Figure II-3.

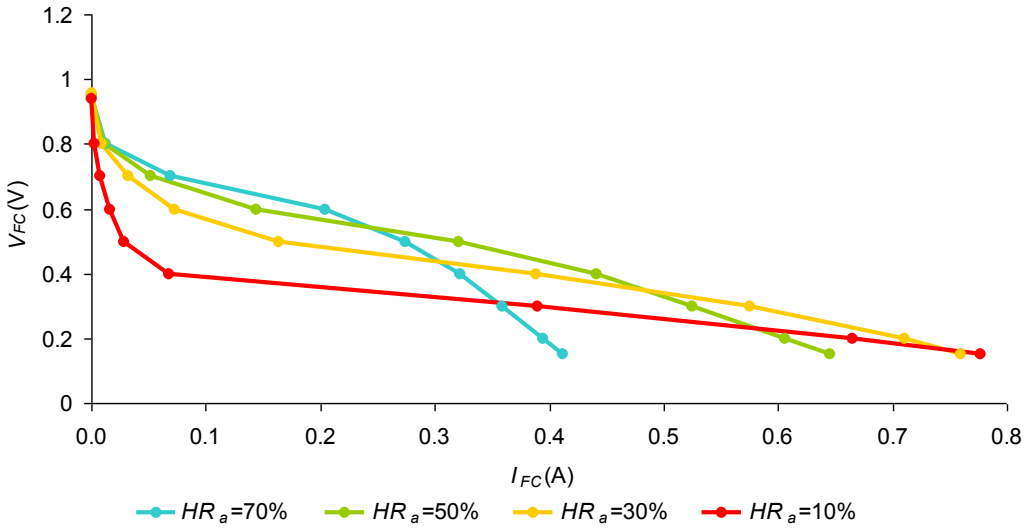



**Figure II-2 : Courbes QS réalisées par N. Karst à $T_{FC} = T_a$= 30°C , sous différentes $HR_a$**

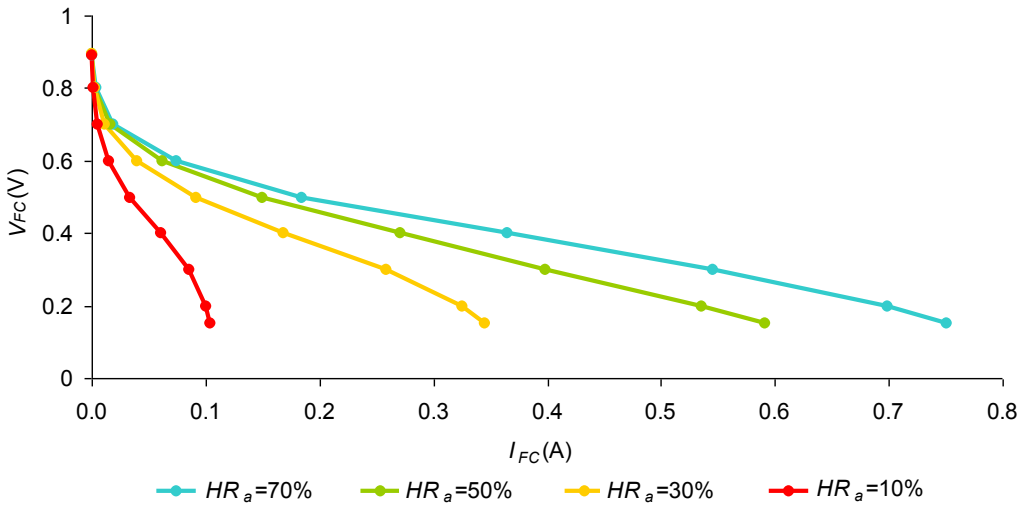



**Figure II-3 : Courbes QS réalisées par N. Karst à $T_{FC} = T_a$= 45°C , sous différentes $HR_a$**

A température donnée, nous pouvons constater que plus $HR_a$ diminue, donc plus les conditions expérimentales sont propices à l'évaporation, plus la pente au bas courants est forte.
Par ailleurs, nous verrons numériquement et en détails dans le Chapitre III qu'à $HR_a$ fixe, la situation est plus propice à l'évaporation à 45°C qu'à 30°C. Ce n'est pas évident de prime abord parce qu'à $HR_a$ donné, si à 45°C, la µPEMFC est plus chaude, l'atmosphère, elle, contient aussi plus d'eau qu'à 30°C, comme le montre le Tableau II-1, obtenu à partir d'une application numérique de l'Eq.(I-6) :

| $HR_a$ : | 70% | 50% | 30% | 10% |
|---|---|---|---|---|
| $T_{FC} = T_a$= 30°C | 1.36 | 0.97 | 0.58 | 0.19 |
| $T_{FC} = T_a$= 45°C | 2.77 | 1.98 | 1.19 | 0.4 |

**Tableau II-1 : $C^a_{H_2O}$ (mol.m$^{-3}$) en fonction des conditions climatiques**

Si cependant nous tenons ceci pour acquis que les conditions sont, à $HR_a$ donnée, plus asséchantes à 45°C qu'à 30°C, alors on lit sur la Figure II-2 et la Figure II-3 que plus la condition opératoire est propice à l'évaporation, plus la pente à bas courants est élevée.
Celle-ci correspond donc bien à l'augmentation de "pertes liées à l'assèchement". Plus précisément, il s'agirait de pertes associées à un phénomène dont le déroulement serait mis en difficulté par un assèchement de la µPEMFC. A bas courants, comme nous le verrons dans le détail au Chapitre III, il ne pourra s'agir que d'une très forte altération des pertes par activation, ou de nouvelles pertes, sur lesquelles nous revenons juste en dessous.

## II.1.2. Pente aux moyens courants

Une autre observation que nous avons pu faire lors de tracés QS concerne la pente des courbes dans les moyens courants. En effet, il arrive que cette pente soit quasiment nulle, et ce à conditions expérimentales fixées, ce qui est peu courant. C'est ce qu'on observe sur la Figure II-4, aux alentours de 50mA :

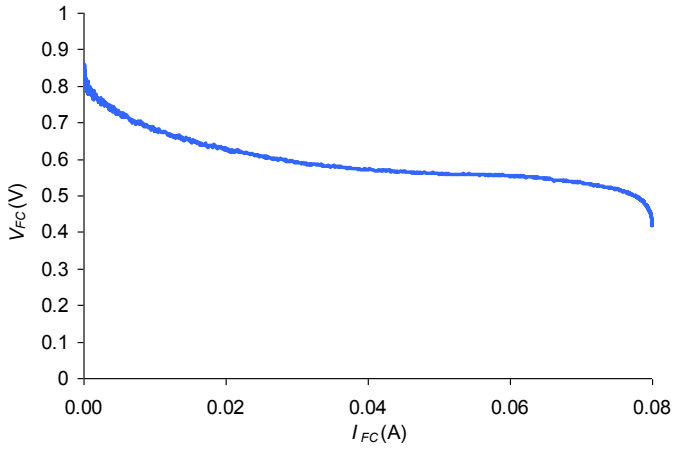



**Figure II-4 : Exemple de courbe QS avec pente plate $T_{FC}$ =25°C, $T_a$=23°C, $HR_a$=60%**

Il est habituellement très aisé de modéliser des courbes de polarisation QS classiques, et ce avec des pertes électriques physiques qui ne font qu'augmenter avec le courant : toutes ces pertes sont, dans l'absolu, croissantes strictement. A aucun moment elles n'ont toutes une pente nulle au même moment, ni n'adoptent une pente négative : la courbe QS V(I) modélisée est par conséquent nettement et strictement décroissante.
Dans le cas des µPEMFC, il semblerait que les choses puissent en être autrement. Notamment, on peut là aussi évoquer la possible existence de pertes $\eta_{as}$ associées à un phénomène sensible à l'assèchement, autres que celles provoquées par les variations de $R_{élec}$ ($R_{élec}$ étant toujours positive, les pertes ohmiques associées ne peuvent être que croissantes). En effet, plus le courant sera élevé, plus il y aura d'eau produite, moins ces hypothétiques pertes seraient grandes. Elles devraient par ailleurs être nulles à courant nul. Cela impliquerait que ces pertes devraient, tout en étant positives dans l'absolu, croître à partir d'une valeur nulle, pour décroître par la suite, comme l'illustre le profil schématique de la Figure II-5.

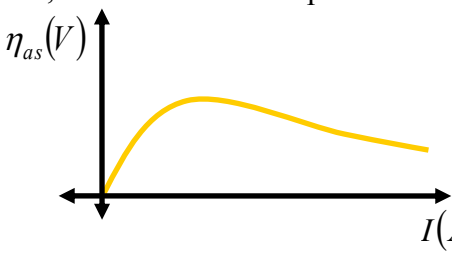



**Figure II-5 : Profil schématique supposé des pertes liées à l'assèchement autres que les pertes ohmiques**

Ces pertes pourraient représenter le déplacement des protons dans l'eau des pores de la cathode, évoquée au Chapitre I. Nous en reparlerons dans le Chapitre III, lors de la modélisation QS. Elles pourraient aussi éventuellement, à ce stade, être les pertes d'activation, altérées par la présence d'eau.
Toujours est-il que l'existence d'un profil de pertes similaire à celui de la Figure II-5 permettrait d'expliquer la pente nulle observée sur certaines courbes : la pente négative du profil de $\eta_{as}$ viendrait compenser, sur une gamme de courant donnée, celle, positive, des autres pertes, aboutissant à une pente nulle sur la courbe QS globale. Au-delà d'un certain courant, cette pente négative serait surpassée par l'augmentation plus marquée d'autres pertes, comme celles provoquées par la diffusion d'$O_2$, connues pour être fortement croissantes à fort courant, pour peu que l'on s'approche des limites de noyage. Au-delà d'un certain courant, le

comportement QS de la µPEMFC paraîtrait alors à nouveau classique, comme nous pouvons le voir Figure II-4, sur laquelle on voit la signature du noyage, peut-être plus fortement non linéaire qu'usuellement, à partir de 70mA environ.
Il est aussi intéressant de constater que l'existence d'une perte électrique supplémentaire (ou exacerbée par rapport aux PEMFC à comportement "classique", dans lesquelles on n'observe que très rarement l'assèchement), ayant un tel profil contribuerait à expliquer la chute de tension aux bas courants observée au II.1.2.

En résumé, les singularités potentielles de certains tracés QS de la µPEMFC aux bas et moyens courants pourraient donc être liées au phénomène d'assèchement, très difficilement observable sur une PEMFC $H_2/O_2$, ou sur une PEMFC ayant un approvisionnement en $O_2$ peu asséchant.

## II.1.3. Hystérésis sur une courbe QS discrète 50µHz

### II.1.3.1. Description du phénomène

Nous avons, lors de nos campagnes de cartographie fréquentielle fort signal de la µPEMFC, tracé, entre autres, des courbes discrètes au sens du I.3.3, à 50µHz, c'est-à-dire à UBF (Ultra Basse Fréquence). Cela signifie que nous avons appliqué une période d'un signal périodique en escaliers (40 marches sur une période, soit une courbe aller-retour de 40 points) de fréquence 50µHz, soit une période de 5.5 heures. Cette durée a été choisie pour sa correspondance avec le temps de tracé global d'une courbe QS standard communément admis : 10 points, 15 minutes de stabilisation minimum par point. Une telle courbe se trace en 9000s. Si l'on fait la mesure en aller-retour, elle durera 5 heures. Si l'on considère que la consigne appliquée en 5h n'est qu'une période d'un signal périodique, cette durée correspondrait à une fréquence de 55.56µHz. En nous plaçons à 50µHz, nous sommes donc légèrement inférieurs à cette valeur, bien ancrés dans le régime habituellement considéré comme quasistatique, selon les objections formulées au I.3.3. En ce qui concerne notre profil de consigne, il est affiché Figure II-6.

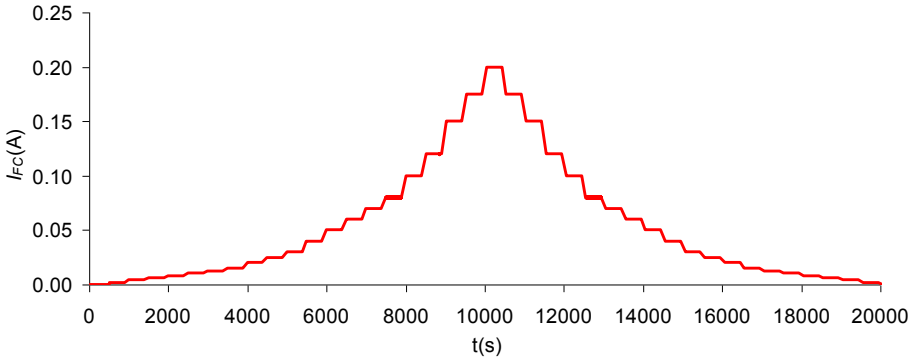



**Figure II-6 : Mesure UBF discrète à 50µHz : profil de la consigne de courant**

La courbe de polarisation résultante, tracée dans les conditions expérimentales abrégées "Cond1", décrites dans le Tableau II- 2, est exposée par la Figure II-7.

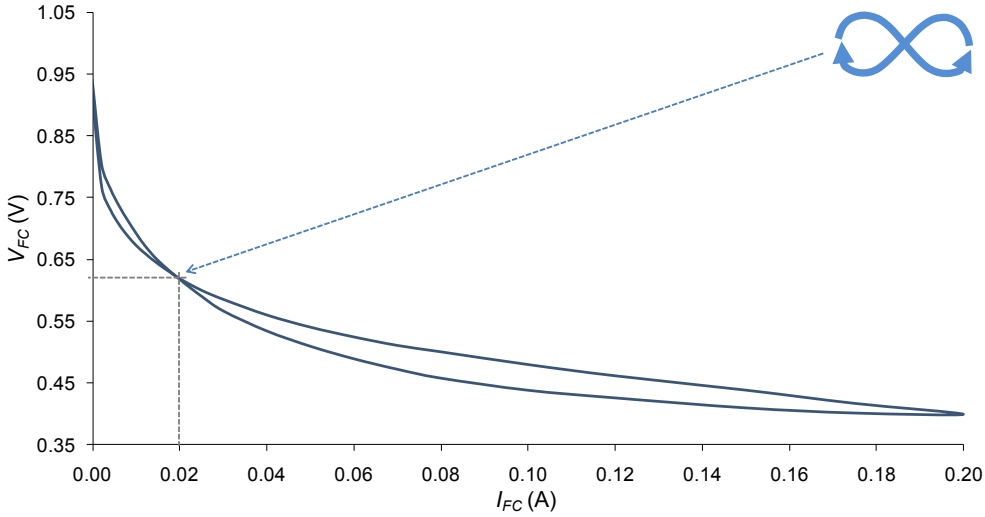



**Figure II-7 : Courbe de polarisation V(I) 50µHz, Cond1**

Dans cette figure, le symbole constitué de deux flèches tournantes est utilisé pour donner l'indication du sens de rotation de l'hystérésis. Il sera réutilisé par la suite sous diverses formes. Ici, nous constatons que le retour de la courbe (BCD : branche des courants décroissants, ou "retour") ne repasse pas par les mêmes points que l'aller (BCC : branche des courants croissants, ou "aller") : le symbole fléché nous indique que la BCD, aux forts courants, est au dessus de la BCC. Par la suite, aux alentours de 20mA, la BCD repasse sous la BCC, occasionnant un croisement sur la courbe UBF. Nous ne sommes donc pas en régime QS. La question qui se pose alors est : sommes-nous en régime stabilisé? Malheureusement, la durée de la mesure, ajoutée à celle des préparatifs devant la précéder, et combinée au nombre de tests planifiés, ne nous a pas permis de tracer plusieurs périodes de la réponse à cette sollicitation UBF. Nous n'avons donc pas de réponse expérimentale catégorique à cette question.
Nous partirons ici du principe que l'influence de la méthode de mesure est à exclure, au vu du I.3.3: nous considérons qu'en traçant une courbe QS selon la méthode classiquement utilisée, nous aurions obtenu le même résultat hystérétique. Que l'on soit ou non en régime stabilisé, il existe donc un phénomène excessivement lent, dont la dynamique s'exprime à 50µHz. Etant données les particularités de la µPEMFC, les doutes se portent naturellement sur les phénomènes hydriques. Nous verrons que les résultats donnés par l'évolution des SIE menées au fil de cette courbe consolident cette hypothèse. Celle-ci sera encore étayée par la comparaison de toutes ces données entre différentes conditions atmosphériques. Parmi les phénomènes liés à l'hydratation, il en existe donc au moins un dont la dynamique est très lente. Il en découle que la situation hydrique globale, et donc les performances électriques de la µPEMFC sont très sensibles à l'historique hydrique, même à faibles vitesse de variation.
Notons de plus la forme de l'aller de la courbe, qui fait état d'une pente horizontale à fort courant, rappelant le phénomène évoqué au II.1.2.

En tous les cas, ce résultat met en valeur la méthode de tracé QS de N. Karst, évoquée au I.3.3 : il essaie de rendre les points définissant la courbe de polarisation indépendants les uns des autres, en revenant en circuit ouvert pendant 15 minutes entre chaque mesure. Nous apporterons des éléments de réponse quant à la validité de ce temps de repos. Si une courbe obtenue par cette méthode n'efface pas l'existence d'un phénomène très lent, en revanche, elle permet d'obtenir des données de référence, dans l'idéal isolées d'un quelconque historique hydrique, dépendant uniquement du temps pendant lequel on sera resté à chaque point.

## II.1.3.2. Influence des conditions opératoires

Nous avons réalisé la campagne de cartographie fréquentielle dans 3 conditions atmosphériques, décrites dans le Tableau II- 2 :

| | ***Cond1*** | ***Cond2*** | ***Cond3*** |
|---|---|---|---|
| $T_{FC}$ (°C) | 35 | 41 | 40 |
| $T_a$ (°C) | 27.8 | 34 | 25 |
| $HR_a$ (%) | 63 | 66.5 | 49 |

**Tableau II- 2 : Résumé des conditions opératoires appliquées lors de la cartographie fréquentielle fort signal du LAPLACE**

Ces conditions sont très proches les unes des autres, car elles ont été définies par simulation à STMicroelectronics comme ayant des chances d'être proches de celles que rencontrerait la µPEMFC dans son utilisation finale, c'est-à-dire dans son boîtier. Elles ne sont donc pas très adaptées de prime abord à une différentiation nette de l'influence de l'atmosphère. Cependant, elles engendrent déjà des écarts notables de résultats. Nous ne le justifierons qu'au Chapitre III, mais ces conditions sont bien classées de la moins asséchante (Cond1) à la plus asséchante (Cond3). Les courbes de polarisation V(I) UBF 50µHz obtenues sont reprises Figure II-8.

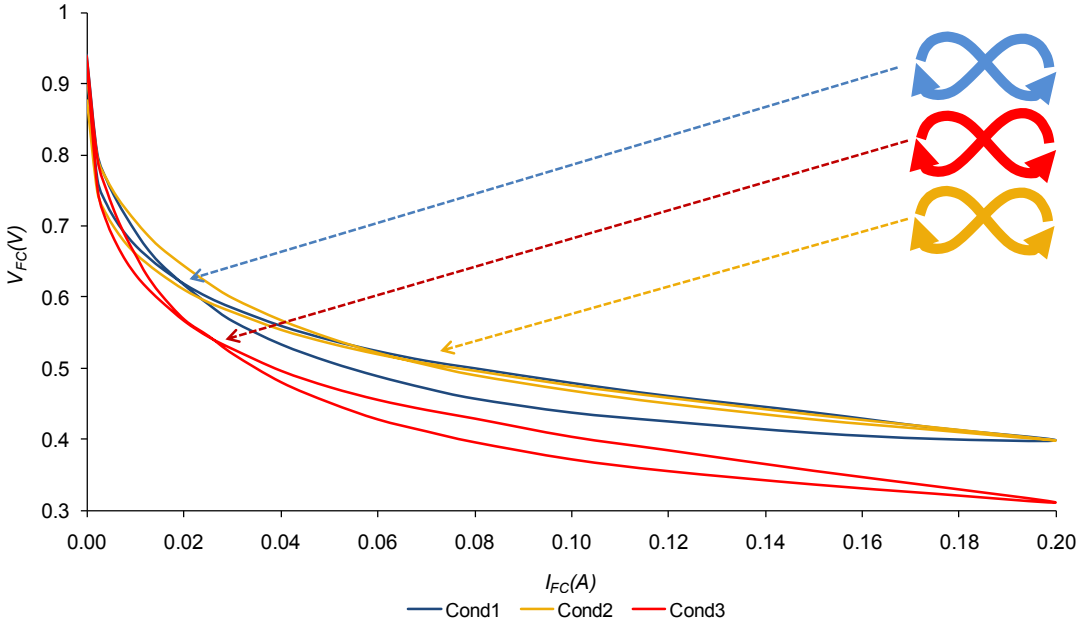



**Figure II-8 : Courbes de polarisation V(I) 50µHz, Cond1, Cond2, Cond3**

Nous constatons que les conditions opératoires influent fortement sur le phénomène hystérétique, même si celui-ci reste qualitativement identique. Premièrement, le niveau global de la réponse en tension de la µPEMFC varie de l'une à l'autre. Ensuite, nous constatons que l'hystérésis est presque inexistante à la Cond2, alors qu'à la Cond1 et à la Cond3, elle est très importante. Notamment, à température de pile équivalente, Cond2 et Cond3 donnent des résultats très différents, et la seule différence porte a priori sur les conditions atmosphériques. De plus, le croisement observé au II.1.3.1 est présent sur chaque courbe. Alors qu'à la Cond1, il se trouvait à 20mA, à la Cond2, il est à 65mA, et à 25mA à la Cond3.
Il est donc clair que les différences de résultats observés trouvent leur cause dans un phénomène hydrique. L'analyse des données petit signal récoltées au fil de ces courbes, exposée au II.2.1, apportera des éléments en ce sens.

# II.2. EXPERIMENTATIONS AU REGIME DYNAMIQUE PETIT SIGNAL

## II.2.1. Hystérésis sur les données spectrales obtenues au fil d'une courbe V(I) 50µHz

La description des mesures 50µHz décrites au I.3.3 précise que nous avons effectué une SIE à la fin de chaque palier. Chacun de ces spectres, réalisés de manière pseudo entrelacée (Cf. I.3.4.1), était stabilisé.
De ces derniers, nous avons extrait la résistance $R_{élec}$ pour chaque palier de courant, tracée Figure II-9 pour les 3 conditions expérimentales.

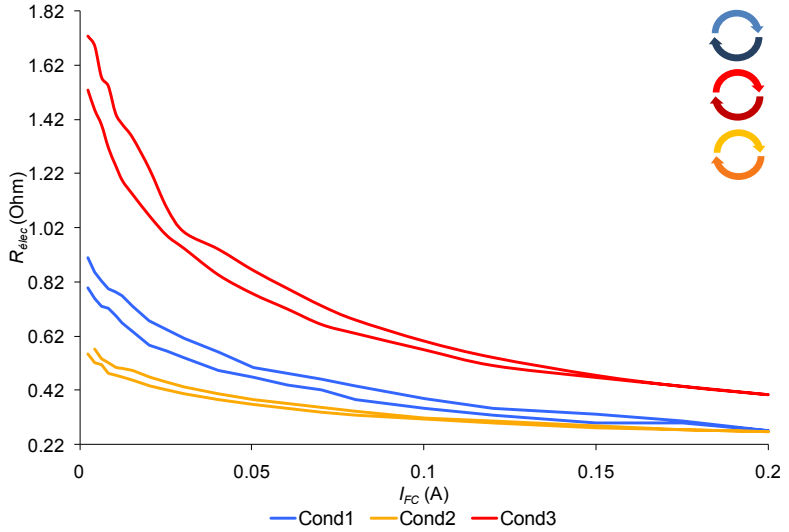



**Figure II-9 : Tracé du $R_{élec}$ acquis au fil de la courbe UBF 50µHz, Cond1, Cond2, Cond3**

Nous remarquons d'ores et déjà que, à courant et conditions donnés, $R_{élec}$ est plus faible dans le sens des courants décroissants. C'est le signe que la µPEMFC est plus humide au retour de la courbe qu'à l'aller. Cela tend à expliquer les résultats exposés par la Figure II-8 : si à condition expérimentale fixée, le retour des courbes QS se fait globalement à plus haute tension, c'est grâce à une meilleure hydratation. Nous remarquons de plus que la courbe de polarisation obtenue aux Cond2 faisait état d'une hystérésis presque inexistante, ce qui se reflète sur $R_{élec}$(Cond2). En revanche, lorsque l'on compare les courbes entre elles, on remarque que globalement, $R_{élec}$(Cond2)<$R_{élec}$(Cond1), alors qu'il a été dit que la Cond2 était plus propice à l'assèchement que la Cond1. Un élément de réponse à cette observation pourrait être que $T_{FC}$(Cond1)<$T_{FC}$(Cond2), et donc que la conductivité du Nafion est plus petite dans la Cond1, compensant l'avantage qui aurait du être apporté par la situation hydrique favorable.
Ceci étant dit, si nous calculons la perte ohmique $\eta_{\Omega}$ induite par $R_{élec}$ dans la Figure II-11 nous pouvons voir que celle-ci ne fait état d'aucun croisement. Ce n'est donc pas elle qui peut, à elle seule, expliquer celui des courbes V(I).

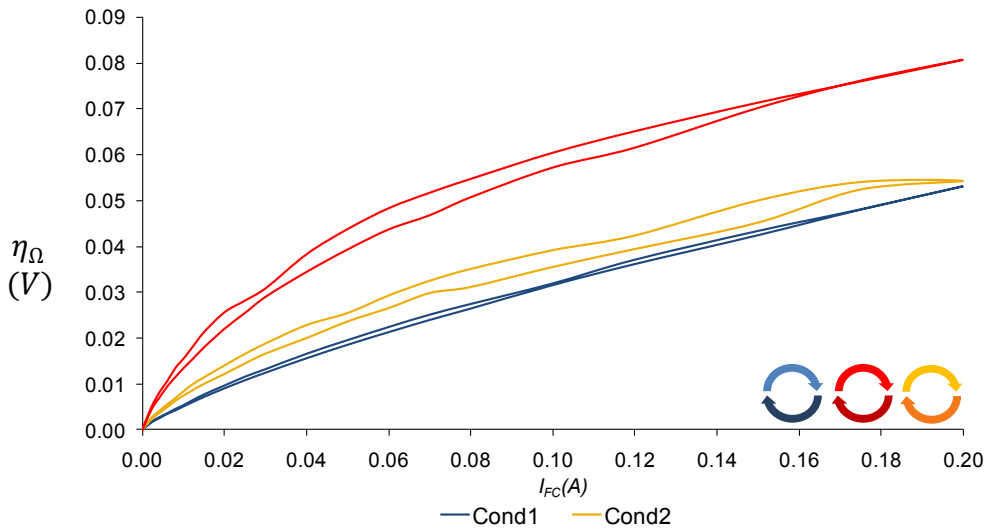



**Figure II-10 : $\eta_\Omega$ au fil de la courbe UBF 50µHz, Cond1**

Pour obtenir plus d'informations à ce sujet, il convient de comparer les spectres complets entre eux.
Pour la lisibilité d'affichage, nous ne montrerons que quelques uns des 40 spectres recueillis, Figure II-11, balayant le domaine fréquentiel de 50kHz vers 0.5Hz.

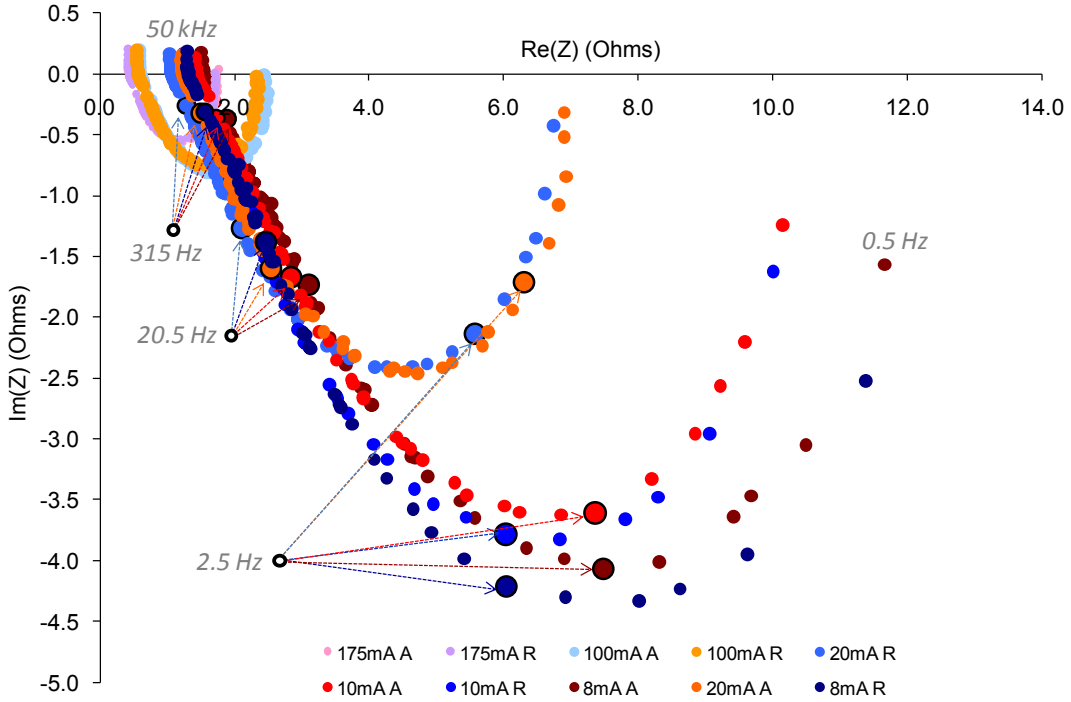



**Figure II-11 : Spectres réalisés au fil de la courbe UBF 50µHz, Cond3, Aller(A) et Retour (R)**

Le constat classique se fait ici sur chaque sens de progression du courant : plus le courant est petit, plus le "grand cercle" paraît grand.
En revanche, on constate que l'on peut retrouver sur ces spectres l'idée du croisement observé sur les courbes UBF de la Figure II-8. Intéressons-nous à quelques couples de spectres mesurés à courant donné. La Figure II-12, la Figure II-13, la Figure II-14 et la Figure II-15 affichent des spectres ramenés à $R_{élec}$ = 0 Ω. Cela permet de comparer les grands cercles de ces spectres plus facilement.

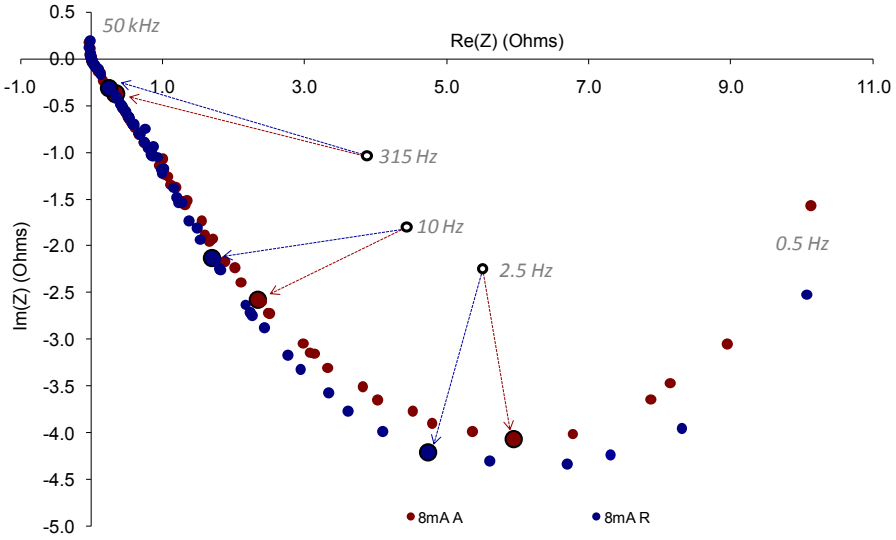



**Figure II-12 : Spectres réalisés à 8mA, Cond3, Aller(A) et Retour (R)**

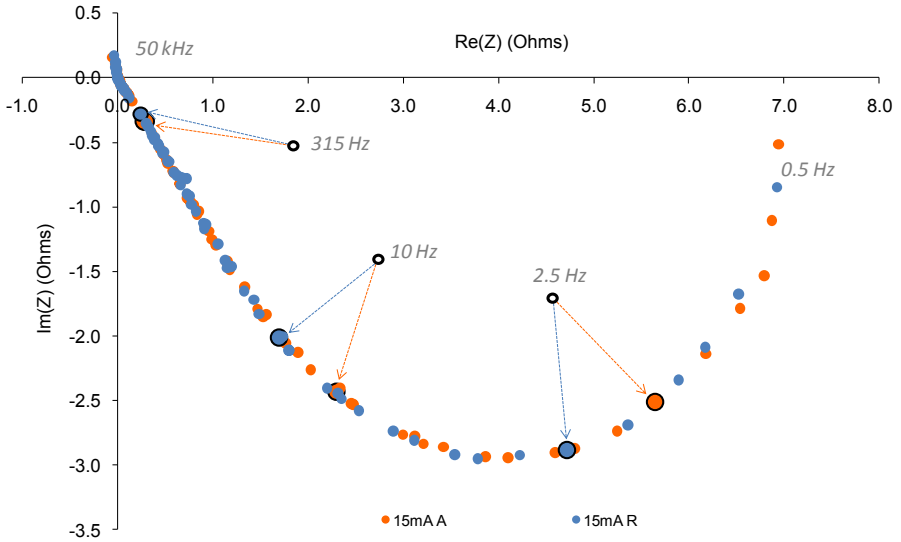



**Figure II-13 : Spectres réalisés à 15mA, Cond3, Aller(A) et Retour (R)**

| | ***Cond1*** | ***Cond2*** | ***Cond3*** |
|---|---|---|---|
| ***Courbes UBF*** | 20 | 65 | 25 |
| ***Spectres*** | 10 | 30 | 15 |

**Tableau II-3 : Comparaison des courants de croisement (mA)**

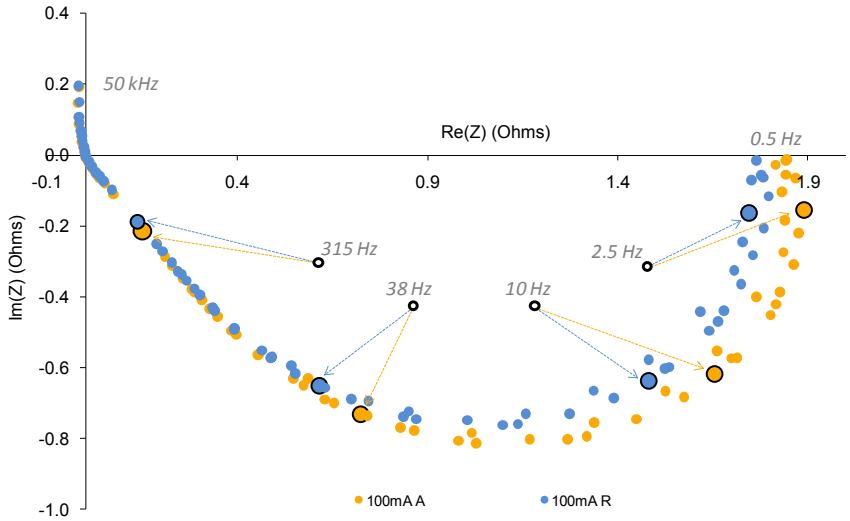



**Figure II-14 : Spectres réalisés à 100mA, Cond3, Aller(A) et Retour (R)**

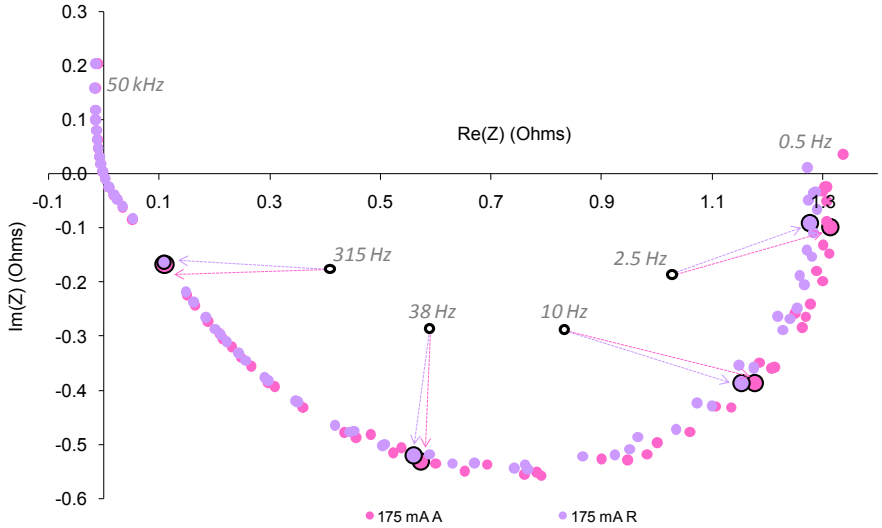



**Figure II-15 : Spectres réalisés à 175mA, Cond3, Aller(A) et Retour (R)**

En comparant la Figure II-12, la Figure II-13, et la Figure II-14, on constate qu'à 8mA, le grand cercle retour est plus grand que le grand cercle aller, qu'à 15mA, les deux sont sensiblement de la même taille, et qu'à 100mA, le grand cercle aller est plus grand que le grand cercle retour. Par la suite, l'écart se resserre à nouveau, jusqu'à 175mA, où les spectres aller et retour sont presque confondus.
Il y a donc en quelque sorte un "croisement de spectres". Dans les Cond3, celui-ci se produit environ à 15mA, dans les Cond2, on l'observe aux alentours de 30mA, enfin, il sera visible à 10mA dans les Cond1.
Ces courants de croisements sont comparés avec ceux que l'on a obtenus sur les courbes UBF associées dans le Tableau II-3.

La corrélation des résultats UBF et petit signal est assez claire. Par ailleurs, on peut aisément comprendre que le croisement de spectres ne se fasse pas au même courant que son homologue UBF. Les spectres contiennent en quelque sorte l'information différenciée de la courbe UBF, c'est-à-dire des données concernant la pente de celle-ci. Un aller et un retour dont la pente aller est inférieure à la pente retour avant un certain seuil, puis lui devient

supérieure strictement, finiront par se croiser.
Il est cependant très difficile, dans ce cas, d'isoler graphiquement le responsable de cette variation dans les dimensions des spectres : à courant donné, les spectres sont très proches les uns des autres. De prime abord, seul le grand cercle semble changer de taille. Cela signifierait que l'hystérésis serait uniquement due à une variation avec la situation hydrique des pertes d'activation, et éventuellement des phénomènes de diffusion rapide de l'$O_2$ (néanmoins peu probable, étant donné que ces courbes ne montent pas haut en courant, évitant ainsi une forte augmentation des problèmes de diffusion gazeuse).
Mais il est tout à fait possible, comme nous le verrons au Chapitre IV, qu'à ces conditions climatiques, le "petit cercle HF" soit fondu dans le grand cercle, et qu'il change de taille sans que cela soit facilement visible, modifiant par la même occasion l'apparence du grand cercle.

Quoiqu'il en soit, nous pouvons nous rendre compte ici de l'importance du croisement des types de données. Le réseau de spectres exposés ci-dessus permet de montrer que la singularité des résultats UBF est due au comportement hydrique de la µPEMFC. Une analyse comparative plus poussée de ces données dynamiques petit signal, réalisée en parallèle de celle des courbes UBF fort signal, et ce aux différentes conditions climatiques, permettra de restreindre les solutions de modélisation, en aidant à quantifier précisément l'influence de chaque type de pertes électriques.

## II.2.2. Isolation du vent de l'enceinte

Comme nous l'avons évoqué au I.3.2.3, lors de nos mesures en enceinte climatique, nous avons du utiliser une cloche de plexiglas pour isoler la µPEMFC du vent produit par l'enceinte. Il a donc fallu mettre en place un protocole expérimental établissant l'efficacité de ce dispositif. L'idée est de placer la µPEMFC, montée sur son bras de mesures, et équipée de son système d'isolement du vent, dans l'enceinte, ouverte et éteinte, et de mesurer sa réponse à une sollicitation électrique donnée, à température de pile fixée. Les conditions climatiques sont alors imposées par l'atmosphère. Au bout d'un certain temps, nous fermons et mettons en marche l'enceinte, en lui demandant d'imposer les mêmes conditions climatiques que l'atmosphère.
La réponse de la µPEMFC, si celle-ci est atteinte par le vent, sera rendue plus chaotique qu'elle ne l'était avant mise en route de l'enceinte. La bonne solution d'isolation du vent sera celle pour laquelle la réponse à la sollicitation électrique choisie, après mise en route de l'enceinte, restera lisse.
Le tout est de choisir la sollicitation électrique à imposer. Il faut que la réponse que nous mesurerons soit très sensible aux variations de pression imposées par le brassage d'air. Nous pourrions simplement imposer une tension fixe, et étudier les perturbations de la réponse en courant. Cependant, nous allons voir ci-dessous que cela n'est pas toujours suffisant.
Nous avons choisi d'imposer 400mV aux bornes de la µPEMFC, et d'enchaîner les SIE potentiostatiques autour de ce point, ayant pour but de nous donner l'évolution de $R_{élec}$, avec une résolution temporelle maximale, afin d'être certains de ne pas "lisser" les chaos éventuels de la réponse. A cet effet, chaque SIE sera tracée d'une unique salve multisine 5 harmoniques (C.f. I.3.2.3), balayant une gamme de fréquences ciblée entre 31248Hz et 3472Hz, garantissant un croisement avec l'axe des réels du Nyquist, et donc une observation de $R_{élec}$.
La valeur de 400mV a été choisie car elle assure généralement, d'après notre expérience, un courant suffisant pour une bonne hydratation de la µPEMFC, tout en n'impliquant pas un contenu en eau liquide trop important (nous sommes loin d'une diffusion non linéaire et problématique de l'$O_2$), qui pourrait, en emplissant les pores de la µPEMFC, gommer

l'influence du vent sur celle-ci.

Regardons, dans un premier temps, les résultats obtenus dans le cas d'un dispositif très peu efficace. Il s'agissait de placer une plaque de mousse polyéthylène entre le bras de mesure, posé à même la paroi inférieure de la chambre climatique, et le ventilateur, situé en haut de celle-ci. Le but était de ne pas laisser le vent atteindre la µPEMFC, tout en permettant aux conditions climatiques instaurées par l'enceinte de se propager via la porosité du polyéthylène. Nous avons mis en place le dispositif, et effectué la mesure décrite au-dessus. La Figure II-16 montre le résultat obtenu.

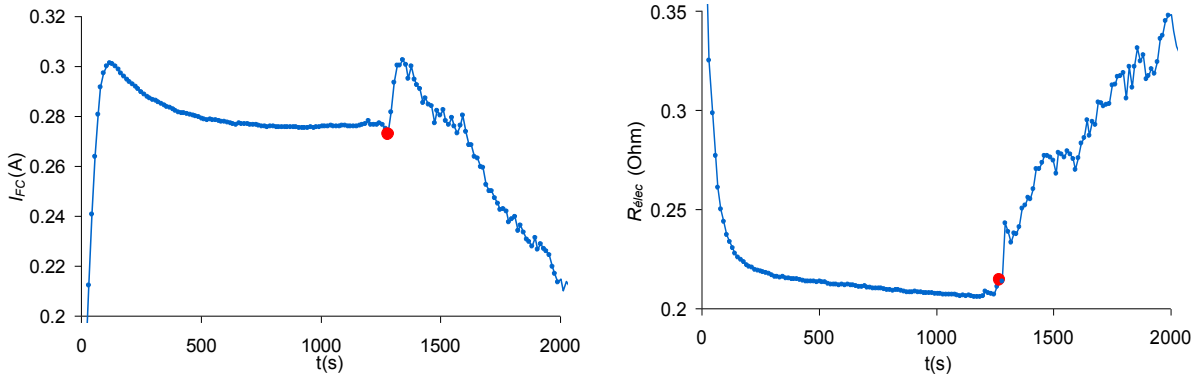



**Figure II-16 : Profil de réponse de $I_{FC}$, et de $R_{élec}$ à une tension imposée de 400mV en enceinte ouverte et éteinte (avant "●") , puis en enceinte fermée et en fonctionnement (après "●"). Dispositif "plaque mousse polyéthylène"**

On voit ici nettement que la mise en marche de l'enceinte effondre complètement les performances de la µPEMFC, le vent ayant une action chaotique et asséchante sur celle-ci. Dans ce cas, l'action du souffle est nettement visible sur $R_{élec}$ et sur $I_{FC}$, et dans ces deux mesures, on peut lire l'inefficacité complète du dispositif.

Prenons l'exemple d'un autre dispositif, consistant en une cheminée de plastique fin, ouverte à son sommet, cerclant le bloc chauffant accueillant la µPEMFC. Celle-ci aurait pu couper un vent latéral, tout en laissant l'atmosphère stabilisée de l'enceinte atteindre l'environnement de la cathode.

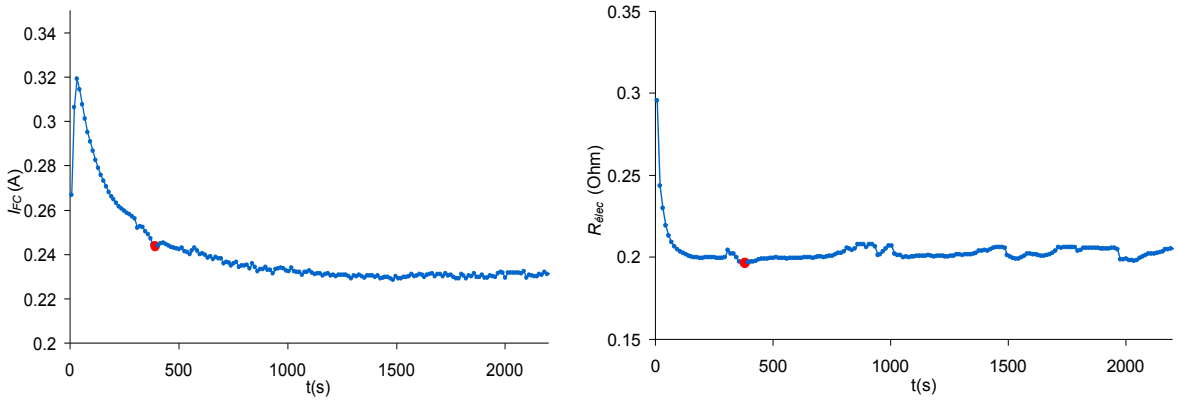



**Figure II-17 : Profil de réponse de $I_{FC}$, et de $R_{élec}$ à une tension imposée de 400mV en enceinte ouverte et éteinte (avant "●") , puis en enceinte fermée et en fonctionnement (après "●") Dispositif "cheminée plastique"**

Ici, après fermeture et mise en marche de l'enceinte, on constate que le profil de $I_{FC}$ est légèrement perturbé. Cependant une perturbation de si faible amplitude sur la réponse en courant pourrait être attribuable à tout autre chose que le vent de l'enceinte. Pour se convaincre que celui-ci a toujours une influence, il faut regarder le profil de $R_{élec}$. Après fermeture de l'enceinte, celui-ci fait état de perturbations de bien plus grandes amplitudes, trahissant l'influence non négligeable du souffle sur l'état d'hydratation de la µPEMFC.

Enfin, étudions les résultats que nous a permis d'obtenir notre dispositif final, la cloche cubique de plexiglas. Cette boîte n'a pas de fond, sa face supérieure est amovible, et elle doit laisser passer les tuyaux d'alimentation en $H_2$, ainsi que le câblage électrique. Elle n'est donc pas parfaitement hermétique, ce qui pourrait poser problème du point de vue de l'isolation au vent. Regardons le résultat de notre test Figure II-18.

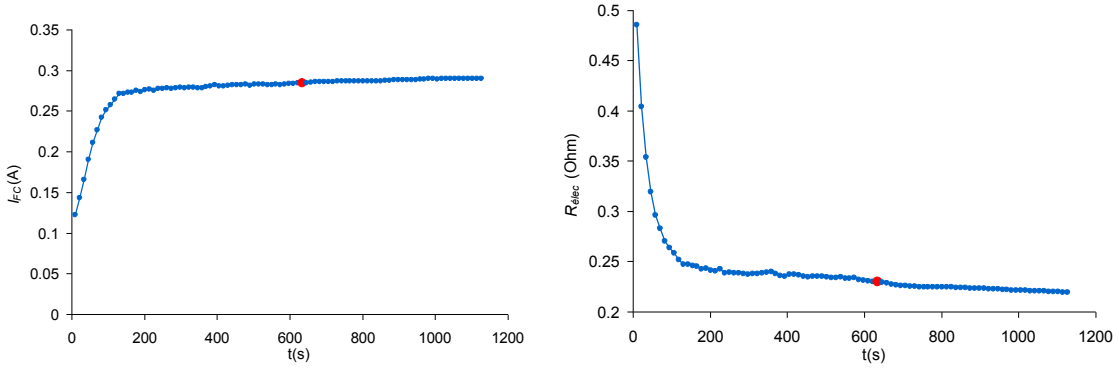



**Figure II-18 : Profil de réponse de $I_{FC}$, et de $R_{élec}$ à une tension imposée de 400mV, en enceinte ouverte et éteinte (avant "●") , puis en enceinte fermée et en fonctionnement (après "●") Dispositif "cloche plexiglas"**

Ici, nous constatons qu'après fermeture de l'enceinte, même si $R_{élec}$ et $I_{FC}$ continuent à évoluer après fermeture et mise en route de l'enceinte (temps de stabilisation insuffisants), leur réponse est lisse. En particulier, celle de $R_{élec}$, pourtant très sensible au vent. Nous en avons déduit que notre dispositif était efficace. De plus, des tests nous ont par la suite montré que nous pouvions, grâce à ses imperfections, contrôler l'atmosphère sous la cloche, celle-ci rallongeant juste le temps de stabilisation des conditions.
En conclusion, nous voyons ici l'intérêt de croiser les méthodes de mesures, même hors du cadre d'une campagne de mesures destinée à la caractérisation et à la modélisation du composant.

## II.2.3. Sauts de spectres

### II.2.3.1. Description du phénomène

La succession des mesures menées pour établir l'isolation du vent produit par l'enceinte a révélé certains comportements singuliers de la µPEMFC, que nous avons par la suite tenté de mettre à jour.
Pour ce faire, nous avons imposé, sous conditions atmosphériques fixées, un profil de tension de forte amplitude à la µPEMFC, donné Figure II-19.

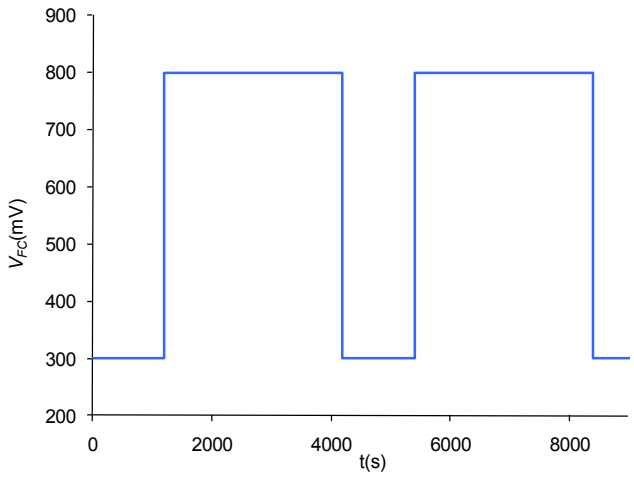



**Figure II-19 : Exemple de profil de tension imposé pour la mesure des sauts de spectres : 300mV/800mV**

A l'origine, il s'agit d'alterner une phase dans laquelle la µPEMFC produit beaucoup d'eau (le palier à 300mV, à "faible tension", implique un "fort" courant), et une phase où elle produit très peu d'eau. Sur la Figure II-19 , il s'agit d'un palier à 800mV. Autour de ce profil, nous enchaînons sans discontinuer des SIE potentiostatiques. Le but est d'observer l'évolution des paramètres dynamiques *petit signal* de la µPEMFC au passage d'une phase à l'autre, pour détecter une éventuelle dynamique *fort signal* dans leur évolution (réponse hystérétique à la sollicitation fort signal que représente le profil de la Figure II-19). Lorsque l'on passe d'une situation où l'on produit beaucoup d'eau à une situation à laquelle on en produit beaucoup moins, et inversement, comment évoluent et se stabilisent les paramètres dynamiques petit signal?

L'idéal, dans le cadre cette expérience, aurait été d'être capable de se placer, pour le palier haute tension, à courant parfaitement nul, donc à production d'eau nulle. Ceci est impossible en mode potentiostatique, puisque l'OCV est fluctuant (nous ne pouvons nous positionner exactement à l'OCV), et que nous ne pouvons nous permettre d'imposer à la µPEMFC une tension supérieure à cet OCV. D'un autre côté, en galvanostatique, les spectroscopies sur la µPEMFC sont souvent instables et perturbées à très faible courant, ce qui compromet l'utilisation de ce mode de contrôle pour une SIE à $I_{FC}$ = 0A. C'est pourquoi, au mieux, nous sommes à une valeur proche de, mais inférieure à l'OCV : les 900mV ainsi imposés impliquent une quantité d'eau produite sinon nulle, au moins très faible. Nous avons aussi étudié l'influence de cette valeur haute. Nous nous sommes ainsi intéressés aux profils 300mV/900mV, 300mV/800mV, et 300mV/700mV, et ce dans plusieurs conditions atmosphériques (Cf. Annexe A).

Les mesures présentées dans ce paragraphe concernent l'alternance 300mV/800mV, réalisée aux conditions expérimentales CondA, définies par [$T_{FC}$=30°C, $T_a$=28°C, $HR_a$=70%] (conditions assez humides, et peu favorables à l'évaporation de l'eau de la µPEMFC). Les résultats que nous présenterons ont pour but d'exposer les tenants et les aboutissants des observations liées aux sauts de spectres.

***Analyse du passage 800mV →300mV :***

Le résultat est le suivant : quand on passe d'une faible production d'eau à une forte production d'eau, les paramètres dynamiques petit signal de la µPEMFC se positionnent très vite non loin de l'équilibre associé à la situation de forte production hydrique (éloignés de ceux de la

situation de faible production d'eau), puis évoluent lentement vers cet équilibre. Notamment, $R_{élec}$ diminue énormément. On observe ce comportement Figure II-20, où seule la première SIE réalisée autour de 300mV (numérotée S1 *dans cette figure*, affichée en rouge), est instable. La Figure II-21 se focalise sur l'évolution de $R_{élec}$ associée, et la Figure II-22, sur celle de $I_{FC}$.

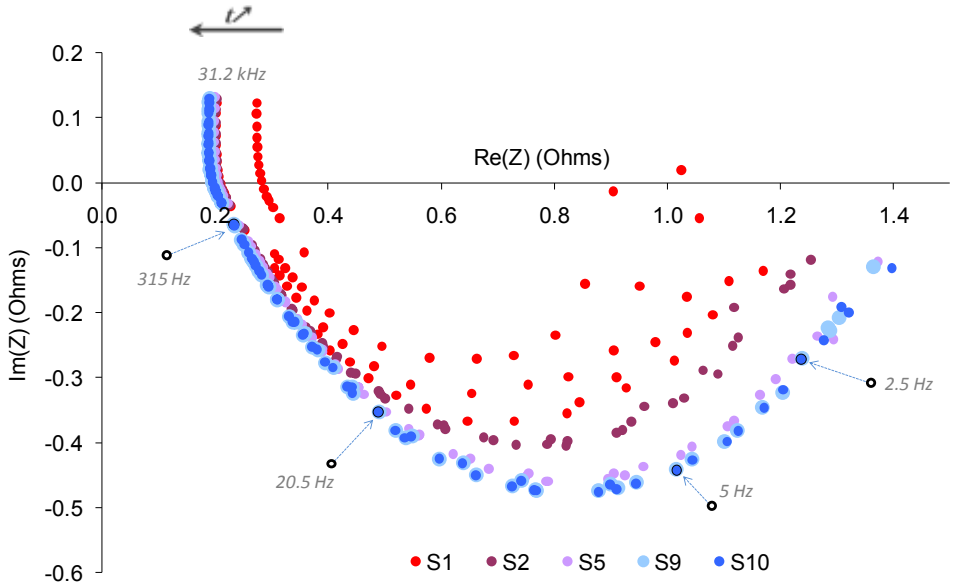



**Figure II-20 : Réponse spectrale de la PEMFC à une tension imposée de 300mV, juste après un palier à 800mV, CondA**

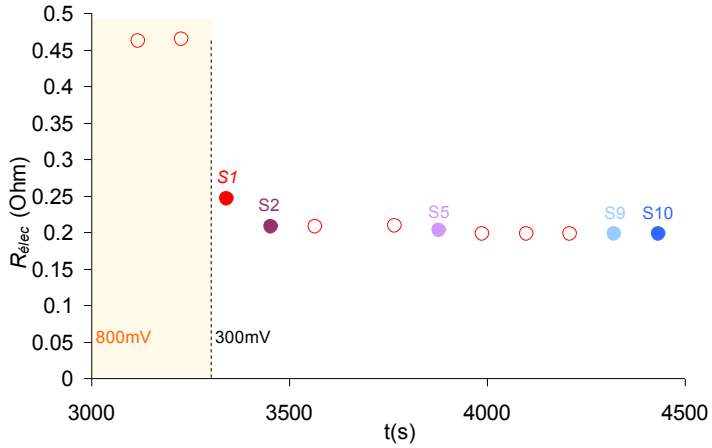



**Figure II-21 : Evolution de $R_{élec}$ au passage de 800mV à 300mV, CondA**

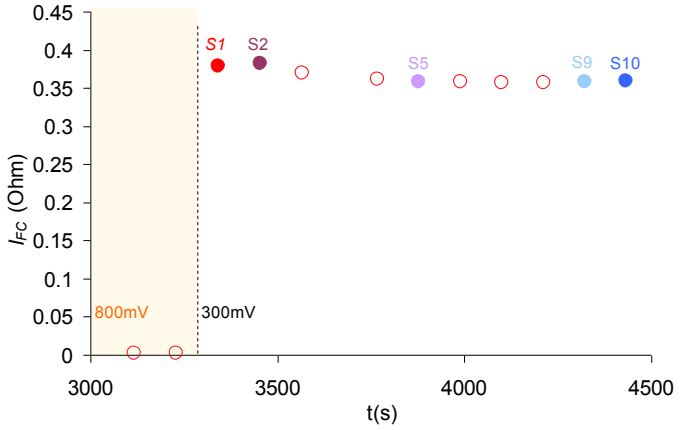



**Figure II-22 : Evolution de $I_{FC}$ au passage de 800mV à 300mV, CondA**

Cette réponse dynamique n'est pas étonnante : elle est en accord avec la réponse en courant que l'on pourrait attendre d'une PEMFC à un échelon de tension.

***Analyse du passage 300mV →800mV :***

**Première phase transitoire :**

En revanche, quand on passe d'une forte production d'eau à une faible production, les paramètres petits signaux évoluent en deux temps.

Au passage d'une situation à l'autre, le grand cercle des SIE augmente fortement, ce qui semble qualitativement classique (nous le verrons en détails au Chapitre IV) : plus le courant est faible, plus ce cercle est censé être grand. En revanche, $R_{élec}$ varie peu : elle augmente très légèrement. C'est ce que l'on voit Figure II-23 et Figure II-24. On remarque d'ailleurs sur ces figures que la première SIE réalisée autour de 800mV n'est pas tout à fait stable ; elle donne en revanche une bonne idée de l'évolution qualitative des spectres à l'occasion de la transition entre les paliers 300mV et 800mV.

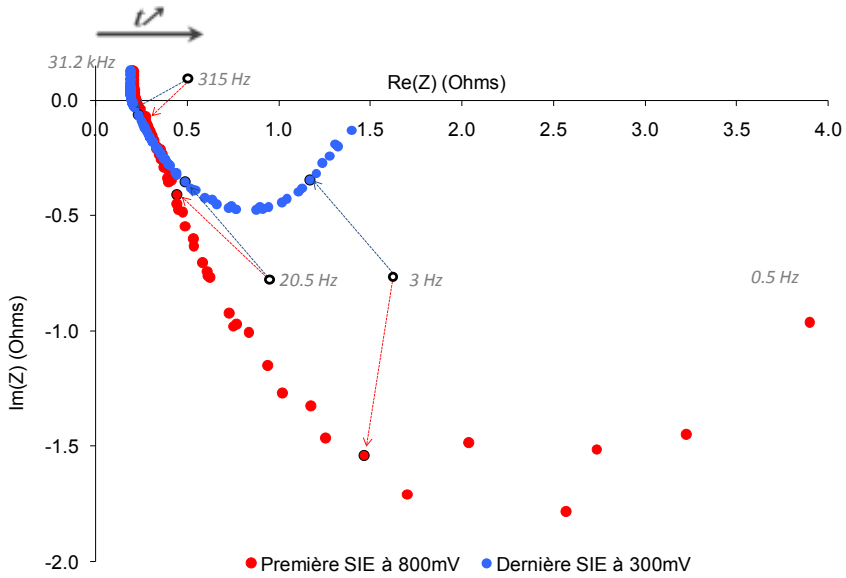



**Figure II-23 : Spectres de transition entre 300mV et 800mV, CondA**

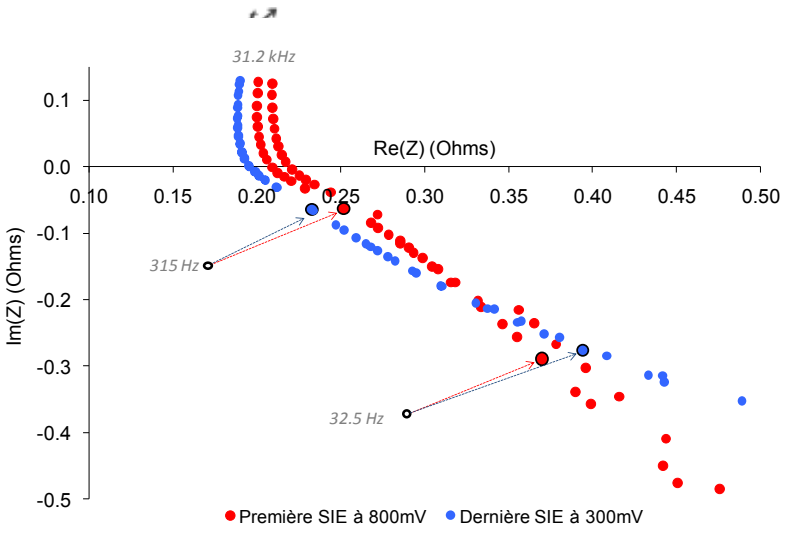



**Figure II-24 : Spectres de transition entre 300mV et 800mV, CondA, ZOOM HF**

La Figure II-24 permet par ailleurs de constater que, sur ces spectres, il est difficile de déceler le petit cercle HF, qui n'a pas l'air visuellement prononcé. Il peut cependant être noyé dans le grand cercle. On ne peut pas conclure formellement à ce sujet, mais la Figure II-30 donne une idée de la façon dont on pourrait visualiser le petit cercle dans les mesures.

Après cette transition, classique, les paramètres dynamiques évoluent lentement. Notamment, comme on peut le voir sur la Figure II-27, dans la zone précédant le trait en pointillés, $R_{élec}$ augmente légèrement, mais semble aller vers une stabilisation à une certaine valeur (que l'on pourrait graphiquement extrapoler à moins de 300 mΩ).

**Deuxième phase transitoire :**
Mais, au bout d'un certain temps (ici, 1430s), on assiste à un saut généralisé de tous les paramètres dynamiques. Notamment, $R_{élec}$ augmente subitement, ainsi que l'intrication dynamique constituée par $R_1$ et $R_2$. C'est ce que nous avons appelé le "saut de spectre", illustré Figure II-25. Dans cette figure, par souci de lisibilité, nous n'affichons que trois spectres stables précédant le saut (tons bleus), et trois spectres stables suivant le saut (tons orangés).

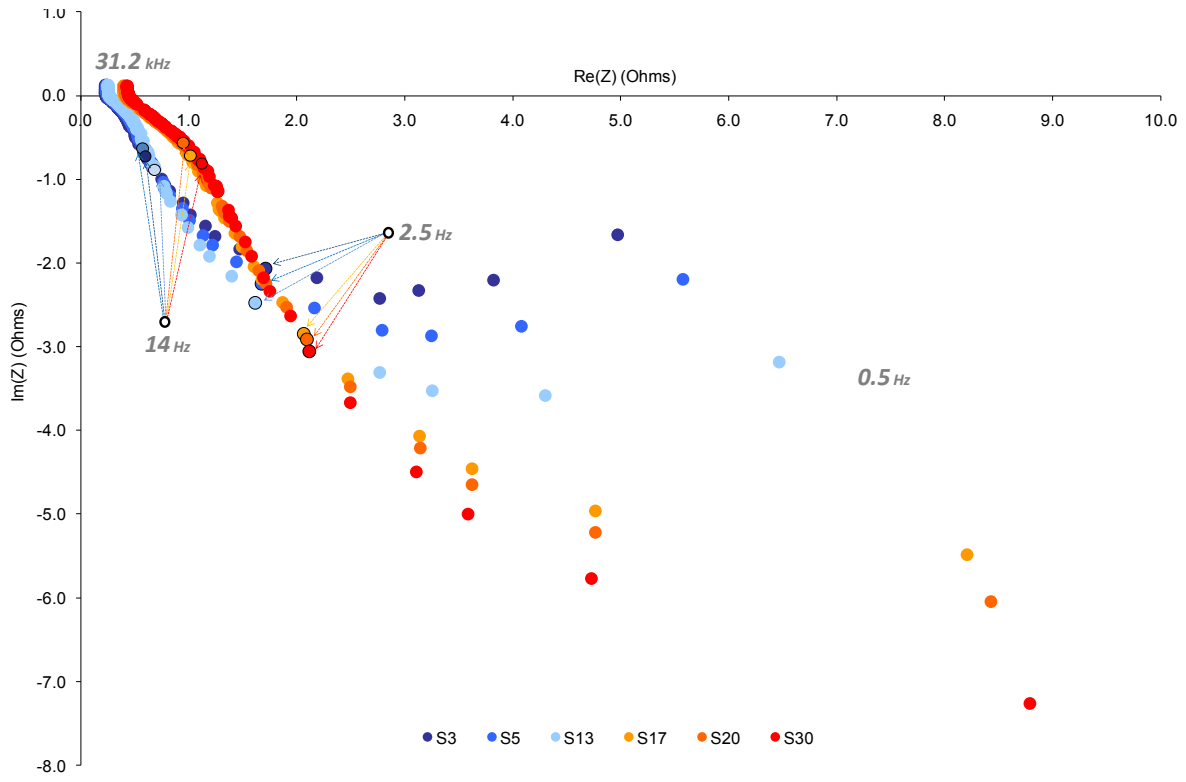



**Figure II-25 : Saut de spectre à 800mV, CondA, spectres instables exclus.**

Tous les spectres précédant le saut (de S3 à S13) sont stables (les spectres S1 et S2 suivant la transition entre 300mV et 800mV sont instables, comme vu Figure II-24). Les trois spectres qui sont tracés au moment du saut sont plus ou moins "disloqués" (S14, S15 et S16, affichés Figure II-26), donc instables, et les spectres suivant le saut (S17 à S30) sont stables. C'est ainsi que nous définirons les limites temporelles du saut : nous considérerons que le phénomène commence à partir du premier spectre instable observé, et se termine au premier spectre à nouveau stable.

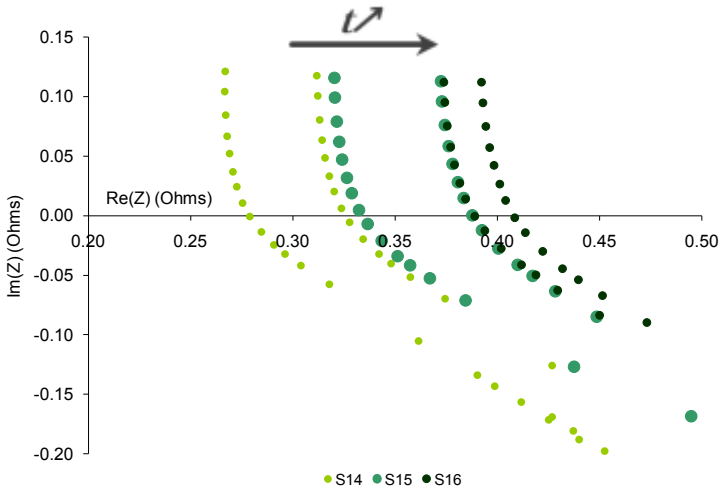



**Figure II-26 : Spectres instables tracés pendant le saut à 800mV, CondA (ZOOM sur les HF montrant l'instabilité sur $R_{élec}$)**

Dans cette étude, notre unité de temps est donc le temps de tracé d'un spectre, soit environ 110s. On peut donc dire que le saut en lui-même se produit dans la fenêtre de temps que

représente le tracé de trois spectres (les S14, S15 et S16, qui sont instables), c'est à dire en l'espace de 330s. Dans l'intervalle de ces 330s, un phénomène s'est produit, et il a été assez rapide pour déstabiliser chacun des trois spectres tracés sur cette durée.

Intéressons-nous premièrement à l'évolution de $R_{élec}$ autour de 800mV sur la Figure II-27, dans laquelle le début du saut est matérialisé par les pointillés bleus.

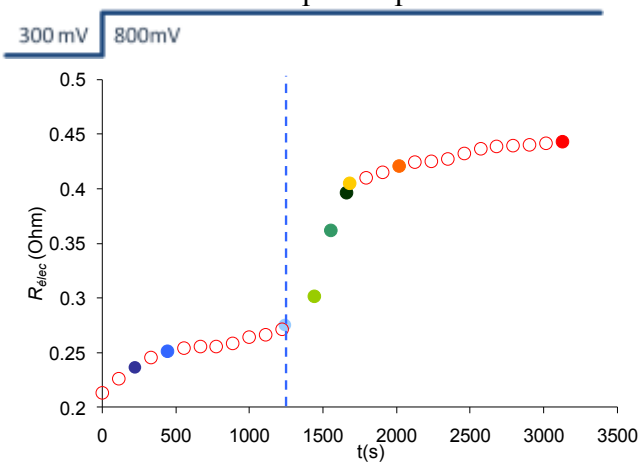



**Figure II-27 : Evolution de $R_{élec}$ à 800mV, juste après le palier à 300mV, CondA (temps ramené à l'origine)**

Le saut est ici sans équivoque. La valeur finale de $R_{élec}$ est à peu près doublée par le saut.
Le profil d'évolution de $R_{élec}$ sous-entend clairement que le saut de spectre trouve son origine dans un phénomène hydrique. Cela sera clairement confirmé par l'étude comparative menée en Annexe A. Avant d'étoffer cette théorie, établissons d'ors et déjà le constat simple suivant : avant le saut, la situation à l'intérieur de la µPEMFC est très humide, après le saut, elle est plus sèche, et le passage d'un état à l'autre est sinon discontinu, assez brutal.

Il peut aussi être intéressant de regarder la fréquence à laquelle on se trouvait au moment où le spectre a croisé l'axe des réels (c'est-à-dire la fréquence correspondant au relevé de $R_{élec}$). Cette fréquence est presque doublée par le saut, comme le montre la Figure II-28.

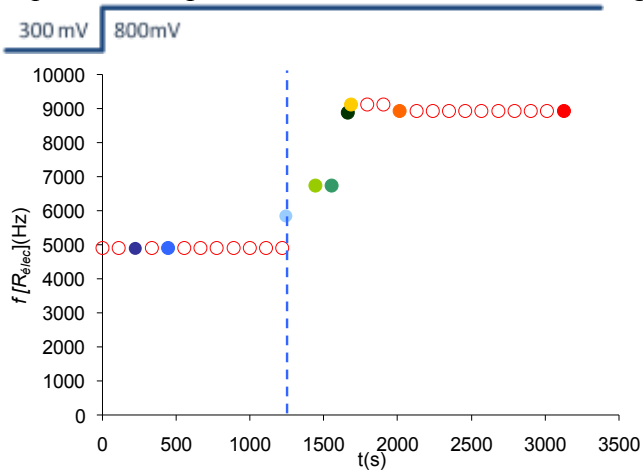



**Figure II-28 : Evolution de la fréquence à laquelle on prélève $R_{élec}$ à 800mV, juste après le palier à 300mV, CondA (temps ramené à l'origine)**

Cette observation pourra être intéressante lorsqu'il s'agira de modéliser le comportement dynamique petit signal de la µPEMFC, en nous donnant potentiellement des informations sur

les paramètres susceptibles de varier avec la quantité et l'état de l'eau présente dans la µPEMFC, et d'altérer cette fréquence d'annulation de la partie imaginaire du spectre.

Intéressons-nous maintenant à l'évolution du comportement HF de la µPEMFC, mise en relief par la Figure II-29.
Tout d'abord, nous constatons qu'il évolue peu durant la phase précédant le saut, et peu dans la phase le suivant. Une franche transformation lui est en revanche infligée par le saut en lui-même, trahie par l'inflexion des courbes. Cette observation sera toujours vraie dans nos tests.

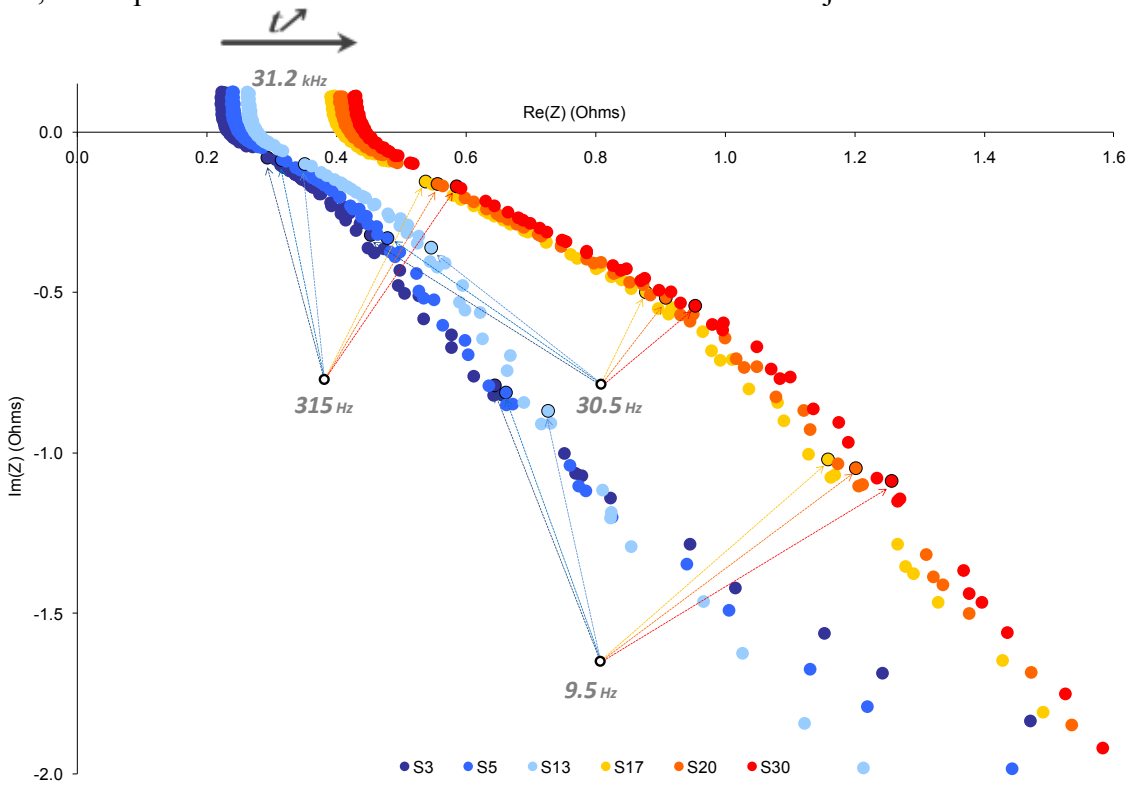



**Figure II-29 : Saut de spectres à 800mV CondA: ZOOM HF**

Plus précisément, il semblerait que le petit cercle HF ait grandi à l'issue du saut. Si nous traçons un petit cercle HF approximatif en repère orthonormé, déformé par la porosité, afin de mieux visualiser l'impact potentiel du saut sur $R_1$, nous obtenons le tracé, limité au dernier spectre stable précédent le saut (S13), et au premier spectre stable le suivant (S17), de la Figure II-30.
Ce tracé est bien sûr assez grossier et quantitativement arbitraire dans l'absolu : pour connaître la véritable dynamique du petit cercle HF, il faudrait extraire des données de plusieurs spectres simultanément, et de manière rigoureuse (Cf. Chapitre IV). Cependant, il permet de mieux concrétiser visuellement l'impact possible du saut sur cette dynamique HF.

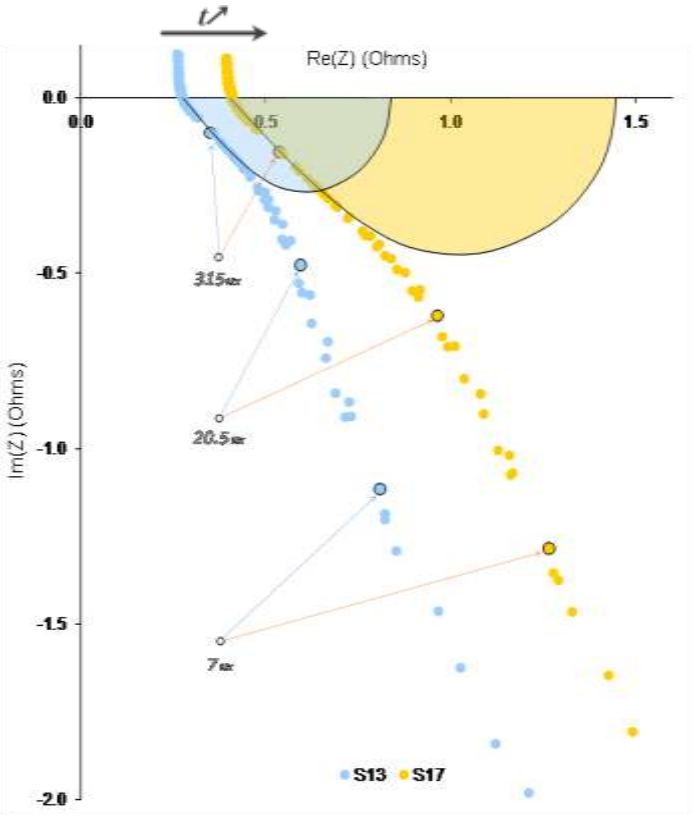



**Figure II-30 : Saut de spectre à 800mV CondA : ZOOM HF et impact grossier du saut sur $R_1$**

Il conviendrait bien entendu d'être vigilant avec ce type de raisonnement, notamment dans le cadre de cette analyse qualitative des résultats. Serait-il en effet possible que le petit cercle n'ait pas changé de taille, mais qu'il se soit en réalité un peu plus séparé du grand cercle, ce qui aurait eu pour effet de le rendre plus visible ? En d'autres termes, serait-il possible que le saut de spectres aboutisse à une séparation plus franche des dynamiques des phénomènes impliqués dans le grand et le petit cercle ? Il est très difficile de répondre à ces questions à ce stade. Cependant, les résultats du Chapitre IV, même s'il n'analysera pas les sauts de spectres en eux mêmes, tendront à montrer que $R_1$ ("diamètre" du "petit cercle HF") grandit bien avec la sécheresse. Si le petit cercle HF est bien associé au transfert des protons dans la cathode (ce qui sera le cas dans le Chapitre IV), alors cela signifierait que la qualité de cette diffusion est altérée par le saut, ce qui serait cohérent avec le fait qu'après celui-ci, la µPEMFC est plus sèche.

Dans le cas du profil 300mV/800mV, le grand cercle n'est pas entièrement visible, il est donc difficile d'en tirer des renseignements, même s'il donne l'impression de grandir avec le saut, sans que cela puisse être expliqué par la très légère diminution de courant (visible Figure II-31 ). Nous y revenons plus en détails dans l'Annexe A.

Enfin, il est très intéressant de constater Figure II-31 que, malgré l'aspect spectaculaire du saut sur les données petit signal, son influence sur la réponse DC en courant $I_{FC}$ est presque invisible. On assiste juste à un léger changement de pente, difficilement détectable. Cela paraît cependant normal, puisque l'on se situe, à 800mV, à très faible courant. Nous verrons que le saut se voit mieux sur $I_{FC}$ quand celui-ci aura une plus forte valeur, et qu'il deviendra

plus net dans des conditions de plus forte évaporation.

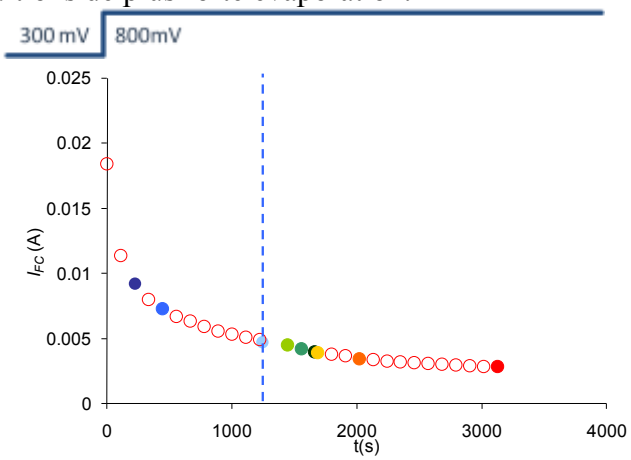



**Figure II-31 : Evolution de $I_{FC}$ à 800mV, juste après le palier à 300mV, CondA (temps ramené à l'origine)**

En plus de contenir de riches informations sur les phénomènes hydriques au sein de la µPEMFC, les sauts de spectres montrent que, alors que tout porte à croire que la µPEMFC est en régime QS stabilisé (spectres entrelacés stables, réponse DC quasi stable…), ou en tout cas en régime suffisamment stable pour acquérir des données petit signal fiables, celles-ci peuvent potentiellement être complètement "fausses." Selon l'historique de la µPEMFC, il sera en effet possible que l'on se trouve "avant un saut de spectre". Dans ce cas, les données petit signal que l'on aura acquises seront biaisées, car non représentatives du point de fonctionnement autour duquel elles auront été acquises, et pourront conduire à des analyses dynamiques fausses.
C'est pourquoi nous avons étudié plus en détails les grands traits caractéristiques de ces sauts de spectres, afin de nous faire une idée de leur impact potentiel sur nos mesures.

### II.2.3.2. Reproductibilité de l'expérience

Le nombre de tests menés a montré que le phénomène se reproduisait systématiquement, avec une certaines constance quantitative, bien entendu dépendante des changements de sollicitation électrique et de conditions expérimentales étudiés ci-dessous. Cependant, la façon dont ont été menés les tests ne permet pas de conclure rigoureusement sur la reproductibilité parfaite des résultats. En effet, étant données les constantes de temps impliquées, ces tests représentent un temps de mesures important. Ajoutons à cela le temps de traitement des données assez colossal. Les mesures étudiées ici et en Annexe A ont été faites rigoureusement, mais tout de même dans une philosophie prospective et exploratoire. Les points qu'il aurait été préférable de voir figurer dans le protocole expérimental ne nous sont apparus qu'après analyse et comparaison des résultats. Par exemple, il aurait fallu que les temps caractéristiques du profil fort signal imposé restent les mêmes quelle que soit la mesure, et soient défini de manière à permettre la stabilisation des spectres après saut quelles que soient les valeurs de tension appliquées, ou les conditions atmosphériques choisies. Malheureusement, nous avons parfois, quand nous savions qu'un saut de spectres se produirait rapidement, réduit le temps du palier haute tension. Il aurait aussi fallu au moins deux périodes du profil fort signal, pour étudier rigoureusement la reproductibilité des résultats. En définitive, il aurait été souhaitable de refaire tout une campagne de tests plus cadrée à la suite de cette étude prospective. Cependant, le contexte de la thèse ne nous l'a pas permis. Cela explique la nuance des analyses de résultats présentée par la suite. Pour conclure sur la reproductibilité des résultats, prenons l'exemple du profil de $R_{élec}$ obtenu dans les mêmes

conditions qu'au-dessus, mais en réponse à une alternance 300mV/900mV, sur deux périodes (Figure II-32).

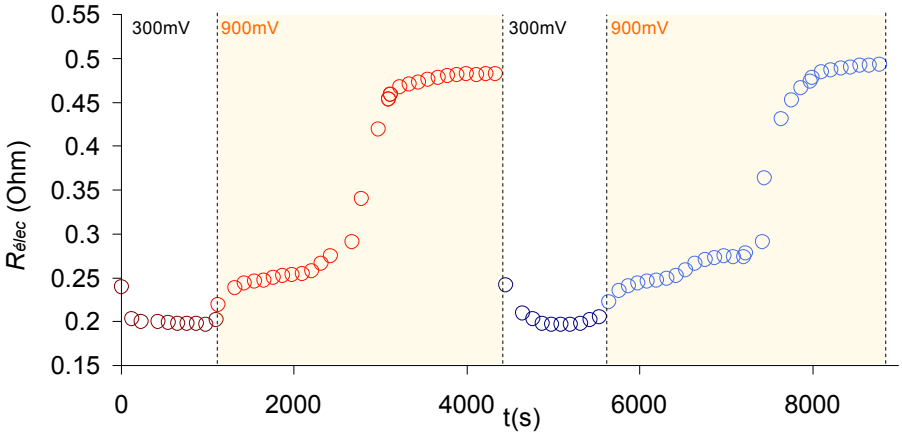



**Figure II-32 : Profil de $R_{élec}$ en réponse à deux périodes du profil 300mV/900mV, CondA**

Nous pouvons superposer la réponse sur le palier 900mV, en ramenant le temps à 0 (Figure II-33).

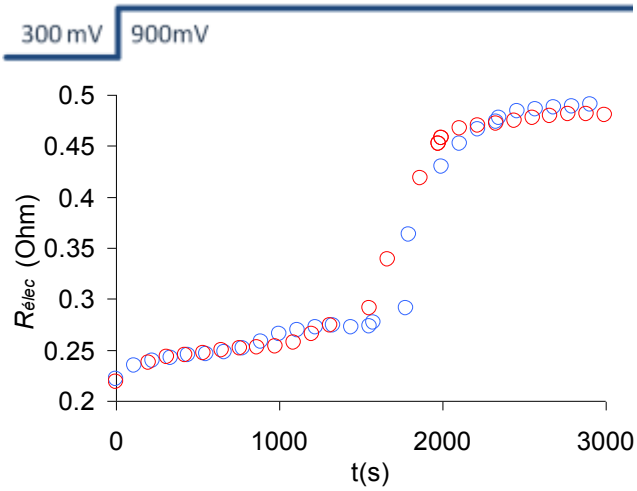



**Figure II-33 : Saut de $R_{élec}$ associé au saut de spectre à 900mV, CondA**

Les points obtenus pendant le saut qui sont issus de spectres instables, donc à prendre avec précaution. Pour le reste, nous pouvons voir que la reproductivité de la mesure est avérée, mais imparfaite. Les multiples tests menés en Annexe A, même si imparfaits au sens de l'explication donnée au-dessus, tendent à montrer le même degré de reproductibilité.

### II.2.3.1. Résumé des résultats de l'étude comparative

Le phénomène appelé "saut de spectres", est observé lors du passage d'une situation de forte production d'eau ("basse" tension) à une situation de faible production d'eau ("haute" tension). Celui-ci est clairement imputable aux caractéristiques dynamiques de la variation du contenu en eau de la µPEMFC, et plus particulièrement, de sa cathode. Or ces fluctuations hydriques sont soumises à deux grandeurs clés : la quantité d'eau produite par la réaction (flux entrant à la cathode), et la quantité d'eau évaporée (flux sortant de la cathode). Ces flux sont quant à eux définis respectivement par la valeur du courant électrique circulant dans la µPEMFC, donc, dans notre cas, par la valeur haute des alternances de tension imposées (plus cette valeur

sera élevée, plus le courant résultant sera bas, plus le flux d'eau produite sera faible), et par les conditions opératoires fixées (plus celles-ci seront sèches, plus le flux évaporé sera grand). C'est pourquoi nous avons réalisé une série de mesures, visant à caractériser le phénomène des sauts de spectres, en croisant les résultats obtenus pour différentes valeurs du palier de "haute" tension, et différentes conditions opératoires. L'étude en résultant étant assez lourde, elle est reportée à l'Annexe A. Nous pouvons cependant en résumer les conclusions ici.

• A flux d'eau évaporée "constant" (Conditions opératoires fixées) :

- Plus on produit d'eau sur le palier de "forte tension", plus le saut met de temps à se produire.
- Plus on produit d'eau sur le palier de "forte tension", moins l'amplitude du saut est importante (plus la valeur finale de $R_{élec}$ est basse).
- Moins on produit d'eau sur le palier de "forte tension", plus le saut a un impact relatif fort sur $R_1$ ("diamètre" du "petit cercle HF"). $R_1$ augmentera donc d'autant plus fortement pendant le saut que le flux d'eau produite pendant celui-ci est faible.

• A flux d'eau produite "constant" ("forte tension" fixée, courant variant peu) :

-Plus le flux évaporé est grand, plus le saut se fait rapidement.
-Plus le flux évaporé est grand, plus la résistance $R_{élec}$ après saut est élevée.

De manière générale, en ce qui concerne la durée du saut, c'est-à-dire le temps pendant lequel les spectres tracés sont instables, nous n'avons relevé aucune tendance claire. Cela pourrait signifier que le saut en lui-même procède d'un phénomène "erratique".

Pour conclure, avant un saut de spectres, les paramètres dynamiques petit signal, dont $R_{élec}$, sont beaucoup plus dépendants du passé hydrique de la µPEMFC que de sa situation présente (flux produit/flux évaporé). Cela peut conduire, sans prise de précautions, à de fortes erreurs d'interprétations, dues à des mesures biaisées.
La dynamique de variation du contenu en eau semble pouvoir être très lente dans le sens de l'assèchement, dans le cas d'une évaporation "raisonnable". Le régime transitoire n'est de plus pas continu, et semble doit passer par une forte discontinuité avant d'aller vers la stabilisation. En revanche, la variation du contenu en eau dans le sens de l'hydratation se fait de manière continue, rapide, et classique.

### II.2.3.2. Proposition d'une explication aux sauts de spectres

Les sauts de spectres mettent en lumière la dynamique de l'évaporation de l'eau de la µPEMC, et notamment, de l'eau liquide contenue dans les pores de la cathode, à travers le prisme de la réaction de $R_{élec}$ à la variation du contenu hydrique cathodique provoquée par cette évaporation.
Nous proposons le scénario macroscopique suivant pour expliquer les sauts de spectres :

Quel que soit le taux d'évaporation vers l'atmosphère de l'eau contenue dans la cathode de la µPEMFC, lorsque l'on demande à la µPEMFC de produire beaucoup plus d'eau qu'elle n'en produit déjà, en augmentant suffisamment $I_{FC}$, elle réagit très rapidement, la vitesse de sa réponse étant uniquement soumise à la dynamique fort signal, assez rapide, des phénomènes d'activation. Dans ce cas, les gouttes d'eau liquide formées autour de chaque grain de Pt croissent et se rejoignent rapidement, s'unissant par capillarité, couvrant le Nafion de l'interface cathode/membrane d'une *pellicule d'eau liquide*, dont les pores cathodiques se retrouvent alors tapissés. Si l'on se place à trop fort courant, dans une situation assez humide,

et que l'on attend assez longtemps, cette pellicule peut devenir assez épaisse pour que les pores se remplissent par capillarité, ce qui aurait pour effet de corrompre le point triple, et de provoquer de gros problèmes de diffusion de l'$O_2$ : on aboutirait à un noyage. A aucun moment dans les tests présentés au-dessus en en Annexe A, nous ne nous sommes allés jusque là. La couverture liquide du Nafion lui assure alors une hydratation interne, et donc une conductivité, maximales. Cela se répercute sur l'évolution de $R_{élec}$, qui a tendance, dans les cas de forte hydratation, à tendre vers une limite basse (~250mΩ). En résumé, quelles que soient les conditions, l'eau est produite, et forme une pellicule, beaucoup plus rapidement qu'elle n'est évaporée. La formation rapide de cette pellicule est corrélée à la réduction rapide de $R_{élec}$.

Lorsque, à partir de la situation précédente, on réduit beaucoup le courant imposé à la µPEMFC, on diminue drastiquement l'alimentation en eau de la pellicule d'eau, potentiellement assez, dans les tests menés, pour rendre le flux évaporé supérieur au flux produit.
La pellicule d'eau commence alors à réduire, à une vitesse correspondant à l'intensité de l'évaporation dans l'absolu, mais aussi à la différence entre flux évaporé et flux produit. A flux produit constant, plus les conditions seront sèches (flux évaporé grand), plus la pellicule réduira rapidement. A flux évaporé constant (conditions opératoires fixes), plus le flux produit sera faible, moins la pellicule sera alimentée en eau, et plus vite elle réduira. Cependant, quoiqu'il arrive, dans un premier temps, l'eau restera majoritairement sous la forme d'une pellicule "homogène", recouvrant toujours une grande partie du Nafion de l'interface cathode/membrane. $R_{élec}$ restera donc basse, alors que le courant a été réduit. De même, la circulation des protons dans l'eau interstitielle reste aisée (le petit cercle HF reste petit). Ceci correspond à la phase d'avant saut.
Puis, au bout d'un certain temps, qui dépendra du flux évaporé et du flux produit, la pellicule d'eau liquide va devenir assez fine pour *perdre sa cohésion capillaire*, à l'image d'une flaque s'évaporant au soleil. Elle va alors se disloquer en une multitude de gouttelettes. La surface de Nafion en contact avec l'eau liquide va donc subitement réduire, le reste étant exposé à de la vapeur d'eau. A ce moment là, d'une part, sa conductivité va baisser par évaporation de l'eau qu'il contient, le processus étant soumis à la sécheresse de l'atmosphère. D'autre part, le fait même qu'il se trouve subitement en contact avec de l'eau vapeur pourrait provoquer une réorganisation structurelle du polymère (Figure II-34), comme par exemple ce qui est proposé par [Kav07], ce qui altérerait directement sa conductivité. Celle-ci sera alors d'autant plus basse que la vapeur d'eau sera sèche.
La discontinuité provoquée par la rupture de l'état "capillaire" de l'eau des pores, rupture qui ne se produit pas exactement au même instant dans tout le volume cathodique, se répercute donc sur $R_{élec}$. L'aspect chaotique que l'on pourrait aisément prêter à une rupture capillaire généralisée à l'échelle d'un réseau poreux pourrait expliquer l'absence de grandes tendances concernant la durée du saut, définie dans notre scénario par le début et la fin de la rupture capillaire.
A la fin de la rupture capillaire, $R_{élec}$ est plus élevée. De même, $R_1$ a augmenté. Si cette grandeur représente les pertes dues à la circulation des protons dans l'eau des pores de la cathode, cela signifie que la rupture de capillarité l'a rendue plus difficile, ce qui serait cohérent avec un morcellement du volume liquide supportant cette circulation. $R_{élec}$ augmentera d'ailleurs d'autant plus que l'air avec lequel sera mis en contact le Nafion sera pauvre en eau (Figure II-34), donc que l'atmosphère sera sèche, ce qui est cohérent avec nos mesures.

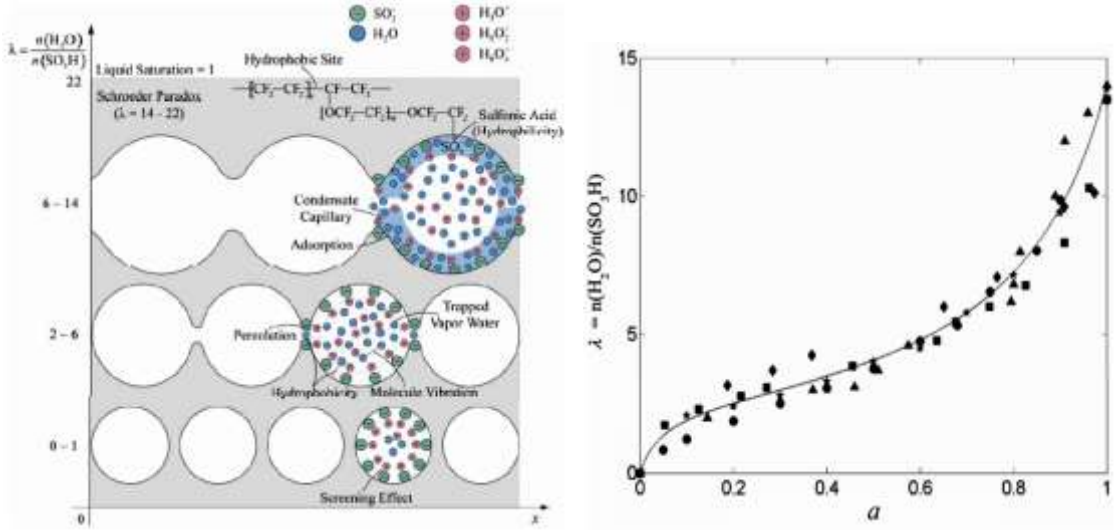



**Figure II-34 : Illustration de la théorie de [Kav07] : dépendance de la structure du Nafion à l'état de l'eau à sa surface (*a* = *HR*)**

Par la suite, la quantité d'eau liquide présente dans la cathode, et donc la conductivité du Nafion, évolue au gré de l'évaporation et du flux produit. Un certain équilibre pourra éventuellement être trouvé. D'une part, nous verrons en effet au Chapitre III que le flux évaporé pourrait augmenter avec le contenu en eau de la cathode : après le saut, au bout d'un certain temps, ce flux pourrait alors diminuer assez pour s'équilibrer avec le flux produit. D'autre part, l'assèchement progressif de la cathode pourrait donner lieu à une rétrodiffusion de l'eau présente à l'anode (alimentée en eau par le flux d'$H_2$ hydraté). Cela expliquerait que les spectres et $I_{FC}$ semblent aller vers un régime permanent après le saut.
Enfin, notons que, selon cette théorie, si à l'issue d'une transition d'un fort courant vers un faible courant, le faible courant correspond à un flux d'eau produite restant assez fort pour ne pas être surpassé par le flux d'eau évaporé, alors le saut n'aura pas de raison de se produire : on resterait en situation "normale", et la transition de courant, insuffisamment brutale, n'occasionnera pas de "singularité" dans les résultats petit signal. Nous avons justement tenté, dans les CondB, d'observer le saut de spectres après un passage de 300mV à 600mV, sans jamais y parvenir. Cette observation pourrait donc signifier qu'à 600mV, le flux d'eau produite reste supérieur au flux évaporé, ce qui pourrait confirmer la théorie. Une autre alternative serait que le temps avant saut soit très long et que nous n'ayons pas attendu assez longtemps pour l'observer. Ceci étant dit, on peut supposer qu'en contrepartie, les changements induits par le saut seraient alors infimes.

### II.2.3.3. Conclusion sur les sauts de spectres

Les sauts de spectres, qui semblent devoir leur existence à la propension à l'assèchement de la µPEMFC, nous intiment la prudence face à nos mesures : une acquisition à plus ou moins faible courant, réalisée après une phase de forte production d'eau, peut contenir des données faussées. Cette situation pourra par exemple se retrouver dans le cas des courbes quasistatiques et des SIE associées, tracées à partir d'un courant nul, juste après une procédure d'hydratation de la µPEMFC. Nous verrons que dans ce cas, nous avons tenté de tirer profit des observations faites sur les sauts de spectres. Leur existence pourra aussi poser problème dans le cas d'un tracé quasistatique usuel, avec peu de points, et une SIE à chacun d'entre eux, tracé dans le sens des courants décroissants. En effet, selon les situations, un faible nombre de points peut impliquer des transitions brutales de fort à bas courant, de forte amplitude. Si la

transition est assez franche, et que le temps de stabilisation du point est insuffisant, la SIE alors tracée aura toutes les chances d'être fausse, car se situant *avant* un saut de spectres. Le fait d'utiliser un important nombre de points, pour réduire l'écart entre ceux-ci, afin de tracer la courbe QS d'une µPEMFC, peut donc être une bonne chose. Cela met de plus en valeur la technique de tracé de N. Karst. En revenant pendant 15 minutes à circuit ouvert entre chaque tension imposée, il évite l'écueil exposé ci-dessus.

Par ailleurs, il est certain que les sauts de spectres contiennent de riches informations concernant la dynamique hydrique fort signal créée par le jeu d'influence entre le flux évaporé et le flux produit. Notamment, le déplacement du contenu en eau dans le sens de l'assèchement (motivé par une évaporation surpassant la production d'eau, d'autant plus faible que le courant sera bas) prend plus de temps que son déplacement dans le sens de l'hydratation (motivé par une production d'eau surpassant l'évaporation). Nous verrons dans le Chapitre V que l'équation différentielle que nous avons développée pour exprimer le bilan hydrique que nous utiliserons dans nos modèles restitue naturellement cette dissymétrie dynamique fort signal, alors qu'elle a été conçue sans en tenir compte. D'autre part, les transitions entre régimes hydriques peuvent se faire avec une certaine discontinuité, que nous avons ici imputée à l'organisation structurelle de l'eau liquide présente à la cathode (cohésion capillaire).

## II.3. EXPERIMENTATIONS AU REGIME DYNAMIQUE FORT SIGNAL

### II.3.1. Procédure d'hydratation interne

#### II.3.1.1. Description de la procédure et du phénomène "d'accrochage"

Un fait désormais établi quant à la µPEMFC est sa grande sensibilité à l'assèchement *in situ*, situation difficilement observable en cours d'utilisation sur la plupart des autres PEMFC.
L'assèchement, sur ces dernières, peut cependant être conséquent, à l'issue d'un stockage de relativement longue durée, durant lequel le composant aura le temps se dessécher lentement. La µPEMFC rencontre bien entendu le même problème, mais à une échelle de temps bien plus courte. Typiquement, une nuit, entre deux journées de tests, suffit à la rendre inopérante par défaut d'hydratation. Il nous a donc fallu mettre au point une méthode de réhydratation interne.
La technique mise au point expérimentalement consiste en l'application d'un profil périodique de tension fort signal : nous alternons des périodes courtes (30s) en circuit ouvert (tension libre proche de 1V) et des périodes plus longues (120s) à 100mV. Cette dernière tension est très basse à l'échelle d'une PEMFC. Généralement, on s'y trouve proche du noyage. La procédure va globalement faire augmenter le courant traversant la µPEMFC. Nous y mettons un terme lorsque le courant semble se stabiliser au-dessus de 500mA. Nous considérons alors que ce courant aura suffisamment hydraté la µPEMFC.
Ce profil de commande potentiostatique est affiché Figure II-35.

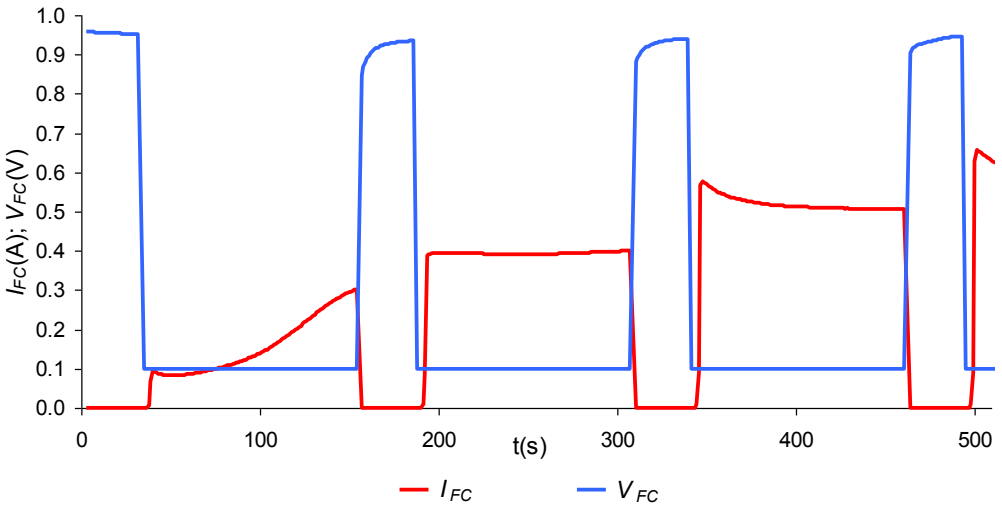



**Figure II-35 : Profil de commande en tension pour procédure d'hydratation interne, réponse en courant**

Sur cet exemple de démarrage, partant d'une situation sèche, nous pouvons voir l'intérêt de la méthode en nous intéressant à la réponse en courant de la µPEMFC. Au premier palier à 100mV, celui-ci a le temps d'augmenter jusqu'à 300mA, et l'inflexion de la courbe suggère qu'il va vers une stabilisation. Au second palier à 100mV, la réponse en courant se stabilise directement à 390mA environ. Cela pourrait être la continuité des prémices de stabilisation, devinés au palier précédent. En tous les cas, le courant à ce deuxième palier semble stable, et peu enclin à évoluer. Néanmoins, après être repassés en circuit ouvert, et passés à un troisième palier 100mV, le niveau de courant augmente. Il passe d'abord par un dépassement haut à 566mA, puis se dirige doucement aux alentours de 500mA. Le même phénomène se produit au palier suivant (passage par une pointe à 654mA). Nous alors sommes très au-dessus des 390mA apparemment stables aux 100mV du deuxième palier.

L'alternance de tensions semble donner un "coup de fouet" à la réponse à 100mV de la µPEMFC. La brutalité et l'ampleur du passage de "haute" à "basse" tension semble rendre possible un dépassement en courant, conduisant momentanément à une forte production d'eau qui, en améliorant la situation hydrique de la µPEMFC, augmenterait la valeur finale du courant. Tout se passe comme si, en "donnant de l'élan" à $I_{FC}$, nous lui permettions "d'accrocher" de plus hautes valeurs, comme s'il passait une "barrière de potentiel".
Le phénomène dépend de plus fortement de l'historique hydrique de la µPEMFC : il ne se produit pas dès le premier palier à 100mV. Une étude comparative sous différentes conditions permet de renforcer ce constat, et de confirmer la dimension hydrique du problème.

### II.3.1.2. Etude comparative

Au début de chaque journée de test, nous hydrations la µPEMFC par cette méthode. Ce fut le cas notamment lors de nos mesures de sauts de spectres, pour lesquelles les conditions étaient fixées (CondA, CondB, CondC, Cf. Annexe A). Nous les rappelons ici :

| | ***CondA*** | ***CondB*** | ***CondC*** |
|---|---|---|---|
| $T_{FC}$ (°C) | 30 | 30 | 40 |
| $T_a$ (°C) | 28 | 28 | 28 |
| $HR_a$ (%) | 70 | 42 | 35 |

**Tableau II-4 : Résumé des conditions opératoires appliquées**

Nous disposons donc des profils de réponse en courant obtenus au début de chaque journée,

suite à une nuit de stockage dans des conditions similaires (sous cloche, enceinte ouverte mais couverte, éteinte), exposés Figure II-36, Figure II-37, Figure II-38 et Figure II-39.

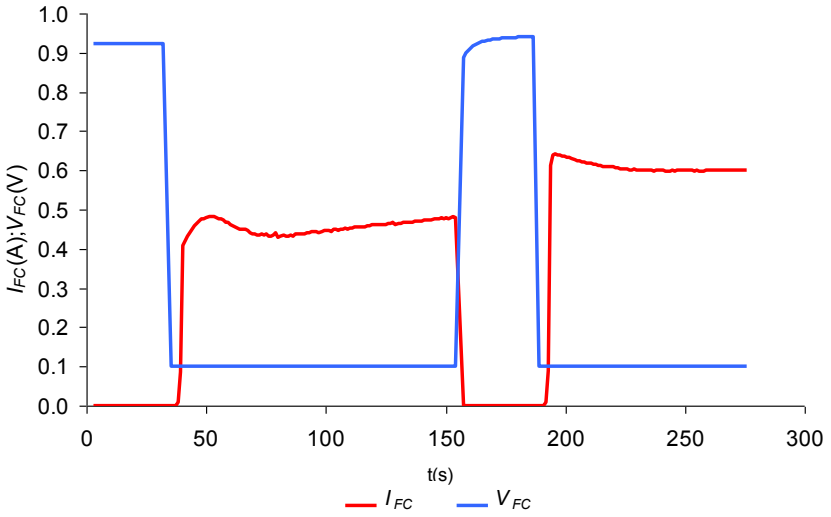



**Figure II-36 : Commande et réponse d'une procédure d'hydratation interne après une nuit de stockage, CondA**

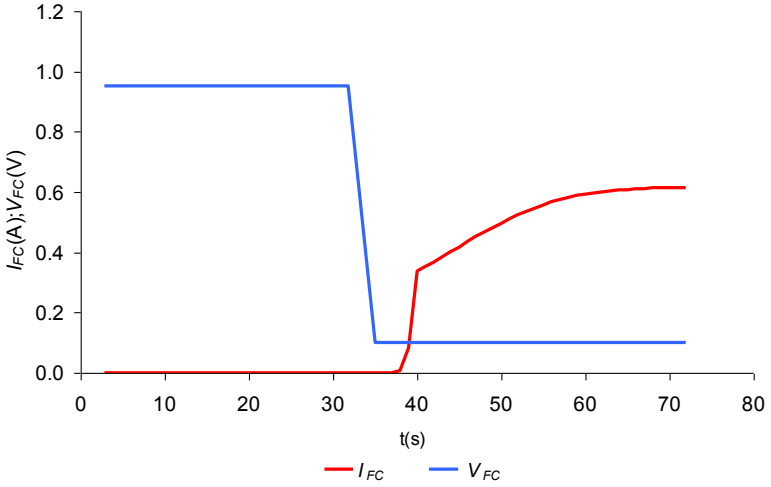



**Figure II-37 : Commande et réponse d'une procédure d'hydratation interne après une nuit de stockage, CondB**

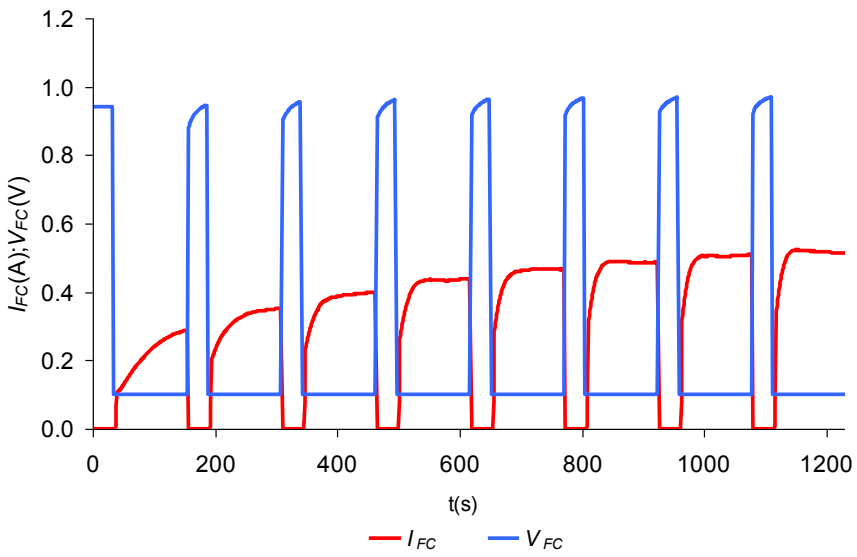



**Figure II-38 : Commande et réponse d'une procédure d'hydratation interne après une nuit de stockage, CondC, Jour 1**

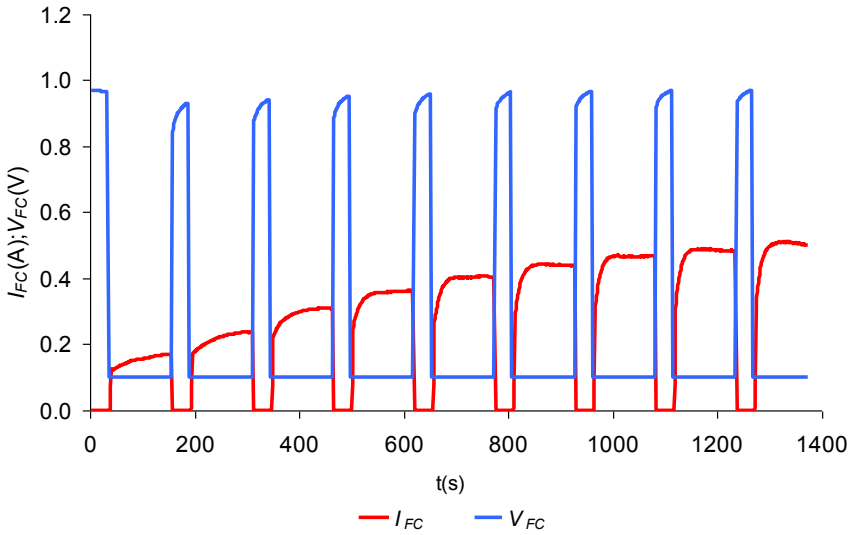



**Figure II-39 : Commande et réponse d'une procédure d'hydratation interne après une nuit de stockage, CondC, Jour 2**

Nous observons qu'aux CondB, la µPEMFC met beaucoup moins de temps à s'hydrater qu'aux CondA, alors que les CondA sont plus humides que les CondB. On remarque en revanche qu'aux CondC, la procédure dure beaucoup plus longtemps. Dans ces dernières conditions, les mesures se sont étalées sur deux jours consécutifs (J1 et J2), ce qui fait que nous avons accès aux résultats de deux procédures d'hydratation, que nous pouvons comparer (Figure II-40).

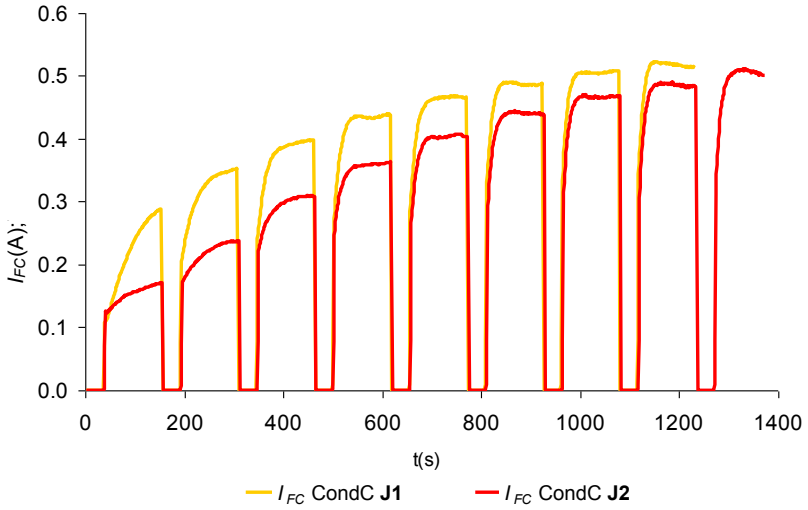



**Figure II-40 : Comparaison des réponses en courant à une procédure d'hydratation interne à CondC, J1 et J2**

On constate qu'en dépit du fait que les conditions de stockage sont similaires, et sont telles que la µPEMFC a été partiellement isolée de l'atmosphère extérieure à l'enceinte (isolement partiel des possibles variations d'atmosphère entre les deux nuits), on obtient deux profils assez différents. Cela signifie que les légères différences atmosphériques vues par la µPEMFC entre les deux nuits ont suffit à changer sa réponse à la procédure d'hydratation du lendemain.

Le phénomène "d'accrochage" semble donc être très sensible aux conditions hydriques initiales, ce qui peut expliquer le fait que l'hydratation est très rapide aux CondB, et moins aux CondA. Cet aspect "chaotique" a été conforté au fur et à mesure de nos manipulations.
Par ailleurs, lorsque les conditions imposées étaient trop sèches (cela a été le cas par exemple pour un test tenté à $T_{FC}$ = 40°C, $T_a$ = 30°C, $HR_a$=18%), la procédure d'hydratation ne permettait pas à la µPEMFC de dépasser le milliampère. Ce test nous a d'ailleurs permis plusieurs fois de savoir si nous allions pouvoir, à conditions données, tirer quelque chose de la µPEMFC. Si même la procédure d'hydratation interne ne le permet pas, l'expérience a montré qu'il fallait revoir à la baisse la rigueur des conditions, trop extrêmes pour la µPEMFC.

### II.3.1.3. Répercussion sur les mesures

Le phénomène "d'accrochage" observé ci-dessus, dont nous tirons profit pour hydrater et initialiser notre µPEMFC, nous intime lui aussi la prudence face à nos mesures. Notamment, il rend potentiellement la reproductibilité d'une courbe QS potentiostatique, réalisée avec très peu de points, délicate à obtenir. En réalité, nous avons parfois été confrontés à ce problème quand nous avons été amenés à tracer des courbes QS à 5 points. Le faible nombre de points impliquait de forts écarts de tensions, pouvant potentiellement conduire à un "accrochage", résultant en des courbes QS différentes, pourtant réalisée dans des conditions expérimentales identiques, mais partant d'une situation hydrique légèrement différente, dictée par l'historique des tests précédents. Une fois qu'un accrochage a eu lieu à un palier, il influe par répercussion le reste de la courbe.

La méthode de tracé QS de N. Karst, dont la reproductibilité des résultats qu'elle produit a été prouvée dans sa thèse, fonctionne en remettant à zéro la situation hydrique entre chaque palier

tracé. On peut donc dire qu'elle constitue un bon contournement à la dimension chaotique du phénomène d'accrochage. Une autre solution est là encore d'augmenter le nombre de paliers décrivant la courbe QS, afin de réduire la brutalité des transitions entre chacun d'eux (le balayage UBF est a priori favorable selon ce critère, puisqu'il implique une évolution lente et continue).

#### II.3.1.4. Utilisation de la procédure d'hydratation, prise en compte du phénomène de sauts de spectres

La procédure d'hydratation est telle qu'elle impose une très grande production d'eau liquide à la µPEMFC, dont nous pouvons imaginer qu'elle aboutit à une situation hydrique similaire, à chaque fois : un réseau poreux cathodique très saturé, mais non rédhibitoire d'un point de vue diffusionnel. Elle pourrait en tant que tel constituer un bon point de départ, uniforme, à nos mesures.

La première objection à cela pourrait être que nous commencerions nos mesures dans une situation hydrique indépendante des conditions expérimentales, donc identique pour toutes les mesures, alors que ces conditions finiraient par s'exprimer au premier ordre au bout d'un certain temps. Quelle serait alors la validité du début de mesure, uniformisée à toute condition expérimentale par la procédure d'hydratation?

Une seconde objection pourrait trouver sa source dans les conclusions tirées de l'étude du phénomène de sauts de spectres. En effet, si nous commençons nos mesures à très bas courant, comme c'est le cas pour nos courbes UBF, juste après une très forte hydratation, les premières données spectrales obtenues pourraient être faussées sur plusieurs paliers, selon leur durée, car étant acquises avant saut.

Une solution serait donc de réaliser la procédure d'hydratation, de retourner à très bas courant, et d'attendre le saut de spectres. Une fois celui-ci passé, plus ou moins rapidement selon les conditions expérimentales de test, nous savons que ce que nous mesurons est représentatif de la situation hydrique de la µPEMFC, donc des conditions expérimentales. Nous pouvons alors commencer notre test. Les conditions hydriques de départ, et la mesure en résultant, seraient alors corrélées aux conditions.

C'est cette solution que nous avons adoptée pour nos campagnes de mesures, réalisées à Cond1, Cond2 et Cond3 (C.f. Tableau II- 2). Malheureusement, nous n'avions pas encore pris conscience de tous les tenants et les aboutissants des sauts de spectres, et nous n'avons pas adapté le temps d'attente entre la procédure d'hydratation et le début de la mesure, au temps exact d'apparition du saut de spectres, dépendant de la condition expérimentale. Au lieu de cela, nous avons établi notre temps d'attente à 20 minutes, soit 1200s. En effet, selon les résultats présentés en Annexe A, le temps d'attente avant saut le plus long était de 990s dans les contions les plus humides (CondA). En laissant 1200s s'écouler, notre objectif était donc d'être certains d'avoir "passé" le saut au début de notre mesure. Le problème est que cela signifie que nous avons potentiellement pu attendre assez longtemps pour commencer à assécher plus sérieusement la µPEMFC, et donc casser l'uniformité relative recherchée en début de mesure.

Ceci étant dit, la méthode de démarrage de la µPEMFC ne nous a, dans les faits, jamais mis en défaut.

Elle a été utilisée au début de chaque journée de notre campagne de cartographie fréquentielle. De plus, si une mesure se terminait sur une situation hydrique humide (mesure se terminant sur un fort courant par exemple), nous attendions pendant 20 minutes avant de faire la mesure suivante, pour les mêmes raisons qu'exposées au-dessus.

### II.3.2. Campagne de cartographie fréquentielle fort

# signal

## II.3.2.1. Description de la mesure

Les mesures UBF à 50µHz évoquées auparavant faisaient en réalité partie de notre campagne de cartographie fréquentielle fort signal de la µPEMFC. De cette campagne, réalisée en galvanostatique, nous avons obtenu la réponse fort signal de la µPEMFC à 50µHz, 100µHz, 500µHz, 1mHz, 5mHz, 10mHz, 100mHz, 500mHz, et 1Hz, pour une amplitude constante, allant de 0A à 200mA. Les mesures ont été faites en exploitant les conclusions tirées des phénomènes "d'accrochage" et de sauts de spectres, comme décrit au II.3.1.4, et tire parti des spécificités des différentes méthodes de caractérisation exposées au Chapitre I.
Ainsi, la mesure à 50µHz a été faite par balayage "discret" de la plage de courant (40 points). En effet, la lenteur de la mesure nous laissait le temps d'effectuer une SIE complète à chaque palier. Il en est de même pour la mesure à 100µHz, 500µHz, et 1mHz, pour lesquelles les SIE ont du être restreintes à de simples salves multisine à 5 harmoniques, telles que décrites au I.4.4.1, de manière à durer moins longtemps, tout en donnant l'information de l'évolution de $R_{élec}$ au fil du courant. Au-dessus de 5mHz, la mesure était trop rapide pour nous permettre d'acquérir des spectres d'impédance au fil du courant, tout en conservant un maximum de points sur la courbe. Nous sommes donc passés au mode de balayage sinusoïdal continu.
Dans ce cas, à 1mHz, 5mHz, et 10mHz, la mesure a été précédée et suivie d'une SIE complète, réalisée autour de la valeur moyenne du courant, soit 100mA.
Enfin, alors qu'à 50µHz et 100µHz la longueur de la mesure ne nous permettait d'acquérir qu'une seule période de signal, aux fréquences supérieures, plusieurs périodes ont pu être imposées, leur nombre allant croissant avec la fréquence.

## II.3.2.2. Résultats à conditions opératoires données

Regardons les résultats à 3 fréquences, réparties dans la gamme explorée, sur la Figure II-41 :

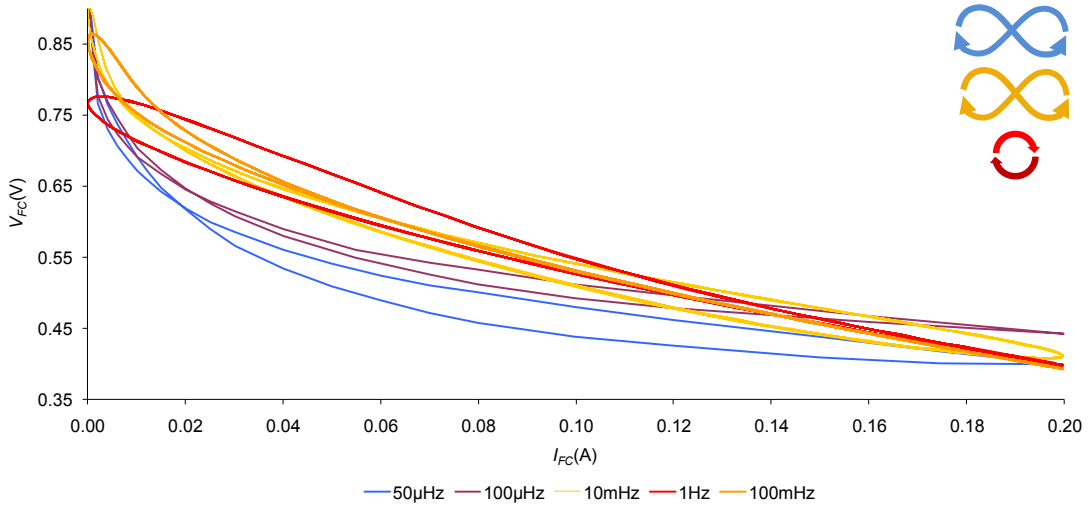



**Figure II-41 : Réponse fort signal à 1Hz, 10mHz, 50µHz, Cond1**

Rappelons que les réponses en courant à des fréquences supérieures ou égales à 500µHz sont bien stabilisées sur les trajectoires V(I) affichées. Pour les autres, seul le fait qu'une seule période ait été tracée ne permet pas de conclure aussi formellement.
Plus précisément, la Figure II-42 affiche les résultats obtenus entre 1Hz et 10mHz :

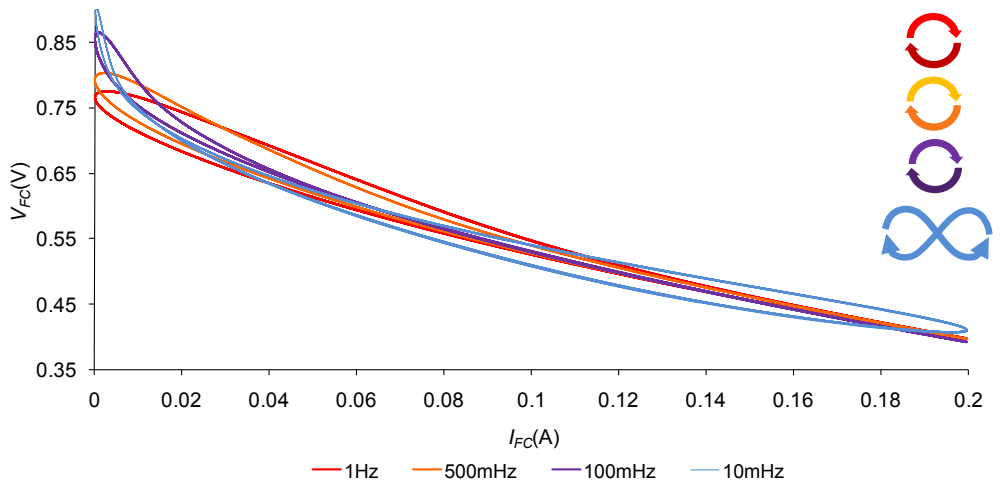



**Figure II-42 : Réponse fort signal à 1Hz, 500mHz, 100mHz, 10mHz, Cond1**

De 1Hz à 500mHz, à ces conditions opératoires, la seule hystérésis constatée s'exprime "à bas courant", tourne dans le sens des aiguilles d'une montre, et son amplitude décroit avec la fréquence, sans croisement de courbe. Elle est habituellement associée à la dynamique fort signal induite par le condensateur de double couche. Puis, à 10mHz, un croisement apparaît, résultant en une boucle hystérétique à fort courant. Par expérience, celle-ci est très probablement imputables aux dynamiques de diffusion des gaz. Nous verrons que ce comportement est quantitativement impacté par les conditions opératoires, apporterons plus de détails à ce sujet au Chapitre V.
Par ailleurs, on remarque que les réponses entre 1Hz et 10mHz restent stabilisés autour de la même courbe moyenne. Habituellement, sur des PEMFC classiques, le fait de descendre en dessous de 10mHz ne change pas ce fait. Seul le comportement hystérétique de la courbe a tendance à s'atténuer, cela menant à la courbe QS, très proche de la courbe réalisée à 10mHz. Sur nos µPEMFC, comme on le voit sur la Figure II-41, et comme nous l'avons déjà évoqué, ce n'est pas le cas. Plus précisément, étudions la réponse aux fréquences inférieures à 10mHz (Figure II-43).

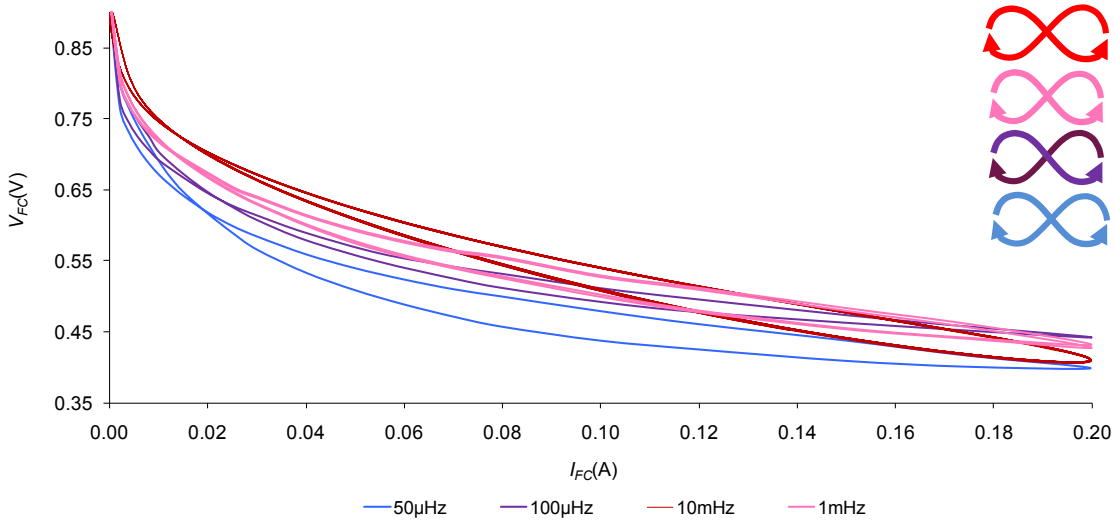



**Figure II-43 : Réponse fort signal à 50µHz, 100µHz, 1mHz, 10mHz, Cond1**

Les résultats de la Figure II-43 confirment la tendance décrite plus haut : en-dessous des 10mHz, la courbe continue à évoluer, et devient, à une vitesse proche de ce que devrait être le

régime QS (50µHz), très éloignée de ce qu'elle était à 10mHz. Cela confirme la remarque faite au II.1.3 : dans le fonctionnement de la µPEMFC, il existe un phénomène spécifique et très lent, déjà démontré comme étant d'origine hydrique, qui s'exprime à très basses fréquences, qui ne s'observe pas aisément dans les PEMFC "classiques".
Plus particulièrement, on constate que la courbe va en se creusant dans les bas courants, et en s'aplatissant dans les plus forts courants, ce qui est une spécificité déjà évoquée au II.1.1 et au II.1.2. Nous avions alors pu décrire ce phénomène comme étant la conséquence très probable de l'assèchement cathodique, par son action sur des pertes spécifiques $\eta_{as}$ (par exemple liées à la circulation des protons dans l'eau liquide des pores de la cathode), ou sur les pertes d'activation.
Le fait que la courbe se creuse lorsque l'on passe sous un certain seuil de fréquence d'excitation est donc très probablement l'expression de la dynamique basse fréquence de cet assèchement d'électrode, et une analyse fort signal multifréquences pourrait en ce sens aider à cadrer ce phénomène. Nous verrons d'ailleurs au Chapitre V que le modèle dynamique fort signal d'origine, développé au LAPLACE dans le cadre de la thèse de G. Fontes [Fon05], et dans lequel l'influence de l'eau, notamment dans le cadre d'un assèchement, n'est pas prise en compte, permet de modéliser le comportement de la µPEMFC à hautes fréquences (1Hz, 500mHz), mais commence à éprouver des difficultés en dessous, notamment parce qu'il échoue à représenter le creusement que la courbe affiche alors.

D'autre part, le comportement hystérétique de la courbe UBF 50µHz vu au II.1.3 et au II.2.1, à propos duquel nous ne pouvions alors statuer quant à sa stabilité, semble être dans la continuité d'évolution de la forme de la courbe avec la baisse de la fréquence. Or les fréquences supérieures, au-dessus de 100µHz, sont bien stabilisées. Cela tendrait à montrer qu'à montrer qu'à 50µHz, il a de fortes chances que la courbe soit proche de la stabilité, et que son hystérésis ne soit qualitativement pas un artefact.
Nous pouvons par ailleurs, dans ce cadre, constater que la réponse hystérétique de $R_{élec}$, déjà observée à 50µHz au II.2.1, n'était pas un biais de mesure du à une instabilité propre à cette fréquence, mais bel et bien une dynamique stabilisée, comme le montre la Figure II-44.

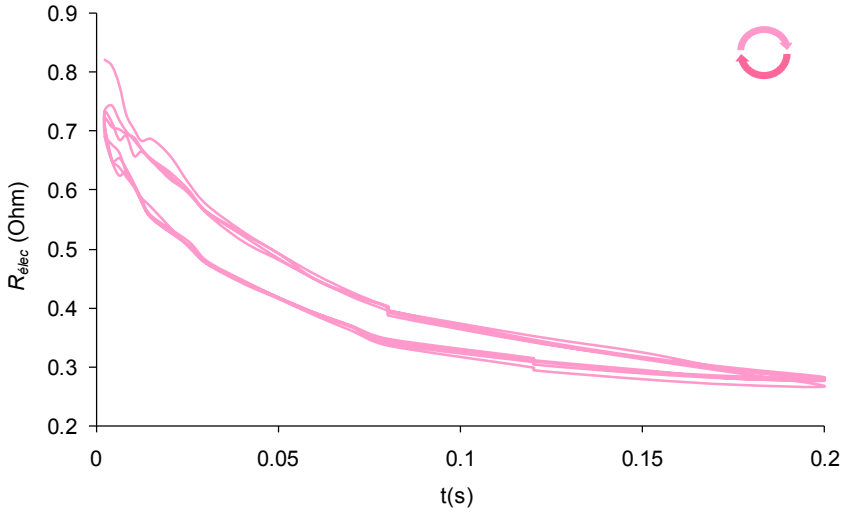



**Figure II-44 : Réponse de $R_{élec}$ stabilisée, sur 3 périodes à 1mHz, Cond1**

Les mesures de $R_{élec}$ au fil de la courbe dont nous disposons peuvent être comparées (Figure II-45).

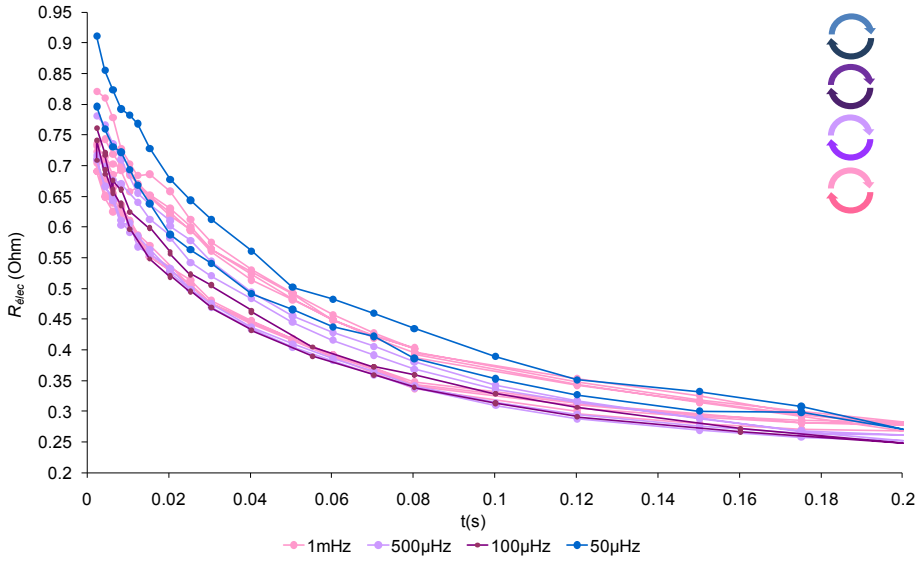



**Figure II-45 : Réponse de $R_{élec}$ à 1mHz, 500µHz, 100µHz, 50µHz, Cond1**

Nous constatons que la réponse de $R_{élec}$ n'est pas très différente d'une fréquence à l'autre. Ce sera vrai pour toutes les conditions climatiques. Notamment, les retours de courbe, tous inférieurs aux allers, se superposent pour toutes les fréquences, sauf pour 50µHz. Nous pouvons noter que la valeur minimale de $R_{élec}$, atteinte à fort courant, correspond à ce que nous avons défini comme étant un seuil de saturation basse, une valeur minimale accessible (environ 250mΩ), à l'Annexe A. L'évolution dynamique fort signal que subit la µPEMFC en allant vers les basses fréquences n'est donc pas imputable à $R_{élec}$. Cela nous permet de supposer, à conditions opératoires données, que l'assèchement désigné plus haut joue bien sur une autre perte, et ne vise majoritairement pas le Nafion. Il concerne à plus forte raison la cathode, première victime de l'évaporation, et agira soit sur une perte liée à un "nouveau" phénomène sensible à l'assèchement, ou sur les pertes d'activation.

### II.3.2.3. Influence des conditions opératoires

L'évolution qualitative décrite ci-dessus reste vraie pour les Cond2 et Cond3. Cependant, attachons-nous à comparer, fréquence par fréquence, la réponse aux trois conditions opératoires. La Figure II-46, Figure II-47, Figure II-48, Figure II-49, Figure II-50, et la Figure II-51 étudient respectivement les réponses à 1Hz, 500mHz, 100mHz, 10mHz, 1mHz, et 50µHz.

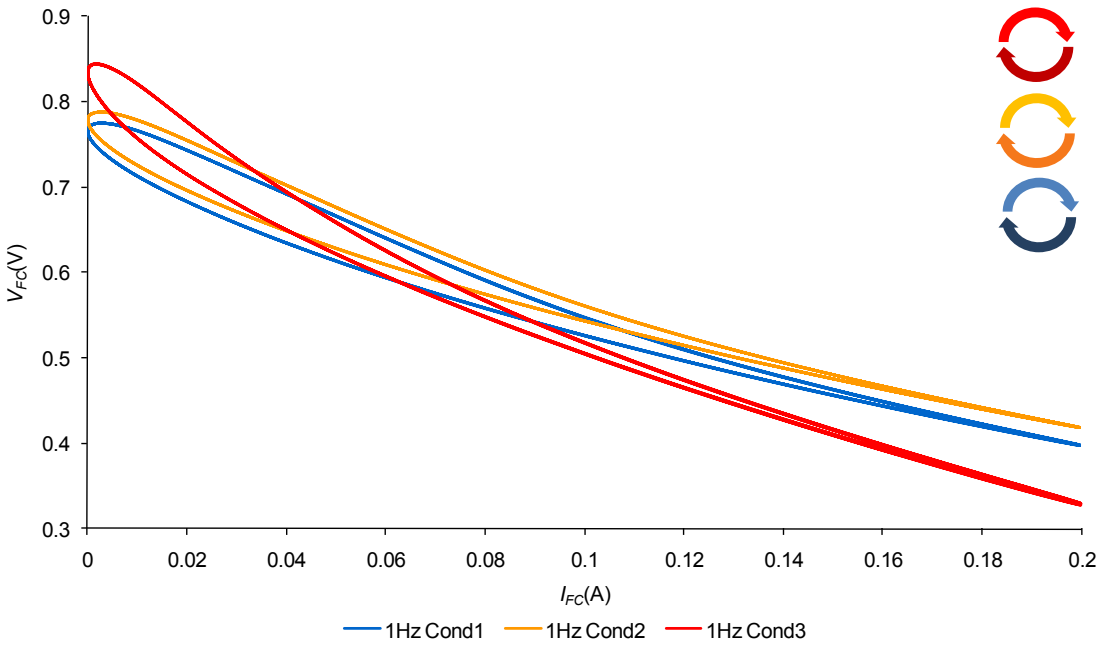



**Figure II-46 : Réponse fort signal à 1Hz, Cond1, Cond2, Cond3**

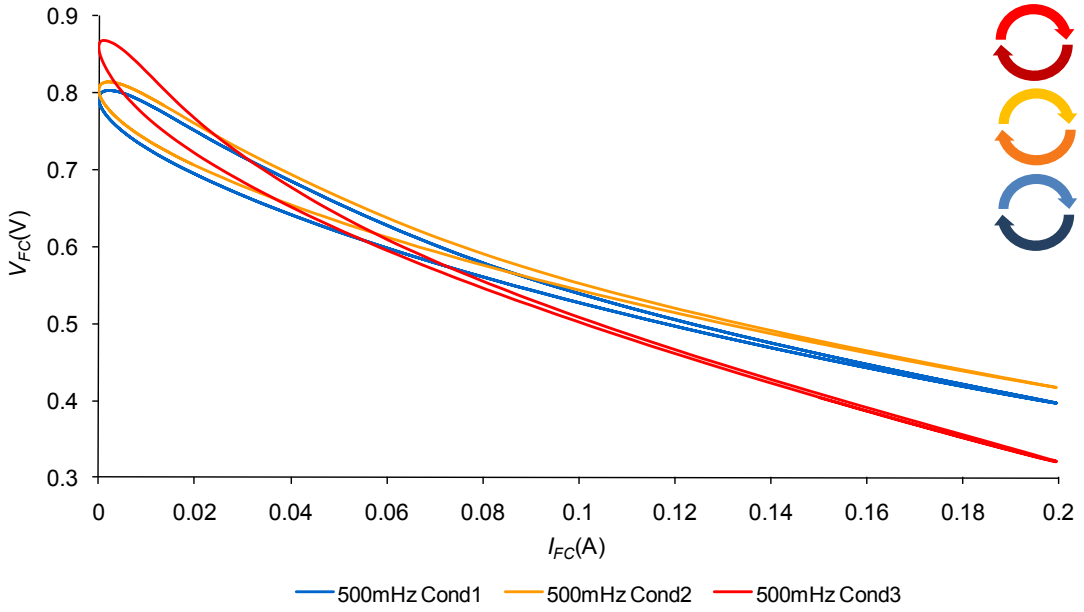



**Figure II-47 : Réponse fort signal à 500mHz, Cond1, Cond2, Cond3**

A 1Hz et 500mHz, la réponse à Cond3 se détache surtout par une pente globalement supérieure. Etudions la dernière valeur de $R_{élec}$ mesurée à chacune de ces mesures, autour de 100mA, dans le Tableau II- 5 (Nous rappelons que pour les fréquences de balayages fort signal supérieures strictement à 1mHz, nous ne disposons pas de mesures de $R_{élec}$ au fil du courant).

| | *1Hz* | *500mHz* | *100mHz* | *10mHz* |
|---|---|---|---|---|
| ***Cond1*** | 0.359 | 0.359 | 0.359 | 0.365 |
| ***Cond2*** | 0.362 | 0.357 | 0.357 | 0.356 |
| ***Cond3*** | 0.608 | 0.614 | 0.618 | 0.517 |

**Tableau II- 5 $R_{élec}$ à la dernière SIE mesurée à 100mA, pour chaque fréquence (Ohms)**

A 1Hz et 500mHz, la $R_{élec}$ aux Cond3 est largement supérieure à celle que l'on mesure aux Cond1 et Cond2, ceci étant la conséquence de la sécheresse des Cond3. Cette grande $R_{élec}$ joue donc certainement un grand rôle dans la pente des courbes observées Figure II-46 et Figure II-47. Le constat est le même pour les balayages réalisés à 100mHz et 10mHz.

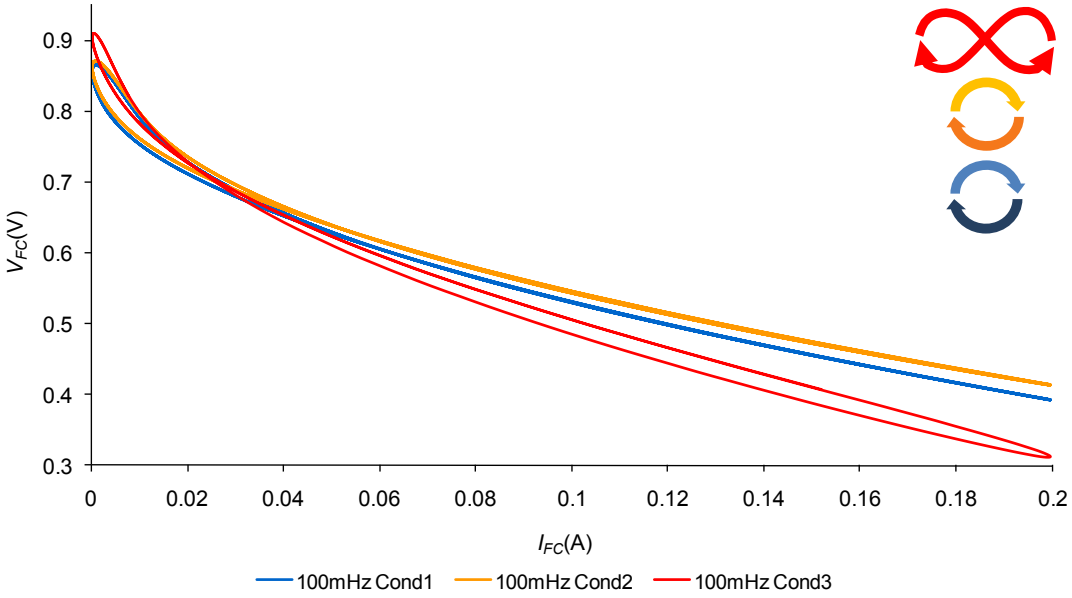



**Figure II-48 : Réponse fort signal à 100mHz, Cond1, Cond2, Cond3**

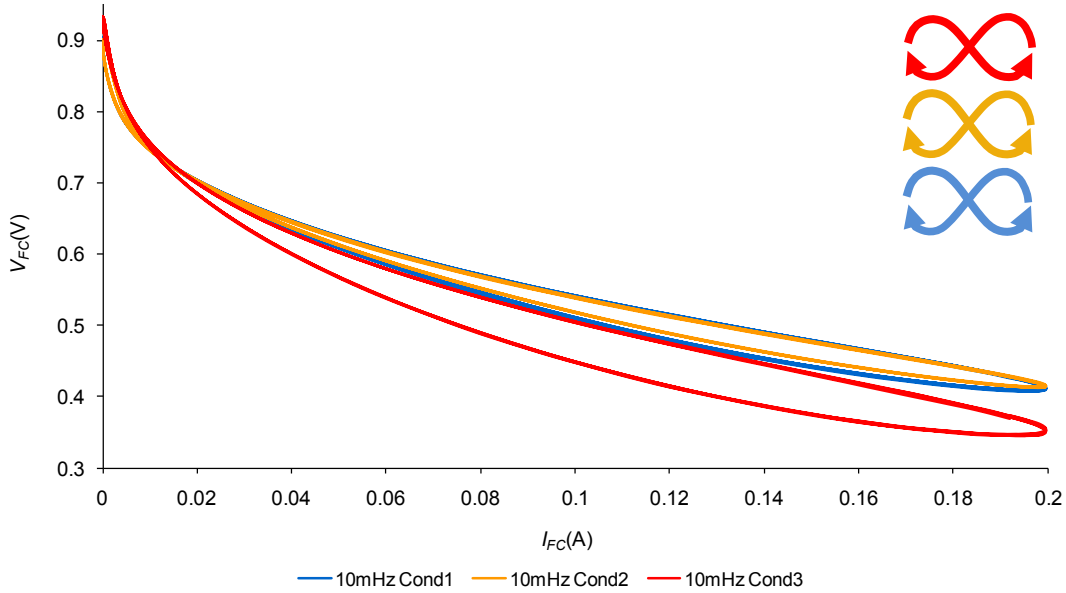



**Figure II-49 : Réponse fort signal à 10mHz, Cond1, Cond2, Cond3**

A partir de 100mHz, on constate, en plus des différences de pentes, un changement du comportement hystérétiques des courbes. Notamment, le croisement de la courbe, absent à

100mHz aux Cond1 et Cond2, apparaît plus tôt aux Cond3, beaucoup plus sèches. Ce croisement traduit donc bien l'expression d'un phénomène hydrique. L'apparition ou la disparition des hystérésis associées permet, dans le cadre d'une analyse multifréquences et multi conditions, de cadrer la dynamique du phénomène plus précisément.

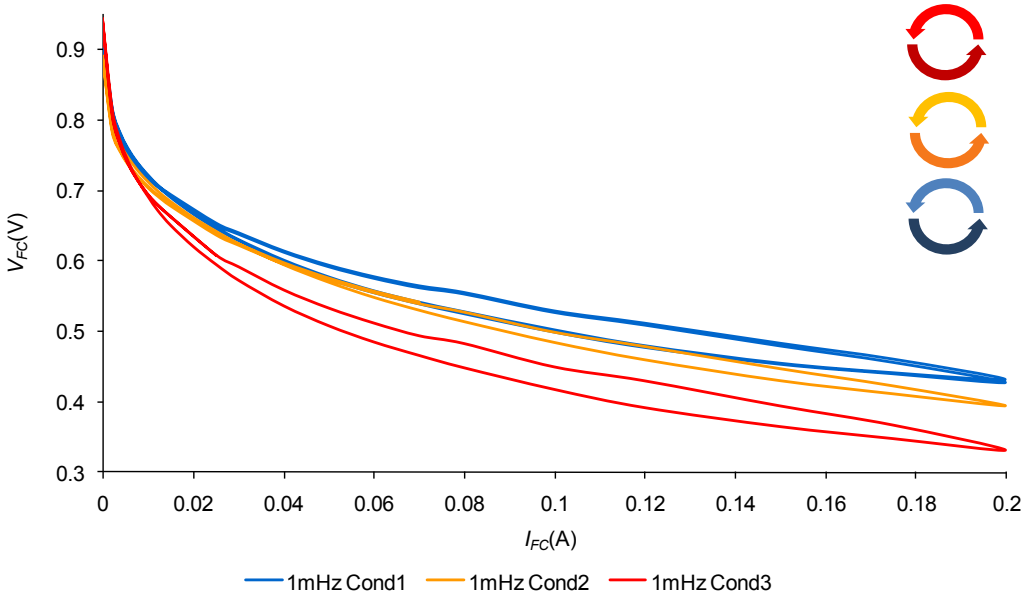



**Figure II-50 : Réponse fort signal à 1mHz, Cond1, Cond2, Cond3**

Enfin, à 1mHz, le comportement commence à s'approcher très fortement de ce que nous avions observé à 50µHz, sur la Figure II-8, rappelé Figure II-51. La différence est qu'à 1mHz, les courbes sont stabilisées.

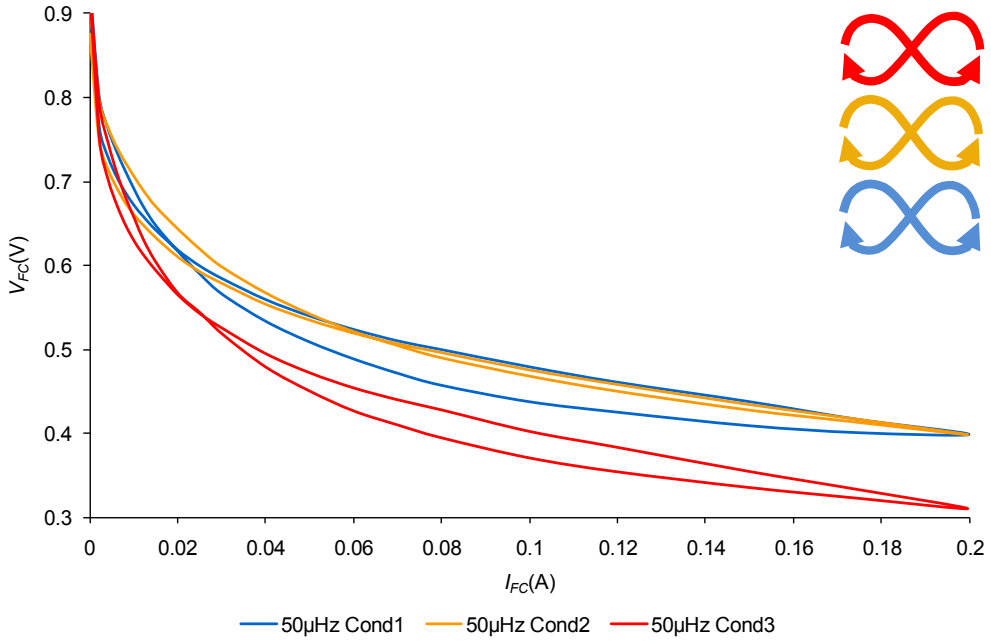



**Figure II-51 : Réponse fort signal à 50µHz, Cond1, Cond2, Cond3**

Le creusement, avec la diminution de la fréquence, des courbes, est donc d'autant plus fort que les conditions sont sèches, ce qui conforte l'analyse du II.1.1, imputant ce creusement à un assèchement. Nous pouvons comparer les réponse de $R_{élec}$ en fonction de la fréquence

(Figure II-52, Figure II-53, Figure II-54 pour respectivement 1mHz, 500µHz et 100µHz).

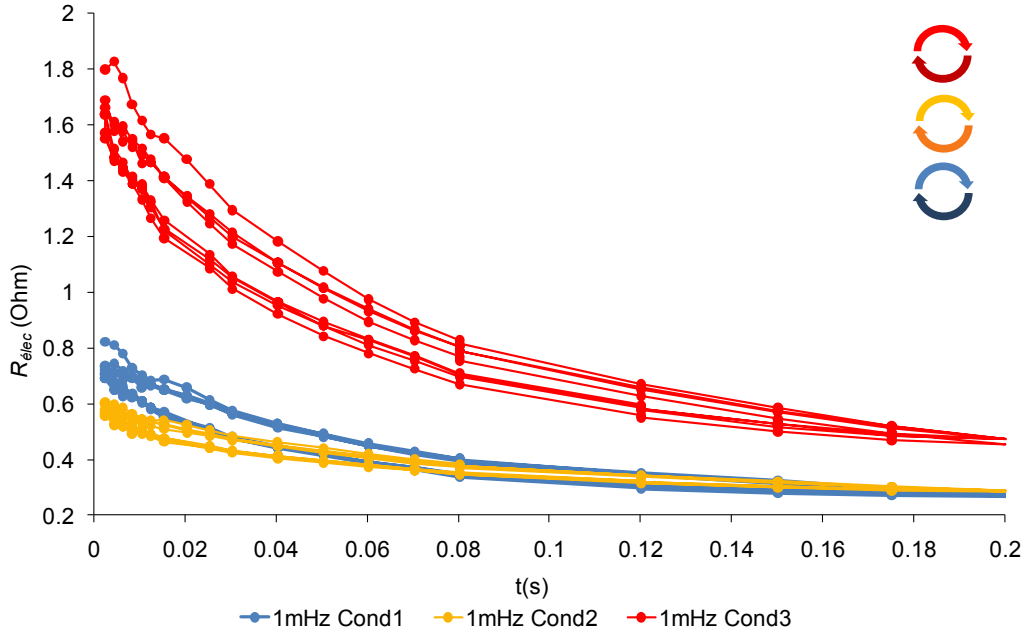



**Figure II-52 : Réponse fort signal de $R_{élec}$ à 1mHz, Cond1, Cond2, Cond3**

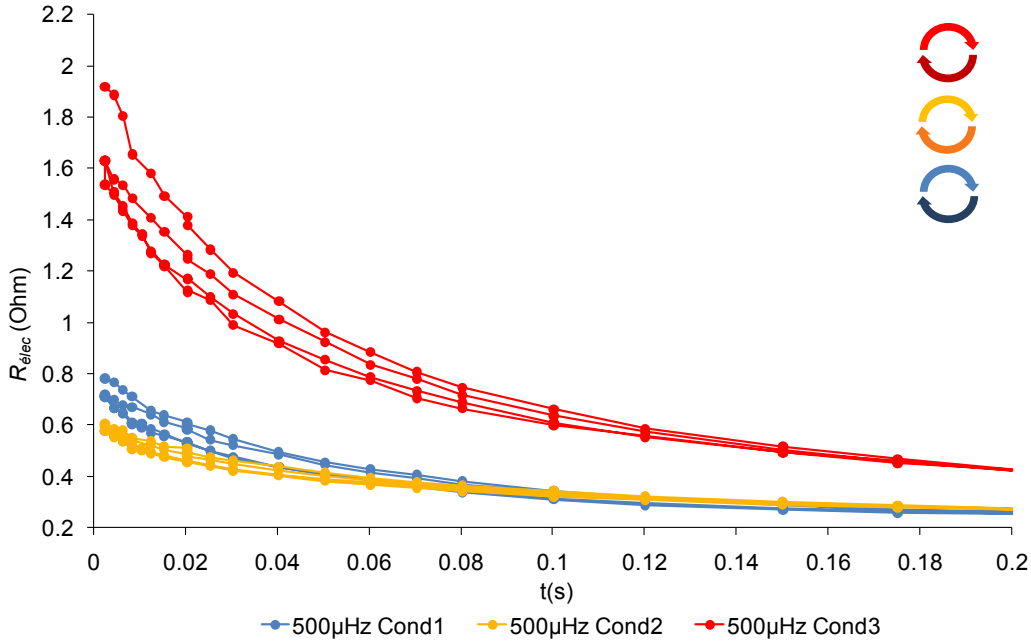



**Figure II-53 : Réponse fort signal de $R_{élec}$ à 500µHz, Cond1, Cond2, Cond3**

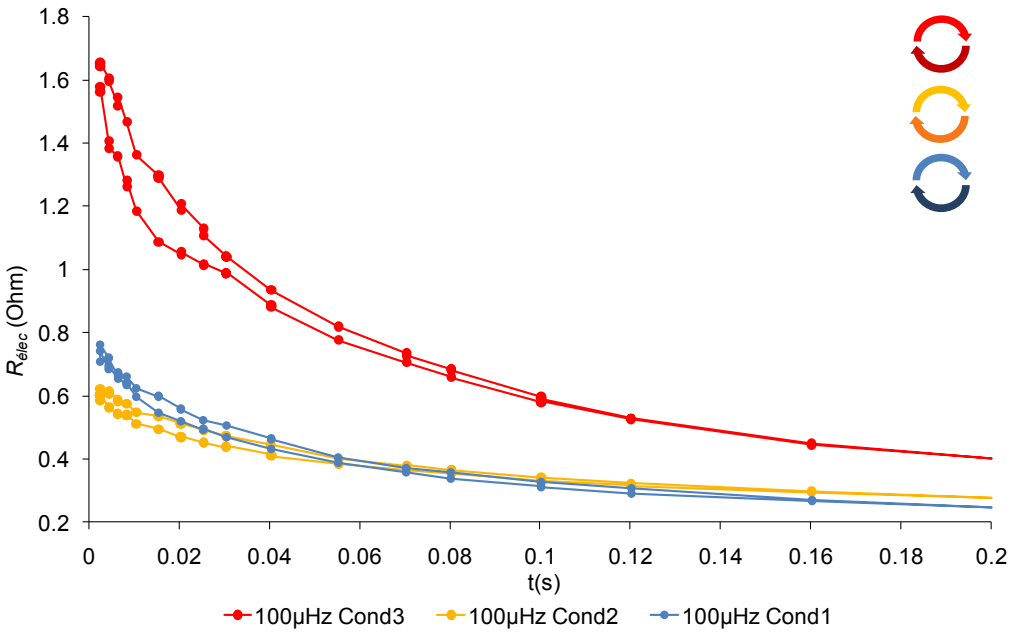



**Figure II-54 : Réponse fort signal de $R_{élec}$ à 100µHz, Cond1, Cond2, Cond3**

Pour 100µHz, 500µHz, et 1mHz, le constat est le même que celui qui avait été fait au II.2.1 : la $R_{élec}$ aux Cond2 est inférieure à celle des Cond1, alors que la Cond2 est globalement plus sèche. Nous avions attribué cela à la plus grande température de pile de la Cond2, augmentant la conductivité du Nafion. La Cond3 est, quant à elle, globalement largement plus sèche que les autres, cela se voyant sur $R_{élec}$ quelle que soit la fréquence de sollicitation (dans les Figure II-52, Figure II-53 et Figure II-54, ainsi que dans le Tableau II- 5 pour les plus hautes fréquences). Cela est corrélé avec le creusement, avec la diminution de la fréquence, des courbes BDS réalisées aux Cond3, plus brutal qu'aux autres conditions.

# II.4. CONCLUSION

Nous avons ici investigué le comportement électrique de la µPEMFC, et avons pu relier, en croisant les données, ce comportement très spécifique à son état hydrique. L'interpénétration analytique des régimes et des conditions opératoires étudiés s'est avérée indispensable à l'obtention d'éléments solides. Cette enquête nous a permis notamment de faire quelques hypothèses utiles à la modélisation à venir, comme par exemple la très probable présence d'une perte non conventionnelle, associée à un phénomène dont le déroulement devra être mis en difficulté d'autant plus fortement que la sécheresse sera grande, et expliquer les pentes à bas courants des courbes QS. Nous avons aussi pu mettre à jour certains phénomènes originaux et très riches en informations, en particulier celui des sauts de spectres, ou celui dit "d'accrochage". Ces deux derniers nous ont appelé à la prudence, et ont souligné l'aspect délicat de certaines mesures. Ils semblent aussi aptes à intervenir dans le champ des données de caractérisation.

Il nous a malgré tout été donné de constater la très grande complexité du comportement de la µPEMFC, celle-ci étant due à l'eau qu'elle contient. Il est impossible de piloter la µPEMFC à l'intuition. Celle-ci appelle un modèle précis, apte à rendre compte de toutes les interactions entre phénomènes hydriques et performances électriques.

# PREAMBULE A LA CONSTRUCTION DU MODELE

## GUIDE DE LECTURE

Les Chapitres III, IV, et V ont pour objectif de construire le modèle respectivement quasistatique (QS), dynamique petit signal (PS) et dynamique fort signal (FS) de la micropile à combustible à respiration. Chacun de ces chapitres fait état d'un développement justifié et détaillé, et a pour ambition d'ouvrir des pistes de réflexions autour des difficultés rencontrées dans la modélisation de chacun de ces trois régimes de fonctionnement. Cela a l'avantage de laisser peu de zones d'ombres quant aux tenants et aux aboutissants du travail réalisé, mais peut en contrepartie laisser l'impression au lecteur que trois modèles tout à fait distincts ont été développés indépendamment les uns des autres, ce qui n'est en réalité pas le cas.
En effet, un des principaux objectifs de cette modélisation est d'aboutir à un modèle homogène en termes de structure, mais aussi de paramètres utilisés, et ce quelque soit le régime de fonctionnement. Cette uniformité a pour vocation de permettre la comparaison des résultats et des paramètres extraits entre les différents régimes. C'est ce qu'illustre la Figure P-1.

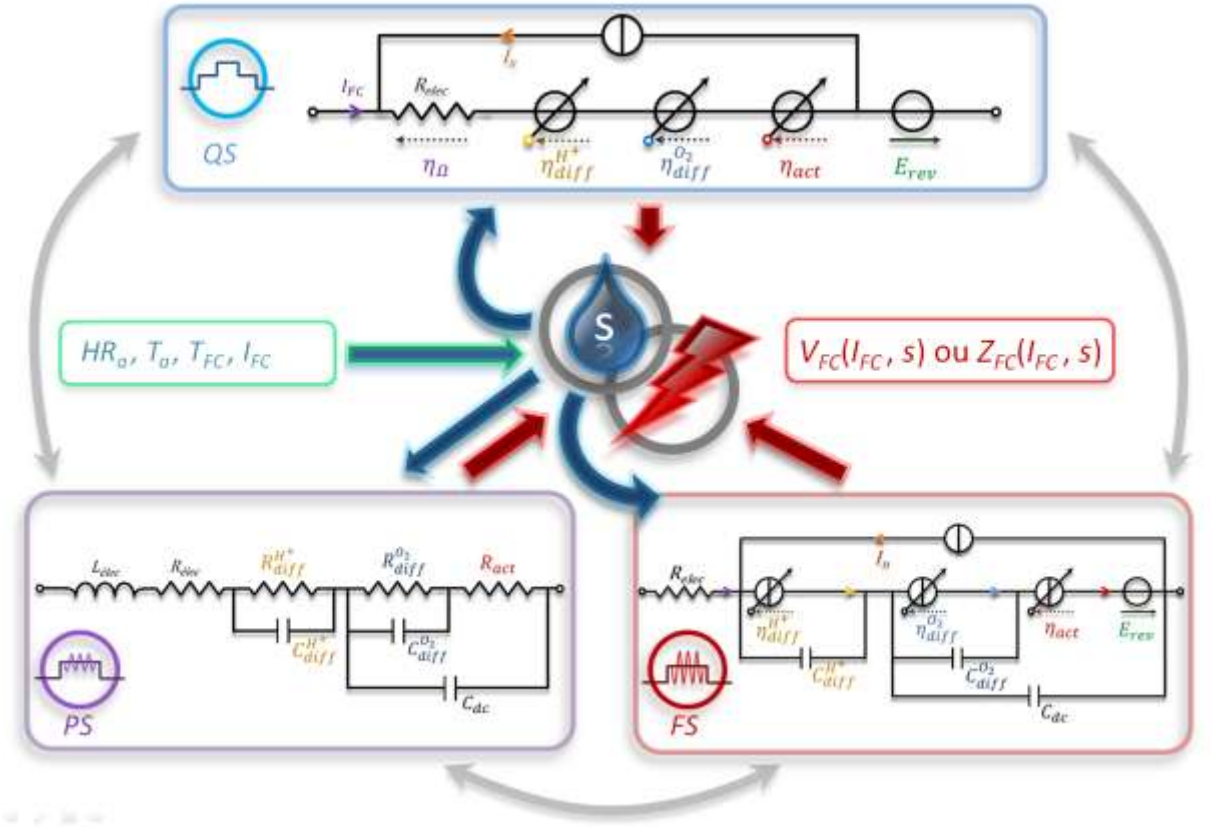



**Figure P-1 Homogénéité de structure du modèle**

La Figure P-1 montre l'homogénéité de la structure du modèle. En régime quasistatique, les pertes (décrites au Chapitre III) peuvent être représentées sous la forme de sources de tension associées en série. En régime dynamique fort signal, ces sources de tension deviennent des sources de courant pilotées par la tension des condensateurs leur étant associés en parallèle, suivant des lois de contrôle issues des équations décrivant les pertes quasistatiques correspondantes (Chapitre V). Les condensateurs équivalents dont il est question permettent de prendre en compte la dynamique des phénomènes physicochimiques, et sont donc absents du régime QS. Enfin, le circuit d'impédance du régime PS est issu par "dérivation" du circuit FS (Chapitre IV et Annexe B), les puissances non entières étant ici, par souci de clarté, posées égales à 1. Dans tous les cas, le but sera de calculer l'hydratation *s* (définie au Chapitre III) de la µPEMFC à partir des conditions opératoires et du courant électrique produit (flèche verte

dans la Figure P-1), d'injecter le résultat dans les lois définissant le modèle (flèches bleues dans la Figure P-1) afin de prendre en compte l'impact de cette hydratation sur le comportement électrique de la µPEMFC, pour enfin calculer la tension de celle-ci (régimes QS et FS, Chapitres III et V) ou son impédance (Régime PS, Chapitre IV) (flèches rouges de la Figure P-1). Le tout résultera en un modèle hydrique/électrique de la micro PAC.
En outre, il est très important de garder à l'esprit que les paramètres utilisés dans la définition des pertes en QS, sont les mêmes que ceux dont procèdent et les lois de pilotage des sources de tension en FS, et les résistances du circuit PS. Les condensateurs équivalent de ces régimes dynamiques sont de plus les mêmes. En résumé, tous les phénomènes sont décrits de la même manière, et ont le même sens physique, quel que soit le régime de fonctionnement, aux spécificités près de chacun d'entre eux (condensateurs pour les régimes dynamiques, puissances non entières pour le régime PS…).

Cette homogénéité nous permettra dans la suite d'extraire et de réinjecter les paramètres d'un régime dans un autre, contraignant ainsi un maximum le modèle et permettant d'en mettre en avant tant les défauts que les qualités.

# CHAPITRE III

## MODELISATION QUASISTATIQUE D'UNE μPEMFC, MODELE HYDRIQUE

# INTRODUCTION

Au Chapitre II a été mise en avant l'influence capitale et complexe de l'hydratation de la µPEMFC sur son comportement électrique. Il s'est notamment avéré que celui-ci pouvait sans équivoque, selon la situation, porter la signature de l'assèchement, phénomène peu modélisé dans la littérature, car rarement observé aussi clairement. Nous avons statué, à l'issue de ces constatations, sur la nécessité d'un modèle capable de connecter les conditions opératoires et la sollicitation électrique imposées au contenu en eau de la µPEMFC, et de répercuter celui-ci sur les pertes électriques occasionnées par son fonctionnement.
L'objectif de ce présent chapitre est de construire un tel modèle, en commençant par le limiter au régime quasistatique. A travers les hypothèses permises par le QS, et à partir des observations faites au Chapitre II, nous poserons les bases d'un bilan hydrique, amenant au calcul du contenu en eau de la cathode de la µPEMFC. Ce dernier sera ensuite injecté dans les pertes électriques associées aux phénomènes physicochimiques intervenant dans le fonctionnement du composant. La démarche résultera en un modèle complet, dont la comparaison du comportement avec la mesure, sous de très différentes conditions opératoires, permettra de mettre à jour ses forces et ses faiblesses.

# III.1. CONSTRUCTION DU MODELE

## III.1.1. Objectifs et grandes lignes

L'objectif est ici de construire un modèle QS physique de la µPEMFC. Le point clé de celui-ci sera la prise en compte de son état d'hydratation, et de l'impact de celui-ci sur le point de fonctionnement électrique. Le fait de se restreindre au régime QS théorique idéal suppose que nous sommes affranchis de la considération des régimes transitoires, et des singularités dynamiques décrites au Chapitre II (sauts de spectres, phénomène d'accrochage, dynamique UBF…). Dans ce cadre, l'évocation d'un point de fonctionnement ($I_{FC}$;$V_{FC}$) supposera implicitement que ce point est idéalement et absolument stabilisé, indépendamment des points qui auraient pu le précéder, c'est-à-dire de l'historique de fonctionnement de la µPEMFC. Le régime QS théorique implique aussi que le fait d'imposer la tension ou le courant n'a aucune importance : le point de fonctionnement QS est atteint et défini, quel que soit le chemin par lequel la grandeur électrique laissée libre sera passée. Néanmoins, dans notre cas, et pour les raisons évoquées au Chapitre II, le modèle développé sera orienté "galvanostatique" (courant imposé) dans sa formulation.

D'un point de vue fonctionnel, nous avons vu au Chapitre II que, à consigne électrique donnée, les conditions opératoires affectaient le contenu en eau, et donc la réponse électrique de la µPEMFC. Les entrées du modèle seront donc un point de consigne en courant $I_{FC}$, et un jeu de conditions opératoires ($T_{FC}$; $T_a$; $HR_a$). Celles-ci définiront un état d'hydratation, et donc le point de réponse en tension $V_{FC}$, qui sera donné en sortie.

Les phénomènes physiques entrant en jeu dans le calcul de la sortie en fonction de l'entrée seront modélisés, et donc décrits dans leur ensemble par un jeu de paramètres. L'objectif ultime du modèle est de pouvoir décrire la réponse QS en tension d'une µPEMFC dans n'importe quelle condition opératoire, et ce avec un seul jeu de paramètres. En d'autres termes, ces paramètres devront être assez "essentiels" pour ne pas avoir à varier avec $I_{FC}$, et avec les conditions opératoires.

Le modèle que nous avons pour objectif de construire sera développé à l'échelle macroscopique. Ainsi, le courant sera considéré comme étant uniforme dans tout le matériau conducteur des électrodes. La température de pile $T_{FC}$ sera elle aussi considérée homogène dans le volume de la µPEMFC, et décrira la température de tout ce qui est interne à ce système (température des gaz à l'intérieur du milieu poreux, température de l'eau liquide…). De même, le contenu en eau cathodique, dont nous parlons plus précisément au III.1.2.1, sera considéré comme moyen, représentatif de l'ensemble du volume de la cathode, sans distinction ou description spatiale explicite. Cette vision macroscopique des choses est à mettre en lien avec les observations que nous sommes capables de faire sur la µPEMFC. Nous ne pouvons observer, à l'issue de mesures telles que celles décrites par le Chapitre II, qu'un courant résultant, une tension résultante, et des conditions atmosphériques globales. Les phénomènes physiques définissant le comportement de la µPEMFC ne nous sont donc accessibles qu'à une échelle d'observation macroscopique, ou effective. Nous essayons donc, pour les décrire via un modèle, de nous cantonner tant que possible à cette échelle de description. Emprunter trop de voies de description microscopique multiplierait inévitablement le nombre d'éléments constitutifs du modèle invérifiables, ou impossibles à orienter, par l'observation expérimentale réelle à disposition au laboratoire. C'est pourquoi l'échelle macroscopique, et sa description effective des choses, déjà délicate, est préférée dans la première approche de modélisation que constitue cette thèse. Si globalement un modèle effectif donne de bons résultats, il pourra être intéressant d'y plonger plus en profondeur, la démultiplication des détails en résultant pouvant se baser sur le résultat global qu'elle devra finalement décrire.

## III.1.2. Bilan hydrique

### III.1.2.1. Identification de l'objet hydrique définissant l'hydratation

Comme dit au-dessus, le cœur du model sera le calcul de "l'état d'hydratation" de la µPEMFC. Reste à définir cet état d'hydratation, et à lui associer une grandeur physique quantifiable.
Quel objet hydrique varie avec la sollicitation électrique (c'est-à-dire le courant, donc le flux d'eau produite) et les conditions atmosphériques (c'est-à-dire le flux évaporé)?

Les études menées par N. Karst, ainsi que les résultats exposés au Chapitre II, pointent premièrement vers une variation du contenu en eau du Nafion composant une partie des électrodes et la membrane, à travers les mesures de $R_{élec}$. Cette grandeur s'est en effet avérée être un bon indicateur de l'état d'hydratation de la µPEMFC, et être sensible aux conditions opératoires ainsi qu'au courant imposé. Cependant, dans notre étude, nous prendrons $R_{élec}$ comme une grandeur mesurée et acquise, qui sera utilisée en tant que telle dans le modèle QS.

Un deuxième objet hydrique majeur désigné par les analyses du Chapitre II est le contenu en eau liquide de la cathode. C'est en effet à la cathode que l'eau est produite, et c'est bien cette électrode qui est en contact avec l'atmosphère, et donc qui est la première à en subir l'influence, quant à l'évaporation de son contenu en eau. Celui-ci était d'ailleurs le premier suspect en cause dans l'explication des sauts de spectres, le désignant comme étant le vecteur principal de l'assèchement de la µPEMFC. La première partie du Chapitre II s'attache de plus à montrer que les pertes électriques associées à la cathode, c'est-à-dire les pertes d'activation liées à oxydation de l'$O_2$, et les pertes associées à sa diffusion, ont de fortes chances d'être très sensibles à son contenu en eau (taille de la molécule d'$O_2$ et accession aux sites actifs).

A contrario, l'hydratation de l'anode est en premier lieu imposée par le flux circulant d'$H_2$ humide, qui est instauré dans toutes les mesures, qui le sera dans l'utilisation finale, et qui reste identique quelles que soient les conditions opératoires.
Même si, par le jeu de l'électro-osmose et de la rétrodiffusion, son contenu en eau pouvait lui aussi dépendre des conditions atmosphériques vues par la cathode, celui-ci aurait par ailleurs beaucoup moins d'impact sur les pertes, en particulier de diffusion de l'$H_2$, qui y sont localisées. Ce n'est donc pas sur le contenu en eau anodique que nous porterons notre étude : nous considérons que même s'il fluctue, il influe en première approximation, peu sur le résultat électrique final.

L'objet hydrique que nous visons est donc bien le contenu en eau de la cathode. Pour définir celui-ci, nous ferons appel à une notion apportée par l'étude des milieux poreux, et de l'influence de leur hydratation : la saturation en eau liquide, notée $s$.

La saturation en eau liquide d'un système poreux est le ratio entre le volume d'eau liquide qui occupe effectivement les pores (le milieu interstitiel), et le volume total qu'offre théoriquement ce système pour stocker de l'eau liquide (volume de la totalité du milieu interstitiel) :

$$s = \frac{V_{liqu}}{V_{tot}} \qquad \textbf{(III-1)}$$

Dans toute la suite, nous désignerons donc par "$s$" la saturation du système poreux représenté par la cathode de la µPEMFC. La saturation en eau cathodique sera donc une valeur moyenne, décrivant la situation globale de l'ensemble de ce milieu poreux, sans localisation précise.
A cet égard, nous considérons en quelque sorte directement l'intégralité de la cathode comme un volume élémentaire représentatif (VER) moyenné, c'est-à-dire que nous la considérons comme homogène du point de vue de sa saturation. La notion de VER est empruntée à la théorie des milieux effectifs, dont l'objet est notamment d'étendre des lois locales à un comportement macroscopique, ou effectif. Le VER en lui-même permet dans ce cadre d'approcher un matériau hétérogène complexe par un matériau homogène simplifié, en le décrivant par un volume assez petit pour rendre compte de ses propriétés microscopiques, indispensables à sa description, mais assez grand pour être représentatif du matériau dans son ensemble. Il est particulièrement utilisé dans l'étude des transferts de masse et de chaleur en milieu poreux. Sa définition peut être complexe et sujette à discussion. Ici, nous supposons donc directement son existence, et l'étendons même à l'ensemble du système représenté par la cathode.
Cela correspond à l'échelle macroscopique à laquelle nous nous plaçons, et paraît adapté à la très petite taille réelle de ce volume cathodique : le comportement effectif aura des chances d'être proche du comportement "local" (cette approche serait bien plus difficilement soutenable dans une PEMFC dont la cathode ferait état d'une forte épaisseur et d'une grande surface, les hétérogénéités du contenu en eau pouvant alors être très grandes, et avoir une très forte influence sur le résultat).
Dans cette optique macroscopique, nous ne nous intéresserons donc pas au déplacement de l'eau liquide au sein du milieu poreux. Cela explique pourquoi dans la suite, la loi d'écoulement capillaire de Darcy n'est pas utilisée.

Enfin, selon la sollicitation électrique $I_{FC}$, et les conditions opératoires imposées, $s$ variera, impactera les pertes électriques, et donc $V_{FC}$. Nous raisonnerons en ce sens de manière séquentielle. Les conditions et la consigne impactent le contenu en eau, qui impacte la

réponse électrique.

### III.1.2.2. Formulation du bilan hydrique à la cathode

Nous voulons donc savoir en premier lieu comment varie la quantité d'eau dans le milieu poreux de la cathode. Imaginons que la µPEMFC soit en fonctionnement, sous un $I_{FC}$ donné et sous des conditions opératoires fixées.
Entre un instant " $t$ " et un instant quasi consécutif " $t + dt$ ", le nombre de moles d'eau liquide contenu par le système cathodique passera de $n^l_{H_2O}(t)$ à $n^l_{H_2O}(t + dt)$ sous l'influence d'un flux molaire global d'eau liquide entrante, noté $J^+(t)$, et d'un flux molaire global d'eau liquide sortante noté $J^-(t)$, pendant un temps $dt$.
Ceci peut se traduire mathématiquement par l'équation (III-2) :

$$n^l_{H_2O}(t + dt) = n^l_{H_2O}(t) + J^+(t).dt - J^-(t).dt \quad \textbf{(III-2)}$$

Ceci étant dit, comme cela a été évoqué au début du Chapitre II, l'eau liquide pourra être apportée à la cathode :
-Par $J^{prod}_{H_2O}$ , le flux produit par la réduction de l'$O_2$ à la cathode.
-Par $J^{EO}_{H_2O}$, le flux électro-osmotique induit par la circulation des protons de l'anode vers la cathode.

L'eau liquide pourra être évacuée de la cathode :
-Par $J^{Ev}_{H_2O}$, le flux évaporé vers l'atmosphère.
-Par $J^{Rd}_{H_2O}$, le flux rétrodiffusé de la cathode vers l'anode en réponse à un assèchement de cette dernière.
Cependant, nous avons vu que l'anode était approvisionnée en eau, et régulée hydriquement, par la circulation du flux d'$H_2$ humide. Les multiples études menées par N. Karst nous laissent supposer qu'en ces conditions, l'anode ne souffre pas d'assèchement. Il y a donc de fortes chances pour que, dans la majorité des cas de figure, même en la présence d'un flux électro osmotique conséquent, la rétrodiffusion soit faible, l'assèchement de l'anode étant compensé par l'humidité de l'$H_2$ y affluant. Nous négligerons donc ce flux rétrodiffusé.
Ainsi, il vient :

$$J^+(t) = J^{prod}_{H_2O} + J^{EO}_{H_2O} \quad \textbf{(III-3)}$$

$$J^-(t) = J^{Ev}_{H_2O} \quad \textbf{(III-4)}$$

Avant de continuer, nous allons d'ores et déjà exprimer simplement $J^{EO}_{H_2O}$. Celui-ci est en effet corrélé au flux molaire de protons circulant de l'anode vers la cathode, qui est le double du flux molaire d'eau produite. Chaque proton pourra néanmoins éventuellement entraîner un cortège plus ou moins volumineux de molécules d'eau. La modélisation des phénomènes de transport dans la membrane, très complexes, n'étant pas notre objectif, nous allons simplifier la corrélation entre $J^{prod}_{H_2O}$ et $J^{EO}_{H_2O}$ , en la modélisant par un coefficient adimensionnel de transport électro osmotique net et constant : $\xi$. Nous aurons alors :

$$J^{EO}_{H_2O} = 2\xi J^{prod}_{H_2O} \quad \textbf{(III-5)}$$

Cette simplification est très largement répandue dans la littérature, lorsqu'il s'agit de

modélisation hydrique focalisée sur la cathode. On peut la retrouver par exemple dans [Wan01]. Pour avoir un ordre d'idée, $\xi$ prend en général des valeurs comprises entre 0.3 et 0.5. A la suite de cette simplification, nous obtenons donc :

$$J^{+}(t) = (1 + 2\xi)J_{H_2O}^{prod} \quad \textbf{(III-6)}$$

Le bilan présenté à l'Eq. (III-3) devient alors :

$$n_{H_2O}^{l}(t + dt) = n_{H_2O}^{l}(t) + (1 + 2\xi)J_{H_2O}^{prod}\, dt - J_{H_2O}^{Ev} dt \quad \textbf{(III-7)}$$

Soit :

$$\frac{dn_{H_2O}^{l}(t)}{dt} = (1 + 2\xi)J_{H_2O}^{prod} - J_{H_2O}^{Ev} \quad \textbf{(III-8)}$$

Or, nous travaillons en régime quasistatique : dans ce cadre, la quantité d'eau présente dans la cathode est stabilisée et ne varie pas. Nous avons donc:

$$\frac{dn_{H_2O}^{l}(t)}{dt} = 0 \Rightarrow J_{H_2O}^{Ev} = (1 + 2\xi)J_{H_2O}^{prod} \quad \textbf{(III-9)}$$

L'hypothèse du régime quasistatique atteint nous donne de plus accès à la connaissance de $J_{H_2O}^{prod}$ . En vertu de la loi de Faraday, exprimée pour un flux molaire (mol.s$^{-1}$):

$$J_{H_2O}^{prod} = \frac{I_{FC}}{2\mathcal{F}} \quad \textbf{(III-10)}$$

Nous verrons de plus au III.1.3.1.1 que la prise en compte des phénomènes de crossover, et de l'existence de réactions parasites, sera faite sous la forme d'un courant interne $I_n$, exprimé en ampère. Nous reviendrons sur sa construction lors de la description du modèle électrique, mais tiendrons dorénavant compte de son existence. Tel qu'il sera défini, l'existence du courant interne imposera d'écrire:

$$J_{H_2O}^{prod} = \frac{I_{FC} + I_n}{2\mathcal{F}} \quad \textbf{(III-11)}$$

Nous obtenons donc, finalement :

$$J_{H_2O}^{Ev} = (1 + 2\xi)\frac{I_{FC} + I_n}{2\mathcal{F}} \quad \textbf{(III-12)}$$

A partir de ce point, il doit être gardé à l'esprit que c'est bien $s$, associé à $I_{FC}$ et aux conditions atmosphériques, qui est recherché dans ce bilan hydrique. Ce sont les théories associées aux transferts de matière en milieux poreux qui vont nous permettre d'aboutir. En effet, comme nous allons le voir dans la suite, $J_{H_2O}^{Ev}$ dépend de $s$. Nous allons donc exprimer cette dépendance explicitement, pour ensuite retourner l'Eq. (III-12), et obtenir une expression littérale quasistatique de $s$. Il nous faut pour cela nous intéresser de près à la modélisation de l'évaporation en milieu poreux.

## III.1.2.3. Modélisation de l'évaporation en milieu poreux

### III.1.2.3.1. **Analyse du phénomène d'évaporation hors milieu poreux**

Pour comprendre les mécanismes mis en jeu dans le phénomène d'évaporation, oublions un

instant le fait que nous sommes dans un milieu poreux, et imaginons simplement un verre d'eau partiellement rempli : il représentera notre cathode au repos. La distance séparant le haut du verre et la surface de l'eau liquide est notée $\delta$, la surface de la section interne du verre, et donc celle du plan d'eau, est notée $S$. Pour nous placer dans les conditions de notre modèle, nous supposerons que la température de tout ce qui est dans l'enceinte du verre (eau liquide, et air) est imposée à $T_{FC}$, l'énergie nécessaire au maintien de cette température étant fournie par une source indépendante et sans limites. L'atmosphère de la pièce, statique (pas de vent), fait quant à elle état, à une distance suffisante du verre, d'une concentration en vapeur d'eau $C^{\infty}_{H_2O,a}$ fixe, définie par sa température $T_a$ et son humidité relative $HR_a$ : selon l'Eq.(I-5), du Chapitre I :

$$C^{\infty}_{H_2O,a} = HR_a \frac{P^{sat}_{H_2O}(T_a)}{RT_a} \qquad \textbf{(III-13)}$$

Notons de même $C^{surf}_{H_2O}$ la concentration de vapeur d'eau au niveau du plan défini par le bord supérieur du verre. $C^{surf}_{H_2O}$ sera très dépendante de $C^{\infty}_{H_2O,a}$, comme nous le verrons par la suite. Afin de ne pas perdre de vue cette information, nous pouvons noter :

$$C^{surf}_{H_2O} = C^{surf}_{H_2O}\,(T_a, HR_a) \qquad \textbf{(III-14)}$$

La Figure III-1 illustre le système ainsi décrit:

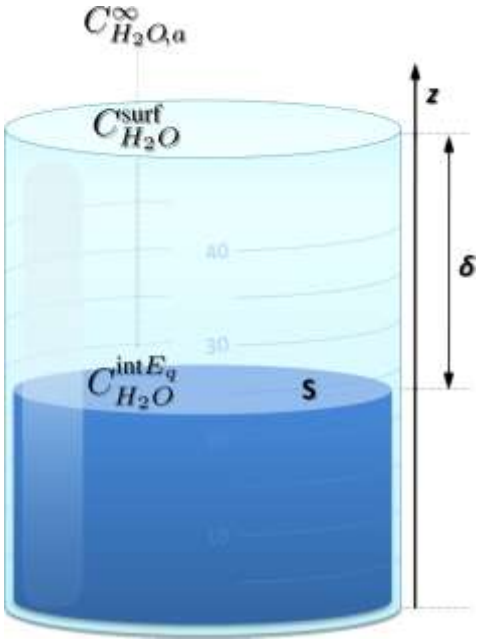



**Figure III-1: Illustration du système**

Essayons maintenant de décrire le phénomène d'évaporation que pourrait subir l'eau du verre.

Dans ce système, l'interface eau liquide/eau vapeur aura naturellement tendance à vouloir atteindre et maintenir l'équilibre. Or, celui-ci sera effectif lorsque la pression partielle interfaciale de l'eau vapeur $P^{int}_{H_2O}$, située au niveau de l'interface avec l'eau liquide, sera égale à la pression de vapeur saturante, définie par la température de la vapeur, qui sera, par hypothèse, égale à $T_{FC}$. Comme évoqué au Chapitre II, la forme intégrée de la relation de

Clausius Clapeyron, exprimée pour la transformation liquide⇆gaz, donne une bonne idée de la valeur de cette pression de vapeur saturante :

$$P_{H_2O}^{sat}(T_{FC}) = P_{ref} \cdot e^{\left(\frac{L_v}{R}\left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T_{FC}}\right)\right)} \quad \textbf{(III-15)}$$

Où $T_{ref}$ (373 K) et $P_{ref}$ (1 bar) sont des températures et des pressions de référence allant de paire pour le gaz étudié (ici la vapeur d'eau) et données par des abaques, et où $L_v$ est la chaleur latente de vaporisation de l'eau ($2.26.10^6$ J.kg$^{-1}$).
A cette pression de vapeur saturante, associons une concentration de vapeur saturante, en vertu de la loi des gaz parfaits :

$$C_{H_2O}^{sat}(T_{FC}) = \frac{P_{H_2O}^{sat}(T_{FC})}{RT_{FC}} \quad \textbf{(III-16)}$$

De la même manière, à la pression de vapeur interfaciale, associons la concentration de vapeur interfaciale :

$$C_{H_2O}^{int} = \frac{P_{H_2O}^{int}}{RT_{FC}} \quad \textbf{(III-17)}$$

L'équilibre sera donc effectif si :

$$C_{H_2O}^{int} = C_{H_2O}^{int\ Eq} = C_{H_2O}^{sat}(T_{FC}) \quad \textbf{(III-18)}$$

Si $C_{H_2O}^{int}$ passe en dessous de $C_{H_2O}^{sat}(T_{FC})$, alors il y a évaporation de l'eau liquide : la vapeur d'eau ainsi générée à l'interface a pour but de faire remonter la concentration de vapeur d'eau interfaciale $C_{H_2O}^{int}$ au niveau de $C_{H_2O}^{sat}(T_{FC})$, et donc de revenir à l'équilibre. Pour que cette évaporation se produise, la chaleur latente $L_v$ est prélevée par la vapeur à l'eau liquide, ce qui devrait avoir pour conséquence de refroidir cette dernière. Dans notre cas, la source de chaleur infinie maintenant la température compense cette perte d'énergie, et l'eau liquide ne refroidit pas.
L'évaporation se produit donc dans le cadre d'un déplacement perpétuel vers l'équilibre de l'interface liquide/vapeur, dans le but de maintenir l'égalité de l'Eq.(III-18) vraie. Celle-ci sera donc par nature toujours vérifiée tant qu'il y aura de l'eau liquide dans le verre.

Or, lorsqu'on laisse un verre d'eau dans une pièce, dans laquelle les conditions atmosphériques sont "normales" (non tropicales), son contenu finit toujours par s'évaporer entièrement. Est en cause dans ce phénomène le fait que, dans des conditions "normales", on a:

$$C_{H_2O}^{int} = C_{H_2O}^{sat}(T_{FC}) < C_{H_2O}^{surf}(T_a, HR_a) \quad \textbf{(III-19)}$$

Comme nous le verrons, cette inégalité sera d'autant plus vraie dans le cas de la cathode de la µPEMFC, entre autres parce qu'elle sera toujours plus chaude que l'atmosphère, ou au moins à la même température. Remettons ce point de discussion à plus tard, et partons donc pour le moment du principe que (III-19) reste vraie.
Dans ce cadre, la nature va avoir tendance à vouloir réduire l'écart entre $C_{H_2O}^{int}$ et $C_{H_2O}^{surf}(T_a, HR_a)$. A cet effet, la vapeur d'eau va diffuser de la surface de l'eau liquide vers la surface définie par le bord supérieur du verre, afin d'équilibrer les concentrations. Ce faisant, elle va donc avoir tendance à abaisser $C_{H_2O}^{int}$, et la diriger vers une valeur inférieure à $C_{H_2O}^{sat}(T_{FC})$, déséquilibrant l'interface liquide/vapeur, et donc, en vertu de ce qui a été écrit plus haut, causer une évaporation.

L'évaporation est donc provoquée par le déséquilibre perpétuellement engendré par la diffusion de la vapeur d'eau entre la surface de l'eau liquide, et l'atmosphère extérieure au système.
Le flux d'eau évaporée recherché est donc défini par ce phénomène de diffusion. Nous considérerons qu'il se déroule très majoritairement selon un seul axe (dans le cas du verre, dans l'axe vertical, noté *z*, Cf. Figure III-1).
Etablissons-en une expression littérale en le décrivant par la deuxième loi de Fick, elle-même exprimée dans le formalisme donné par la première loi de Fick. Celle-ci, issue de la conservation des espèces, dit que :

$$\frac{\partial C_{H_2O}}{\partial t} = D_{H_2O}^{eff} \frac{\partial^2 C_{H_2O}}{\partial z^2} \qquad \textbf{(III-20)}$$

Dans cette expression, $D_{H_2O}^{eff}$ est le coefficient effectif de diffusion (m².s$^{-1}$) de la vapeur d'eau dans l'air. Il dépend de la température, et du milieu diffusif (dans le cas de la cathode, il sera affecté par la porosité du milieu, et par sa saturation en eau liquide), c'est pourquoi il est qualifié "d'effectif".
En régime stationnaire, $C_{H_2O}$ est indépendant du temps, d'où :

$$0 = D_{H_2O}^{eff} \frac{\partial^2 C_{H_2O}}{\partial z^2} \qquad \textbf{(III-21)}$$

Soit, par définition :

$$j_{H_2O}^{Ev} = D_{H_2O}^{eff} \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial z} \qquad \textbf{(III-22)}$$

Avec $j_{H_2O}^{Ev}$ le flux molaire *surfacique* évaporé. Si nous considérons ce dernier indépendant de *z*, entre la surface de l'eau liquide et le haut du verre, séparés de la distance $\delta$, alors l'Eq. (III-22) peut s'intégrer entre ces deux bornes:

$$j_{H_2O}^{Ev} = D_{H_2O}^{eff} \frac{\Delta C_{H_2O}}{\delta} \qquad \textbf{(III-23)}$$

Où, en vertu de (III-19) :

$$\Delta C_{H_2O} = C_{H_2O}^{int} - C_{H_2O}^{surf} = C_{H_2O}^{sat} - C_{H_2O}^{surf} \qquad \textbf{(III-24)}$$

La vapeur va de plus diffuser à travers une surface donnée, dans le cas du verre d'eau, *S*. Si nous considérons que la diffusion se déroule de manière homogène selon les axes *x* et *y*, alors nous pouvons intégrer la relation (III-23) pour obtenir $J_{H_2O}^{Ev}$, le flux molaire évaporé :

$$J_{H_2O}^{Ev} = \frac{D_{H_2O}^{eff}.S}{\delta} \Delta C_{H_2O} \qquad \textbf{(III-25)}$$

Nous pouvons voir dans cette relation, par analogie avec le domaine électrique, que le terme $\delta/\left(D_{H_2O}^{eff}.S\right)$ décrit en quelque sorte la résistance effective $Z_{Ev}^{eff}$ opposée par le milieu diffusif, via ses dimensions et ses propriétés physiques, au flux évaporé. Nous pourrions alors en ce sens reformuler cette relation :

$$\Delta C_{H_2O} = Z_{Ev}^{eff} J_{H_2O}^{Ev} \qquad \textbf{(III-26)}$$

Avec

$$Z_{Ev}^{eff} = \frac{\delta}{D_{H_2O}^{eff}.S} \qquad \textbf{(III-27)}$$

Nous disposons quoiqu'il en soit ici d'une relation décrivant le flux évaporé, mais avons admis jusqu'ici qu'il dépendait implicitement de $T_a$ et $HR_a$, par le biais de $C_{H_2O}^{surf}$. Essayons maintenant de clarifier cette dépendance.
Dans ce problème, $C_{H_2O}^{surf}$ sera corrélé à $C_{H_2O,a}^{\infty}$, par un phénomène de convection thermique naturelle, provoqué par la différence thermique entre $T_a$ et $T_{FC}$, toutes deux fixées et supposées immuables. Celui-ci entraînera un brassage de la matière, et donc une modification de $C_{H_2O}^{surf}$.
Cette convection naturelle sera couplée à un phénomène de diffusion tel que celui décrit ci-dessus, induit par la différence entre $C_{H_2O}^{surf}$ et $C_{H_2O,a}^{\infty}$. Nous sommes donc face à un phénomène de diffusion convection complexe, dont la résolution devrait passer par l'utilisation des équations de Navier-Stokes. Or, leur résolution analytique est très complexe (elle fait d'ailleurs partie des 7 problèmes du millénaire), même dans des cas particuliers, surtout si dans ceux-ci, la convection n'est pas négligeable. Elles sont donc généralement résolues localement et numériquement. Il est alors nécessaire, pour l'étude du problème global, de recourir à une modélisation par éléments finis, ce qui ne correspond pas à la philosophie de l'étape de modélisation dans laquelle nous nous trouvons, et est loin d'être trivial.
Nous avons donc choisi de simplifier le problème, en conservant le formalisme offert par la résolution stationnaire du problème diffusif, donné par l'Eq.(III-26). Nous approcherons le phénomène de diffusion/convection par une impédance effective de diffusion/convection $Z_{d\|c}^{eff}$, tenant compte de la résistance rencontrée par le flux molaire circulant entre le bord supérieur du verre, et l'atmosphère " éloignée", sur une distance et à travers une surface données mais implicites. De plus, nous considérerons que ce flux reste constant, égal à $J_{H_2O}^{Ev}$, soit la valeur qu'il a, par continuité, au niveau du bord supérieur du verre (Cf. passage de (III-22) à (III-23)). Nous aurons alors :

$$C_{H_2O}^{surf} - C_{H_2O,a}^{\infty} = Z_{d\|c}^{eff} J_{H_2O}^{Ev} \qquad \textbf{(III-28)}$$

Soit :

$$C_{H_2O}^{surf} = C_{H_2O,a}^{\infty} + Z_{d\|c}^{eff} J_{H_2O}^{Ev} \qquad \textbf{(III-29)}$$

Grâce aux Eq. (III-25), (III-26), et (III-29), nous disposons d'une expression, dans le cas du verre d'eau, du flux d'eau évaporée, qui dépend bien des conditions atmosphériques. Nous allons maintenant adapter ce problème au cas de la µPEMFC, notamment avec la prise en compte de la nature poreuse du milieu constitué par la cathode.

#### III.1.2.3.2. **Diffusion en milieu poreux**

Nous considérons maintenant l'évaporation dans le système représenté par la cathode de la µPEMFC, à l'air libre. Ici, l'eau qui dans le verre était amassée en un volume compact en contact avec un volume d'air libre, est répartie dans un réseau poreux. Cela va complexifier le problème. Cependant, l'évaporation y trouvera sa motivation dans les mêmes raisons qui causaient celle de l'eau du verre : le gradient entre la concentration équilibrée à la surface de l'eau liquide ($C_{H_2O}^{int\ Eq}$), et la concentration de vapeur à la surface de la cathode ($C_{H_2O}^{surf}$). Le flux évaporé recherché sera donc toujours accessible via une description de la diffusion engendrée par ce gradient de concentrations.

La première différence induite par la nature poreuse du milieu devrait porter sur $C_{H_2O}^{int\ Eq}$, par

l'intermédiaire de $P_{H_2O}^{int\ Eq}$.
En effet, dans un milieu poreux, les effets de bords représentés par le contact entre la surface d'eau liquide et la phase solide du milieu ne sont théoriquement plus négligeables, tant ces contacts sont nombreux et confinés. A ces points interfaciaux omniprésents, la surface de l'eau est contrainte par une tension superficielle. Celle-ci explique l'apparition d'une courbure (d'un ménisque) à la surface de l'eau au niveau de son contact avec la paroi d'un verre. Elle est aussi, au sein notamment d'un milieu poreux, responsable des phénomènes de capillarité. En tous les cas, elle altère la structuration géométrique des agrégats d'eau liquide.
Dans ce cadre, la loi de Kelvin prévoit que la pression de vapeur d'équilibre $P_{H_2O}^{int\ Eq}$, au niveau d'une interface liquide/vapeur courbe, est altérée par le rayon de cette courbure, et n'est donc plus égale à $P_{H_2O}^{sat}$. Dans nos conditions de température, la loi de Kelvin s'écrit, dans sa version intégrée d'origine :

$$P_{H_2O}^{int\ Eq}(T_{FC}) = P_{H_2O}^{sat}(T_{FC}).\, e^{\frac{2\gamma V_m}{rRT_{FC}}} \qquad \textbf{(III-30)}$$

Où $\gamma$ est la tension superficielle (N.m$^{-1}$), $r$ est le rayon de courbure de l'interface, et $V_m$ est le volume molaire du liquide.
Cette relation peut être réécrite en fonction de la pression capillaire $P_c$, qui est la différence entre la pression de la phase non mouillante (le gaz) et celle de la phase mouillante (le liquide), et est, comme son nom l'indique, une grandeur fondamentale de la description des phénomènes de capillarité. En effet, la relation de Young-Laplace dit que cette pression capillaire est telle que:

$$P_c = \frac{2\gamma\cos(\theta)}{r} \qquad \textbf{(III-31)}$$

Où $\theta$ est l'angle de mouillage, capable de définir le caractère hydrophobe ($\theta$ >90°) ou hydrophile ($\theta$ <90°) d'un milieu.

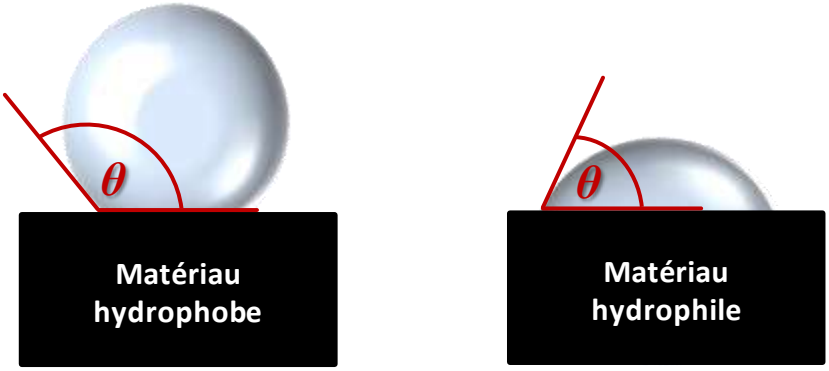



**Figure III-2: Illustration de l'angle de mouillabilité**

N. Karst a effectué des mesures d'angle de mouillabilité sur des gouttes déposées à même la couche active de la cathode d'une µPEMFC, et a obtenu en moyenne un angle de 135°, confirmant la forte hydrophobicité du milieu poreux cathodique.
Quoiqu'il en soit, de (III-30) et de (III-31) nous pouvons déduire que :

$$P_{H_2O}^{int\ Eq}(T_{FC}) = P_{H_2O}^{sat}(T_{FC}).\, e^{\frac{P_c V_m}{\cos(\theta) RT_{FC}}} \qquad \textbf{(III-32)}$$

Or, de nombreuses études se sont attelées à étudier les phénomènes de capillarité dans le cas particulier des milieux poreux. Notamment, les travaux de M.C. Leverett, à l'origine menés à

destination de l'industrie pétrolière, ont permis d'exprimer $P_c$ en fonction de la saturation en eau $s$, à travers la fonction J de Leverett, telle que :

$$J(s) = \frac{P_c(s)}{\gamma \cos(\theta)} \sqrt{\frac{\kappa}{\varepsilon}} \qquad \textbf{(III-33)}$$

Où $\kappa$ est la perméabilité du milieu, et $\varepsilon$, sa porosité. La fonction J a fait l'objet, dans la littérature, de nombreuses approximations empiriques.

Dans tous les cas, $P_c$ dépend fortement de $s$, ce qui signifie que $P_{H_2O}^{int\ Eq}(T_{FC})$ dépend aussi de $s$. Cela risque de complexifier notablement l'étude que nous menons, aussi devons-nous nous demander si cette dépendance peut être négligée dans le cas des PEMFC et, en particulier, dans celui de la µPEMFC. En parcourant la littérature, nous pouvons nous faire une idée des valeurs que peut prendre $P_c$ en fonction de $s$. Par exemple,

[Gos08] rapporte, à l'issue d'une mesure réalisée sur une GDL assez hydrophobe, prise *ex situ*, d'une $P_c(s)$ bijective comprise entre -30000 Pa et 15000 Pa, pour $s$ compris strictement entre 1 et 0. C'est, dans la littérature dédiée, l'ordre de grandeur le plus élevé que nous ayons trouvé concernant la plage de variation possible pour la pression capillaire dans des milieux comparables. Pour exemple, Cécile Gondrand, dans sa modélisation d'une couche active de µPEMFC hydrophobe, réalisée à l'aide de l'approximation polynomiale de Udell de la fonction J (très utilisée dans la modélisation hydriques des PEMFC, malgré le fait qu'elle soit à l'origine développée pour l'étude de la capillarité dans du sable non consolidé), prévoit une pression capillaire comprise entre -30000 Pa et 0 Pa, pour une cathode très hydrophobe [Gon06]. Dans [Fai07], les mesures réalisées sur différents types de GDL résultent au pire des cas d'une variation d'une $P_c$ comprise entre -20000 Pa et 20000 Pa. Quant à Joshua David Sole, il fait état dans sa thèse [Sol08], à l'issue des mesures sur GDL dont elle fait l'objet, d'une $P_c(s)$ (prise positive) comprise entre 0 et 8000 Pa pour $s$ compris entre 0 et 1.

Les pires des cas, mathématiquement, correspondent donc environ aux bornes -30000 Pa et 20000 Pa. En prenant l'angle de goutte mesuré par N.Karst, et une température de 30°C, une application numérique sur le terme exponentiel de (III-32) lui donne des valeurs comprises entre 0.817 et 1.35. Ajoutons à cela le fait que nous n'atteindrons jamais, en fonctionnement, une saturation nulle, ou égale à 1. Les mesures évoquées ci-dessus sont faites en imposant $P_c$, et s'efforce de balayer les cas extrêmes que pourrait rencontrer le matériau poreux, ceux-ci ayant peu de chance de se produire *in situ*. Nous partirons donc par la suite du principe que cela ne justifie pas la prise en compte de la loi de Kelvin, et considérerons que :

$$P_{H_2O}^{int\ Eq}(T_{FC}) = P_{H_2O}^{sat}(T_{FC}) \qquad \textbf{(III-34)}$$

Notons que cette hypothèse ne revient pas directement, à elle seule, à négliger la nature poreuse du milieu, et les effets de capillarité qu'elle induit. En effet, la détermination de $P_c(s)$ a en réalité pour objectif principal de préciser la caractérisation de l'écoulement des différentes phases au sein du milieu poreux, en utilisant notamment la loi de Darcy et ses dérivés. Notamment, la phase liquide s'écoulera des régions où sa pression capillaire est la plus négative, vers celle où elle est la moins négative, entraînant naturellement un écoulement de la phase gazeuse dans le sens inverse : c'est le phénomène de percolation. Seulement, par l'adoption de notre approche macroscopique, nous avons simplement fait le choix d'un $s$, et de propriétés physicochimiques, virtuellement spatialement uniformes, ce qui nous affranchit de ces considérations.

Le confinement du volume dans lequel la diffusion doit se faire a un autre impact sur elle.

Celui-ci amène les molécules de gaz à subir de très nombreuses collisions avec les parois des pores, et donc, par "ricochets", à se déplacer. C'est ce que l'on appelle le régime de diffusion (ou d'auto diffusion) de Knudsen. Dans une zone très resserrée (pores nanométriques), où le gaz voit beaucoup d'anfractuosités ([Mal03], [Rus05]), elle n'est pas censée être négligeable, et doit influer le transfert des gaz. Cependant, nous considérerons que macroscopiquement, les travaux menés au III.1.2.3.3 sur la diffusion Fickienne prennent déjà en compte l'aspect torturé du milieu poreux. A cela s'ajoute le fait que les diffusivités effectives seront des paramètres extraits du modèle. Elles pourront donc implicitement contenir l'éventuelle contribution d'un coefficient de Knudsen effectif. C'est en général ce qui est fait dans la littérature dédiée à la modélisation des PEMFC (voir par exemple [Wan08a]), quand cette notion est évoquée, ce qui est, au passage, très rare.
Nous ne détaillerons donc pas la diffusion de Knudsen en tant que telle.

Le fait que nous étudiions la diffusion "collective" de la vapeur au sein de la cathode d'une µPEMFC, de l'intérieur de celle-ci vers l'extérieur, amène la question de l'influence du flux d'oxygène sur cette dernière. En effet, l'$O_2$ va diffuser en sens inverse, afin d'alimenter la réaction d'oxydoréduction. Ces deux flux opposés, ayant chacun une vélocité propre, en se croisant, vont s'altérer l'un l'autre, en vertu du phénomène dit d'advection. L'advection est présente dans n'importe quelle situation de transport dans un mélange de gaz, et rend compte du fait qu'un composé A peut entraîner dans son sillage un composé B, plus ou moins efficacement selon la vitesse à laquelle il se déplace. Dans le cas de l'étude du flux d'eau évaporé dans la µPEMFC, on peut se questionner sur l'importance de son impact, dans la mesure où la réaction électrochimique peut demander un flux d'$O_2$ important.
Généralement, le phénomène d'advection est pris en compte dans une résolution des problèmes de diffusion multi composants, via l'utilisation de la relation de Stephan-Maxwell, ou de la loi généralisée de Fick. Nous ne détaillerons pas ces méthodes dans ce manuscrit. Cependant, Cécile Gondrand a montré dans sa thèse [Gon06] que dans le cas de la µPEMFC, dont les dimensions sont faibles, les termes diffusifs croisés liés à l'advection entre l'$O_2$ et la vapeur d'eau étaient négligeables devant leurs termes de pure diffusion respectifs.
Nous décrirons donc bien la diffusion de la vapeur d'eau issue de l'évaporation par une loi de Fick telle que décrite plus haut, en considérant qu'elle est indépendante de la diffusion d'$O_2$. Nous pouvons dès lors reprendre l'expression de l'Eq. (III-25) :

$$J_{H_2O}^{Ev} = \frac{D_{H_2O}^{eff} \cdot \langle S_{H_2O}^{diff} \rangle}{\langle \delta_{H_2O}^{diff} \rangle} \Delta C_{H_2O} \qquad \textbf{(III-35)}$$

Cependant, certains paramètres descriptifs de cette diffusion seront altérés par la nature poreuse du milieu. Généralement, dans la littérature, $\langle S_{H_2O}^{diff} \rangle$ et $\langle \delta_{H_2O}^{diff} \rangle$ sont respectivement une surface et une longueur moyennes de diffusion, corrélées de manière fixe aux dimensions géométriques du système visé.
La modélisation de l'influence de la nature poreuse du milieu sur la diffusion d'une espèce X, notamment dans le domaine d'étude des piles à combustible, reporte très généralement cette influence sur $D_X^{eff}$, en y incluant la notion de tortuosité. Celle-ci tente de rendre de compte du handicap constitué, pour le phénomène de diffusion, par un trajet alambiqué, facilement imaginable dans un milieu poreux. A longueur et surface de diffusion moyennes fixes et données, plus le chemin emprunté sera globalement tortueux, plus grande sera la difficulté du gaz à circuler, plus faible sera la diffusivité effective. Si elle conserve toujours cette signification de fond, la tortuosité $\tau$ n'est pas toujours définie de la même manière. Souvent, elle est considérée comme étant une grandeur exclusivement propre au milieu poreux,

décrivant le rapport entre la distance réellement parcourue sur le chemin C, complexe, allant d'un point A à un point B, et la distance " à vol d'oiseau " entre A et B :

$$\tau = \frac{\int_C dx}{\| AB \|} \qquad \textbf{(III-36)}$$

Nous choisirons cependant la définition donnée par René Lefebvre dans son cours très complet sur les écoulements en milieu poreux [Lef03]. Pour une espèce X diffusant dans un milieu poreux:

$$\tau_X = \frac{D_X^{eff}}{D_X} \qquad \textbf{(III-37)}$$

Où $D_X$ est la diffusivité à température donnée (nous revenons sur cette dépendance à la température au III.1.2.3.5) de l'espèce X, dans l'air libre (hors du milieu poreux). La tortuosité est bien dans cette définition ce qui distingue le comportement diffusionnel d'un gaz donné dans un milieu poreux, de celui qu'il a dans un milieu libre. Elle est cependant pour le coup aussi bien liée au gaz décrit qu'à la structure et de l'état du milieu poreux.
La tortuosité du milieu poreux, au sens de (III-37), sera alors affectée par la porosité $\varepsilon$ du milieu. Plus cette porosité, comprise entre 0 et 1, sera grande, plus on se rapprochera d'un milieu ouvert. Plus elle sera faible, plus les pores seront resserrés et petits, plus le chemin disponible à la diffusion des gaz sera tortueux, et plus la diffusivité effective y sera réduite. La tortuosité sera aussi affectée par le contenu en eau, c'est-à-dire $s$. Plus l'eau liquide encombrera le milieu poreux, plus les chemins offerts à la diffusion des gaz seront tortueux, et plus la diffusivité effective sera faible. Exprimé généralement, cela donne :

$$\tau = f_X(\varepsilon) g_X(s) \qquad \textbf{(III-38)}$$

De nombreuses formes ont été utilisées pour décrire $f_X(\varepsilon)$ et $g_X(s)$, une grande partie d'entre elles sont très bien documentées par [Gos08], [Nam03] et [Lef03].
Pour notre part, nous choisirons pour $f_X(\varepsilon)$ une forme courante et très simple :

$$f_X(\varepsilon) = \varepsilon^{a_X} \qquad \textbf{(III-39)}$$

L'exposant $a_X$ est sans dimensions. Cette formulation est due à Bruggeman, et à l'extension au problème de diffusion dans les milieux poreux de ses travaux sur la théorie des milieux effectifs (1935). Dans ce cadre théorique, l'approximation d'un milieu poreux par un amas de sphères dures impose une correction de la porosité, dans laquelle $a_X = 1.5$, quelle que soit l'espèce X dont la diffusion est étudiée. Ce paramètre est cependant très souvent extrait empiriquement. D'autres formes plus complexes existent, mais leur intérêt serait limité dans notre cas : $\varepsilon$ est moyenné sur le milieu poreux, fixe et indépendant des conditions opératoires et des sollicitations électriques. Il est dans ce cadre difficile de justifier l'usage d'une formulation plus complète, puisqu'aucune preuve ne pourra être faite de son intérêt. Dans la même optique, dans la suite, nous considérerons que quelle que soit l'espèce X considérée, $a_X = a$. Concernant $g_X(s)$, la forme la plus largement répandue, y compris et surtout dans la modélisation du transport d'espèces dans la cathode des PEMFC, est :

$$g_X(s) = (1 - s)^{b_X} \qquad \textbf{(III-40)}$$

Cette forme empirique est très utilisée, et est souvent elle aussi associée à la théorie des milieux effectifs : elle est liée à la façon dont est approchée la géométrie du milieu poreux (voir [Cus97], p174-175 par exemple). Elle traduit bien le fait que plus $s$ est grand, plus le milieu poreux est encombré, plus $g_X(s)$, et donc la diffusivité effective de l'espèce X , y est faible. Avec le temps, l'exposant $b_X$ a fini par rejoindre le rang des paramètres ajustables, identifiés pour la modélisation. Ainsi, il peut prendre de nombreuses valeurs selon les études. Dans le Tableau III-1, nous en récapitulons, de manière non exhaustive, un certain nombre, la plupart des références concernant des études de modélisation de piles à combustible :

| ***Références*** | ***Valeurs possibles pour $b_X$*** |
|---|---|
| [Nam09], [Qia07], [Mat06], [Lef03] | 1.5 |
| [Wan01], [Cha06], [You02], [Che08], [Lef03] | 1 |
| [Nam09], [Nam03], [Lef03] | 2 |
| [Mez02] | 0.71 |
| [Lef03] | 4 |
| [Lef03] | 3.33 |
| [Lef03] | 1.67 |

**Tableau III-1: Récapitulatif de valeurs pouvant être prises par $b_X$ dans la littérature**

L'exposant $b_X$ sera donc lui aussi, dans nos travaux, un paramètre extrait.
A ce stade, nous pourrions donc avoir une formulation du flux évaporé en fonction de $s$, conformément aux attentes exprimées au III.1.2.2, via l'expression de $D_{H_2O}^{eff}$ donnée par (III-37), (III-38), (III-39) et (III-40) :

$$D_{H_2O}^{eff} = \varepsilon^a (1-s)^{b_{H_2O}} D_{H_2O} \qquad \textbf{(III-41)}$$

Cependant, en nous arrêtant là, nous n'avons jamais réussi à obtenir aucun résultat cohérent sur le modèle électrique final de la µPEMFC. Notamment, cette seule formulation impliquait, en vertu de l'Eq.(III-25), que plus le courant traversant la µPEMFC était élevé, moins elle contenait d'eau, ce qui était en contradiction totale avec la logique et l'expérience : l'intervention de $g_X$ était qualitativement justifiée, mais la tendance globalement décrite par le résultat produit était à l'opposé de ce qui était attendu. Cela nous a poussés, avant de remettre en cause la totalité de notre démarche, à nous poser des questions sur les limites de cette représentation, et à proposer un élargissement de la prise en compte de la nature poreuse du milieu.

#### III.1.2.3.3. **Proposition d'une approche mixte pour la diffusion en milieu poreux**

L'influence de $s$ sur la seule diffusivité effective, à travers la fonction $g_X$, n'est visiblement pas suffisante. Cela doit nous amener à questionner la signification de cette fonction, et de son influence supposée sur le phénomène de diffusion des gaz. Comme nous l'avons dit plus haut, le fait de modifier la tortuosité telle que nous l'avons définie à l'Eq. (III-37), permet de rendre compte du fait que la complexité changeante du chemin parcouru rend la progression du gaz plus ou moins difficile. Mais concrètement, en quoi consiste l'action de cette complexité sur le gaz? En réalité, la question n'est pas souvent explicitement posée. Dans [Nam03], il est dit que la fonction $g_X$, admise comme étant classique dans sa forme, permet de prendre en compte la création d'un chemin tortueux, sans plus de précision, et la réduction de la surface de diffusion $S$. Dans [Cha06], la tortuosité $\tau$ apparaît explicitement, et est définie classiquement, c'est-à-dire comme un accroissement de la longueur de diffusion provoqué par

la complexité du milieu (C.f. (III-36)). Mais elle est intégrée au modèle de façon à ce que $\tau = a_X = b_X$. Cela signifie que la fonction $g_X$ induit des variations de $D_X^{eff}$, dictées par la longueur de diffusion.
E.L. Cussler, dans [Cus97], évoque le fait qu'il lui est arrivé de mesurer des tortuosités, au sens de (III-36), trop grandes pour être facilement justifiables géométriquement, au vu des longueurs impliquées.
En résumé, l'utilisation de la fonction $g_X$ est très répandue, mais sa signification et ses implications ne sont pas clairement et explicitement définies. Elle peut faire référence à la prise en compte d'un changement de la longueur effective de diffusion, elle peut intégrer la notion de variation de la surface de diffusion, mais est toujours uniquement intégrée à $D_X^{eff}$. Il y a peut-être une bonne raison théorique à cela, trouvant sa source dans les développements originels de la théorie des milieux effectifs.
Néanmoins, cela nous a incités à nous demander si, en vertu de ce constat, $s$ ne pouvait pas directement influer sur $\langle S_X^{diff} \rangle$ et $\langle \delta_X^{diff} \rangle$, indépendamment de son action sur $D_X^{eff}$. En effet, pourquoi $D_X^{eff}$ devrait contenir les informations concernant les variations de surface et de longueur de diffusion, alors que ces grandeurs sont définies indépendamment par ailleurs ?
$\langle S_X^{diff} \rangle$ et $\langle \delta_X^{diff} \rangle$ deviendraient alors des grandeurs effectives, soit $S_X^{eff}$ et $\delta_X^{eff}$, dépendantes de $s$. A ce titre, nous pouvons citer les travaux de thèse [Deb08] de Frédéric Debaste, qui, dans le cadre de l'étude du procédé de séchage de poudres, modélise l'évaporation de l'eau d'un milieu poreux de différentes manières, dont l'une faisant appel à une variation de la surface d'évaporation dans un capillaire, et l'autre intégrant une longueur de diffusion variable entre la surface de l'eau dans un capillaire, et la sortie de ce capillaire.
Dans ce cadre, l'intégration d'une influence de $s$ sur $D_X^{eff}$ a-t-elle un sens, n'est-elle pas redondante? Nous pouvons, pour illustrer cette question, isoler en pensée un chemin de diffusion, au sein du milieu poreux, donné, allant d'un point A à un point B, emprunté par un gaz X.
Si nous visualisons ce chemin, comme une pièce de tuyauterie verticale, et exprimons le problème avec le vocabulaire de l'hydraulique, les grandeurs *indépendantes* définissant le tuyau, et pouvant altérer chacune à leur manière la facilité de déplacement du gaz, en lui infligeant des pertes de charge, seront :

- La section du tuyau,
- La longueur de tuyau entre A et B,
- Le nombre d'obstacles microscopiques (ruguosité de la paroi), ou macroscopiques (coudes et embranchements), présentés par le tuyau (collisions et frottement du gaz).

Si la saturation en eau liquide du milieu poreux change, l'encombrant ou le désencombrant, les caractéristiques structurelles du tuyau équivalent sont donc susceptibles d'être modifiées par 3 grandeurs bien distinctes et *indépendantes* :

- La section peut diminuer ou augmenter,
- La longueur peut diminuer ou augmenter,
- La complexité du trajet, via le nombre de coudes présenté, peut diminuer ou augmenter.

Par analogie, la section du tuyau pourrait être associée à la surface de diffusion, sa longueur, à la longueur de diffusion. Et, indépendamment des deux précédentes grandeurs, la complexité géométrique du tuyau peut être associée à la notion de tortuosité du trajet au sens de (III-37), et donc à $D_X^{eff}$.

Philosophiquement, le fait de répercuter les variation de *s* sur $S_X^{eff}$ , $\delta_X^{eff}$ et $D_X^{eff}$ peut donc s'entendre, à partir du moment où l'on considère par analogie que les altérations de $D_X^{eff}$ portent exclusivement, indépendamment des notions de longueur et de surface de diffusion, sur les frottements et les collisions que la complexité variable du chemin diffusif inflige au gaz y circulant. En ce sens, sémantiquement parlant, $D_X^{eff}$ intègrerait donc bien le type de difficultés sensées êtres représentées par l'apparition d'une diffusion de Knudsen (C.f. [Mal03], [Vig95] ou [Rus05]), celle-ci trouvant sa source dans les collisions des particules avec les parois, en fonction de leur rugosité et de leur complexité apparente.

Il nous reste maintenant à déterminer comment exprimer ces nouvelles dépendances à *s*. Sous quelle forme allons-nous le faire ? L'exemple de la prise en compte de la dépendance de la surface active d'une PEMFC à *s*, très présent dans la littérature dédiée, va nous mettre sur la voie. En effet, il est courant d'y trouver le type de relation suivant :

$$S_{act}^{eff} = (1-s)^{b_{act}} \langle S_{Km} \rangle \qquad \textbf{(III-42)}$$

Avec $\langle S_{Km} \rangle$ une surface liée à celle de la cathode, pouvant être vue comme sa surface active maximale. On retrouve cette formulation dans [Wan01], [Wan08b], [Cha06], ou [Luo07], $b_{act}$ pouvant prendre différentes valeurs ($b_{act}$=1, 2, 5, ou 8 sont explorés dans les publications nommées ci-avant). La forme de dépendance utilisée est la même que celle de l'Eq.(III-41).
Ces éléments nous ont poussés à conserver ce formalisme simple et efficace pour exprimer les dépendances recherchées. Ainsi, nous aurons :

$$\begin{cases} D_X^{eff} = g_X(s).\varepsilon^a D_X \\ S_X^{eff} = h_X(s).\langle S_K \rangle \\ \delta_X^{eff} = i_X(s).\langle \delta_K \rangle \end{cases} \qquad \textbf{(III-43)}$$

Où $\langle \delta_K \rangle$ est une longueur liée à l'épaisseur moyenne de la cathode.
Si une augmentation de *s* doit globalement impliquer une diminution de $D_X^{eff}$ ,de $S_X^{eff}$ ou de $\delta_X^{eff}$ , alors on imposera, pour chacun de ces cas :

$$\begin{aligned} g_X(s) &= (1-s)^{b_X} \\ h_X(s) &= (1-s)^{b_X} \\ i_X(s) &= (1-s)^{b_X} \end{aligned} \qquad \textbf{(III-44)}$$

Si une augmentation de *s* doit globalement impliquer une augmentation de $D_X^{eff}$ , de $S_X^{eff}$ ou de $\delta_X^{eff}$ , alors on imposera, pour chacun de ces cas :

$$\begin{aligned} g_X(s) &= s^{b_X} \\ h_X(s) &= s^{b_X} \\ i_X(s) &= s^{b_X} \end{aligned} \qquad \textbf{(III-45)}$$

Notons donc que nous conservons le même $b_X$ sur les trois grandeurs. En effet, dans cette approche prospective, nous ne souhaitions pas multiplier les paramètres accessibles pour l'ajustement du modèle à la mesure, sans avoir de bases de comparaison à disposition. Nous pouvons par ailleurs en quelque sorte voir $b_X$ comme la sensibilité d'une espèce diffusante X donnée à la saturation du milieu poreux. Dans la même optique, notons de plus que les fonctions présentées par les Eq. (III-44) (III-45) sont simplement monotones. Cela pourrait

être discutable, mais permet de réduire les paramètres entrant en compte dans la modélisation, en contraignant le problème. Si cette contrainte est qualitativement trop forte, nous devrions pouvoir le mettre en évidence lors du paramétrage du modèle.
Appliquons maintenant cette approche au cas assez particulier du flux d'eau évaporée.

#### III.1.2.3.4. **Application au flux évaporé**

En regard de ce qui a été écrit au-dessus, il faut nous demander quelle est l'influence qualitative de l'augmentation de *s* sur $D_X^{eff}$, $S_X^{eff}$ et $\delta_X^{eff}$.
Il paraît logique de dire, comme cela a déjà été fait, que l'augmentation de la saturation réduit la diffusivité effective de la vapeur d'eau, les chemins empruntés étant inévitablement plus complexes et tortueux. Nous retrouvons donc la relation (III-41) :

$$D_{H_2O}^{eff} = \varepsilon^a (1-s)^{b_{H_2O}} D_{H_2O} \qquad \textbf{(III-46)}$$

Pour la suite, imaginons une goutte prise dans le milieu poreux. S'il existe un chemin dégagé entre sa surface et la surface de la cathode, alors il y a évaporation. S'il n'y a pas de chemin, alors, en régime quasistatique, cette goutte ne s'évapore pas : si sa surface ne voit qu'un espace fermé par d'autres gouttes (zones intersticielles vertes sur la Figure III-3.b), alors la vapeur contenue par la cavité ainsi formée est équilibrée à $P_{H_2O}^{sat}(T_{FC})$.

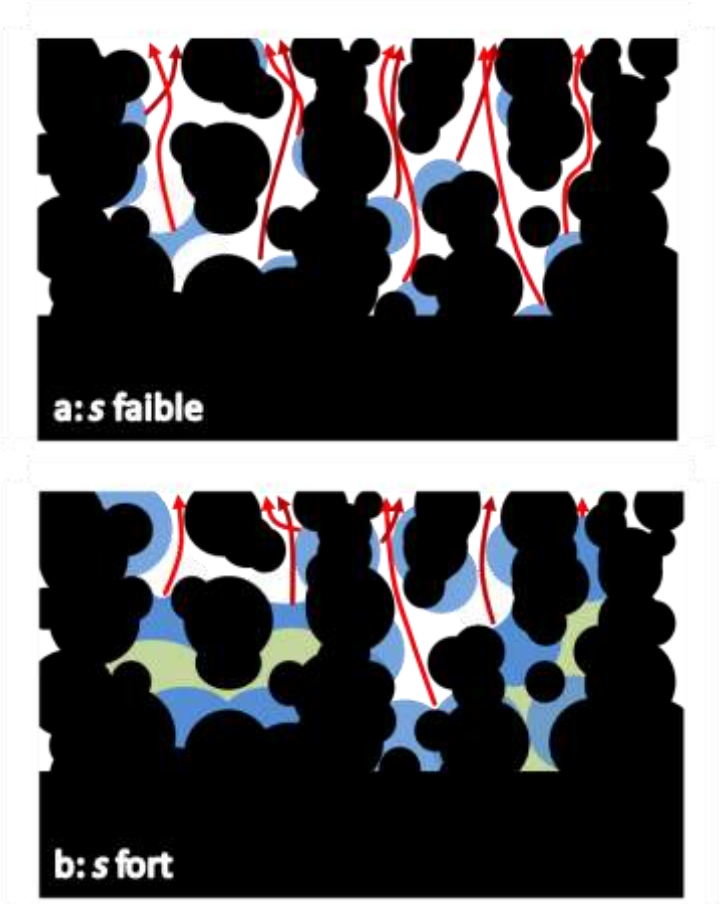



**Figure III-3: Schématisation d'une vue en coupe de la cathode : illustration imagée de l'influence de l'augmentation de *s* sur la longueur effective de diffusion**

Cela implique que statistiquement, la longueur des chemins de diffusion est *globalement* écourtée par un grand contenu en eau, la moindre influence (sur la longueur du trajet) de leurs irrégularités étant par ailleurs prise en compte par $D_{H_2O}^{eff}$. C'est ce qu'illustre la Figure III-3. Nous aurons donc :

$$\delta_{H_2O}^{eff} = (1-s)^{b_{H_2O}} \langle \delta_K \rangle \qquad \textbf{(III-47)}$$

De plus, la diffusion de la vapeur d'eau se fera au mieux à travers la surface d'évaporation, qui sera alors la surface moyenne présentée par le liquide à un chemin diffusif. Dans un chemin sec, partant d'une unique goutte d'eau, la surface de diffusion de la vapeur d'eau sera limitée par celle de la goutte d'eau. Dans un chemin diffusif ouvert plus hydraté, illustré Figure III-4, si le flux évaporé par une goutte 1 est altéré par la présence plus ou moins encombrante d'une goutte 2, réduisant plus ou moins la section du chemin diffusif, il faut prendre en compte le fait que la goutte 2 évapore elle aussi de l'eau sur sa surface, plus ou moins égale, voire supérieure, à la surface dont est diminuée la section du chemin diffusif offert à l'évaporation de la goutte 1.

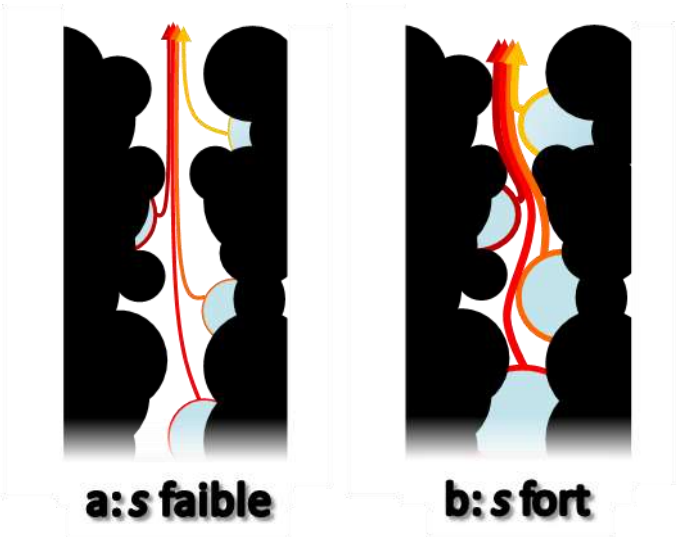



**Figure III-4: Schématisation d'une vue en coupe d'un chemin de diffusion : illustration imagée de l'influence de l'augmentation de *s* sur la surface effective de diffusion**

Nous considérons donc que la surface de diffusion de l'eau évaporée est très liée à la surface d'évaporation de celle-ci, et au vu de ce qui est dit au-dessus, qu'elle croît globalement avec l'augmentation de *s* :

$$S_{H_2O}^{eff} = s^{b_{H_2O}} \langle S_K \rangle \qquad \textbf{(III-48)}$$

Bien entendu, ces dépendances pourraient être plus complexes. Par exemple, nous pourrions imaginer qu'au-dessus d'une certaine valeur seuil de *s*, la coalescence des gouttes entre elles pourrait avoir pour effet de diminuer $S_{H_2O}^{eff}$, cassant la monotonie de sa dépendance à la saturation. Cependant, pour les mêmes raisons évoquées précédemment, nous resterons sur cette première approche simple, dont nous nous efforcerons de mettre en relief les limites par la suite.

Dans ce cadre, nous disposons enfin d'une expression du flux évaporé dépendant de *s* . En vertu de (III-35), (III-46),(III-47) et (III-48) :

$$J_{H_2O}^{Ev} = \frac{\varepsilon^a (1-s)^{b_{H_2O}} s^{b_{H_2O}}}{(1-s)^{b_{H_2O}}} . \frac{D_{H_2O} . \langle S_K \rangle}{\langle \delta_K \rangle} \Delta C_{H_2O} \quad \textbf{(III-49)}$$

Soit :

$$J_{H_2O}^{Ev} = s^{b_{H_2O}} \frac{D_{H_2O} . \langle S_K \rangle}{\langle \delta_K \rangle} \varepsilon^a \Delta C_{H_2O} \quad \textbf{(III-50)}$$

C'est la tendance inverse de celle qu'aurait donné l'Eq. (III-41) employée seule : $J_{H_2O}^{Ev}$ n'est plus proportionnel à $(1-s)^{b_{H_2O}}$, ce qui qualitativement donnait des résultats faux, mais à $s^{b_{H_2O}}$. Or, avec l'unique dépendance de $D_{H_2O}^{eff}$ à *s*, nous serions restés sur le premier résultat. Il a bien fallu, pour obtenir une corrélation en $s^{b_{H_2O}}$, distinguer et prendre en compte les dépendances de $S_{H_2O}^{eff}$ et de $\delta_{H_2O}^{eff}$ à *s*.

III.1.2.3.5. **Dépendance de la diffusivité à la température**

Revenons ici sur un point évoqué plus haut : Pour une espèce X donnée, $D_X$ dépend de la température. Plus précisément, il devrait théoriquement suivre une loi d'Arrhenius :

$$D_X = D_X^0 e^{\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_{FC}}\right)} \quad \textbf{(III-51)}$$

Avec $E_a$ l'énergie d'activation du phénomène, et $D_X^0$ la diffusivité de référence à la température de référence $T_0$.
Cependant, d'autres modèles existent, certains étant axés sur la diffusivité des gaz dans un mélange de gaz de faible densité. Notamment, la théorie de Chapman-Enskog (évoquée dans [Cus97] ou encore dans [Sur06]) donne des dépendances de $D_X^0$ à la température, reprises par exemple par Y. Wang et al. dans [Wan08a] et [Wan08b] sous une forme simple :

$$D_X = D_X^0 \left(\frac{T_{FC}}{298}\right)^{3/2} \quad \textbf{(III-52)}$$

C'est cette forme que nous avons utilisée. Dans toute la suite, $D_X^0$ sera donc définie, pour une espèce gazeuse donnée X, comme la diffusivité de référence de l'espèce dans l'air à 298K.
Cependant, il est important de noter que cette définition n'est que sémantique. La réelle expression de la dépendance de $D_X$ à la température donnée par la théorie de Chapman-Enskog est bien plus complexe que ce que donne (III-52), et s'exprime rigoureusement à l'aide de nombreux paramètres, issus de la cinétique des gaz. A notre échelle, tous ces paramètres sont implicitement inclus dans $D_X^0$, qui de ce fait ne sera numériquement pas égale à la diffusivité de référence de l'espèce dans l'air à 298K, que l'on pourrait mesurer par l'expérience et référencer. A cela ajoutons que dans la suite, nous intégrerons d'autres paramètres à l'intérieur des $D_X^0$.
Ainsi, les $D_X^0$, qui seront des paramètres extraits à partir de la mesure, auront de fortes chances d'être différents des valeurs qu'ils pourraient prendre dans des tables de références.

### III.1.2.4. Expression littérale de s

Reprenons l'Eq. (III-12) :

$$J_{H_2O}^{Ev}(s) = (1 + 2\xi)\frac{I_{FC} + I_n}{2\mathcal{F}} \qquad \textbf{(III-53)}$$

Afin de ne pas multiplier les paramètres indiscernables et invérifiables du modèle, nous considérerons que l'influence du facteur constant $(1 + 2\xi)$ sera intégrée dans $D_{H_2O}^0$, auquel $J_{H_2O}^{Ev}(s)$ est proportionnel, et qui est extrait pour paramétrer le modèle. Nous partirons donc de :

$$J_{H_2O}^{Ev}(s) = \frac{I_{FC} + I_n}{2\mathcal{F}} \qquad \textbf{(III-54)}$$

Injectons-y l'expression (III-50), et inversons la relation obtenue pour obtenir une expression de *s* :

$$s = \left(\frac{(I_{FC} + I_n)}{2\mathcal{F}\frac{D_{H_2O}.\langle S_K\rangle}{\langle\delta_K\rangle}\varepsilon^a \Delta C_{H_2O}}\right)^{\frac{1}{b_{H_2O}}} \qquad \textbf{(III-55)}$$

De plus, en vertu des Eq. (III-13), (III-24), (III-29), et (III-54) :

$$\Delta C_{H_2O} = C_{H_2O}^{sat}(T_{FC}) - \left(HR_a\frac{P_{H_2O}^{sat}(T_a)}{RT_a} + Z_{d\|c}^{eff}\frac{I_{FC} + I_n}{2\mathcal{F}}\right) \qquad \textbf{(III-56)}$$

Si nous développons (III-55), nous obtenons donc :

$$s = \left(\frac{(\boldsymbol{I_{FC}} + I_n)}{2\mathcal{F}\frac{D_{H_2O}.\langle S_K\rangle}{\langle\delta_K\rangle}\varepsilon^a\left(C_{H_2O}^{sat}(\boldsymbol{T_{FC}}) - \left(\boldsymbol{HR_a}\frac{P_{H_2O}^{sat}(\boldsymbol{T_a})}{R\boldsymbol{T_a}} + Z_{d\|c}^{eff}\frac{\boldsymbol{I_{FC}} + I_n}{2\mathcal{F}}\right)\right)}\right)^{\frac{1}{b_{H_2O}}} \qquad \textbf{(III-57)}$$

Nous avons donc atteint l'objectif, qui était l'obtention de l'expression d'un contenu en eau quasistatique, dépendant des conditions opératoires $(T_{FC}, T_a, HR_a)$, et de $I_{FC}$.
Les paramètres lui étant propres sont $D_{H_2O}^0$ et $b_{H_2O}$. $Z_{d\|c}^{eff}$ est quant à lui considéré comme un paramètre plus général, car il influera aussi sur la diffusion de l'$O_2$.

## III.1.3. Modèle électrique quasistatique macrosopique

Nous allons maintenant poser les fondements du modèle électrique quasistatique macroscopique employé. Par la suite, nous y intégrerons l'influence de *s*, sur les bases développées au III.1.2.
Abordons pour commencer quelques aspects généraux de ce modèle.
Comme cela a déjà été dit, il sera macroscopique, et ses entrées seront $I_{FC}$ et, quand l'influence du contenu en eau aura été prise en compte, $(T_{FC}, T_a, HR_a)$. $I_{FC}$ est ici bien exprimé en ampères, et non en A.cm$^{-2}$. La raison à cela est que la seule chose que nous connaissions vraiment à l'issue d'une mesure est le courant traversant la µPEMFC. La surface active, elle, n'est pas formellement connue, et pourra de surcroît varier avec l'hydratation, à

l'aune d'une loi telle que celle de l'Eq. (III-42).

Par ailleurs, ce modèle sera dit à électrodes non dissociées (END). C'est une méthode de modélisation des PEMFC assez classique, notamment dans le cadre d'une approche macroscopique, et ayant fait ses preuves. Ses tenants et aboutissants sont discutés abondamment dans la thèse de G. Fontes [Fon05]. Concrètement, il s'agit de décrire le comportement conjoint des deux électrodes par des lois macroscopiques classiques, mais dont l'usage est à l'origine prévu pour décrire le comportement de chacune des électrodes. Les paramètres utilisés seront donc des paramètres équivalents, permettant de décrire des pertes globales. Ils auront qualitativement le même sens que leurs homologues " dissociés ", mais seront quantitativement différents. Le but est de ne pas mathématiquement distinguer l'influence de chaque électrode dans le résultat final. Encore une fois, une telle approche trouve sa motivation dans le fait qu'il est très difficile, par le biais d'une métrologie classique, de distinguer les apports cathodiques et anodiques à la réponse électrique, l'observation expérimentale portant, dans un mode de fonctionnement normal, sur la signature globale des différentes pertes, anode et cathode confondues.
De ce fait, le paramétrage, à partir de la mesure, d'un modèle à électrodes dissociées n'aura d'autre choix que de se faire sur la base d'hypothèses plus ou moins arbitraires, quant à la répartition des valeurs de paramètres entre les modèles de chaque électrode.
Ce qui rend le modèle à électrodes non dissociées efficient, est le fait que les pertes d'activation et de diffusion gazeuse sont très souvent bien plus faibles à l'anode qu'à la cathode, pour les raisons évoquées au Chapitre II. Les paramètres extraits, associés à des lois classiques, sont donc naturellement plus descriptifs du comportement cathodique, tout en parvenant à décrire le comportement de l'ensemble de la PEMFC.
Nous commencerons, dans le paragraphe suivant, par une description dissociée des électrodes, afin de présenter les différentes grandeurs utilisées, puis convergerons vers leurs homologues END.

## III.1.3.1. Modèle quasistatique macroscopique END classique

### III.1.3.1.1. Phénomène de crossover / potentiel mixte

Dans l'optique de construire la suite du modèle, commençons par revenir sur le phénomène de crossover, déjà décrit au Chapitre II. Le phénomène de crossover englobe le fait que dans une PEMFC réelle, il est possible qu'une petite partie des gaz et/ou des électrons traversent directement la membrane, réduisant alors le courant faradique théorique, noté $I_f$, fourni par la réaction d'oxydoréduction indirecte (se produisant par l'intermédiaire de la membrane et du circuit électrique reliant les électrodes) entre $H_2$ et $O_2$, et étant censé circuler, en régime QS, dans le circuit extérieur. Le courant mesuré $I_{FC}$ sera donc plus faible qu'il ne devrait l'être : $I_{FC} < I_f$. Pour le cas d'un crossover électronique, cette perte de courant sera directement proportionnelle au "flux d'électrons" traversant la membrane. Cela pourrait se traduire simplement par :

$$I_{FC} = |I_f| - |I_{CRV}^{e^-}| \qquad \textbf{(III-58)}$$

Pour le cas d'un crossover gazeux, l'$H_2$ (respectivement l'$O_2$) ayant traversé la membrane réagit a priori directement avec l'$O_2$ (respectivement l'$H_2$) présent à la cathode (respectivement l'anode) qu'il atteint, sans fournir d'électrons au circuit extérieur. Une partie du gaz pourrait néanmoins également sortir de la PEMFC sans se recombiner. Nous ne traiterons pas ce cas ici. Le courant idéalement accessible est donc ici aussi réduit :

$$I_{FC} = |I_f| - |I_{CRV}^{g}| \qquad \textbf{(III-59)}$$

Le crossover, quelle que soit sa nature, est souvent considéré comme n'ayant une importance notable qu'à très bas courant.
En dehors de la recombinaison catalytique, entre les deux électrodes peuvent se dérouler d'autres réactions d'oxydoréduction non désirées. Si elles sont suffisamment rapides, elles peuvent contribuer à la définition du potentiel d'équilibre, ou d'abandon $E_M$ de la cellule électrochimique (potentiel mesuré lorsque le courant global circulant entre les deux électrodes est nul : nous y revenons précisément au paragraphe suivant). Dans ce cas, le courant global, mesuré nul, est en réalité constitué de plusieurs courants, chacun étant fourni par une des réactions d'oxydoréduction "parasites", dont la somme est nulle :

$$I_{FC}^{Eq} = 0 = |I_f| - \left|\sum I_{Red\,/Ox\ parasites}\right| \qquad \textbf{(III-60)}$$

Tous ces phénomènes sont au cœur d'études très variées. Cependant, ils pointent tous vers le fait que le courant que nous pourrions idéalement tirer d'une PEMFC imaginairement parfaite (oxydoréduction indirecte entre $O_2$ et $H_2$, sans fuites ni réactions "parasites"), en régime QS, est en réalité réduit par un courant "interne", issu d'origines diverses. C'est pourquoi nous avons décidé, dans le cadre de cette thèse, de prendre en compte l'ensemble de ces pertes de courant sous la forme d'un unique courant interne, positif et constant, noté $I_n$. C'est ce qui est fait par exemple dans [Sant06], et dans beaucoup d'autres études.
Il nous permettra de modéliser le comportement de la µPEMFC à partir des seules équations descriptives de la réaction d'oxydoréduction indirecte entre $H_2$ et $O_2$, en autorisant le calcul du courant qu'elle fournit à partir du courant réellement mesuré. Cela peut s'exprimer simplement par :

$$I_f = I_{FC} + I_n \qquad \textbf{(III-61)}$$

$I_n$ sera de plus, comme nous le verrons, suffisamment petit pour n'avoir une influence sur les pertes, et donc sur $V_{FC}$, qu'à très bas courant (et donc, a fortiori, à courant nul), ce qui est cohérent avec les phénomènes de crossover tels qu'ils sont décrits aujourd'hui, et avec le concept de potentiel mixte. $I_n$ sera un paramètre extrait du modèle.

Notre objectif va maintenant être de calculer les pertes de tension permettant de connaître $V_{FC}$ pour un $I_{FC}$ donné.

#### III.1.3.1.2. **Potentiel réversible**

Partons d'une cellule électrochimique $H_2/O_2$ dont la température est uniforme et égale à $T_{FC}$. Sa cathode et son anode sont mises en gaz aux pressions partielles respectives $P_{O_2}$et $P_{H_2}$, prises à l'équilibre, et aucun courant ne circule dans son circuit extérieur. Si l'$O_2$ et l'$H_2$ sont les seules espèces impliquées (ce qui sera considéré comme vrai au regard du paragraphe précédent), le potentiel réversible de chaque électrode peut être donné par la relation de Nernst, en regard des coefficients stœchiométriques de **(I-1)** et de (III-69) :

$$E_{rev}^{a} = E_a^0 - \frac{RT_{FC}}{2\mathcal{F}}\ln(P_{H_2}) \qquad \textbf{(III-62)}$$

$$E_{rev}^{c} = E_c^0 + \frac{RT_{FC}}{2\mathcal{F}}\ln(P_{O_2})^{1/2} \qquad \textbf{(III-63)}$$

Où $E_X^0$ sont les potentiels standards de l'électrode considérée. Celui-ci est mesuré dans les conditions standards, soit pour une pression de 1 bar, et une température de 298 K. Le terme logarithmique prend en compte l'écart des conditions réelles de température et de pression aux conditions standards. Le potentiel réversible global de la cellule, $E_{rev}$, sera alors tel que :

$$E_{rev} = E_{rev}^c - E_{rev}^a \qquad \textbf{(III-64)}$$

Soit:

$$E_{rev} = E^0 + \frac{RT_{FC}}{2\mathcal{F}} \ln\left(P_{H_2}(P_{O_2})^{1/2}\right) \qquad \textbf{(III-65)}$$

Dans notre cas :
$E^0 = 1.23\text{V},\ P_{H_2} \approx 1bar, P_{O_2} \approx 0.2bar.$
Dans la gamme de température sur laquelle nous travaillons avec la µPEMFC (entre 30°C et 45°C), nous aurons alors un $E_{rev}$ qui se situera aux alentours de 1.218V.
Par rapport à ce qui a été écrit au III.1.3.1.1, notons que ce potentiel réversible correspond à la pile formée par le couple global $H_2/O_2$, et est en ce sens idéal, ne prenant pas en compte les éventuelles réactions parasites qui occasionneraient en réalité, à courant nul mesuré, un potentiel de repos $E_M < E_{rev}$. Nous retrouvons ici l'intérêt de l'intégration du courant interne, qui nous imposera à notre modèle, pour un courant mesuré nul, un courant positif égal à $I_n$. Le modèle ressortira donc, à $I_{FC} = 0A$, un potentiel "à vide" bien inférieur à $E_{rev}$, assimilable à $E_M$. En revanche, $I_n$ se chargeant de cela, c'est bien à partir de $E_{rev}$ que $V_{FC}$ sera calculé dans la suite.

#### III.1.3.1.3. **Surtension électrochimique $\eta$**

A partir du moment où un courant circule dans le circuit extérieur d'une cellule électrochimique, le potentiel de cette cellule devient inférieur à son potentiel réversible de repos $E_{rev}$. Une partie de la chute de tension occasionnée est alors définie par les propriétés du mécanisme réactionnel d'oxydoréduction.
D'une part, la concentration des espèces au lieu de la réaction est inférieure à leur concentration à l'équilibre, à cause des difficultés rencontrées par leur acheminement jusqu'à ce lieu et du fait qu'elles y sont consommées. D'autre part, cette consommation est limitée par une certaine vitesse, définie par la cinétique réactionnelle.
Cela provoque une chute de tension, appelée "surtension" électrochimique, et notée $\eta$.
En accord avec les hypothèses de modélisation formulées au III.1.3.1.1, nous partons du principe que seule la réaction d'oxydoréduction entre $H_2$ et $O_2$ a besoin d'être décrite :

Oxydation de l'$H_2$ (anode) : $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$
Réduction de l'$O_2$ (anode) : $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$ **(III-66)**

La surtension électrochimique peut alors être décrite par la loi de Butler-Volmer. Celle-ci s'écrit séparément pour chacune des électrodes, décrivant la demi-réaction s'y déroulant, en prenant en considération les activités des réactifs et des produits présents à son endroit, et sa cinétique. A la cathode, dans le sens de la réduction, la loi de Butler-Volmer s'écrit :

$$I_c = I_f = I_{0_c}\left(\left(\frac{a_{O_2}}{a_{O_2}^{Eq}}\right)^{\gamma_{O_2}}\left(\frac{a_{H^+}}{a_{H^+}^{Eq}}\right)^{\gamma_{H^+}} e^{+\frac{\alpha_{r_c} n\mathcal{F}}{RT_{FC}}\eta_c} - \left(\frac{a_{H_2O}}{a_{H_2O}^{Eq}}\right)^{\gamma_{H_2O}} e^{-\frac{\alpha_{o_c} n\mathcal{F}}{RT_{FC}}\eta_c}\right) \qquad \textbf{(III-67)}$$

A l'anode, elle donne, dans le sens de l'oxydation :

$$I_a = -I_f = I_{0_a}\left(\left(\frac{a_{H_2}}{a_{H_2}^{Eq}}\right)^{\gamma_{H_2}} e^{\frac{\alpha_{o_a} n\mathcal{F}}{RT_{FC}}\eta_a} - \left(\frac{a_{H^+}}{a_{H^+}^{Eq}}\right)^{\gamma_{H^+}} e^{-\frac{\alpha_{r_a} n\mathcal{F}}{RT_{FC}}\eta_a}\right) \quad \textbf{(III-68)}$$

Où :

● $I_c$ et $I_a$ sont respectivement les courants fournis par les demi réactions cathodique et anodique : $I_c = -I_a$.

● $I_{0_c}$ et $I_{0_a}$ sont respectivement les courants d'échange associés aux demi réactions cathodique et anodique, et sont proportionnels à leur vitesse, ainsi qu'à la surface active mise en jeu. Il dépendent également de $T_{FC}$.

● $\alpha_{o_c}$ et $\alpha_{r_c}$ sont respectivement les coefficients de transfert des demi réactions cathodiques dans le sens de l'oxydation, et dans le sens de la réduction. Notons que $\alpha_{r_c} = 1 - \alpha_{o_c}$.

● $\alpha_{o_a}$ et $\alpha_{r_a}$ sont respectivement les coefficients de transfert des demi réactions anodiques dans le sens de l'oxydation, et dans le sens de la réduction. Notons que $\alpha_{r_a} = 1 - \alpha_{o_a}$.

● $a_X$ est l'activité de l'espèce X.

● $a_X^{Eq}$ est l'activité de l'espèce X à l'équilibre.

● $\gamma_X$ est un coefficient de couplage transfert/diffusif associé à l'espèce X dans la demi réaction la concernant.

● $\eta_c$ et $\eta_a$ sont respectivement les surtensions générées par les demi réactions à l'anode, et à la cathode, par rapport au potentiel théorique de chacune de ces électrodes. On a donc, $E_a$ et $E_c$ étant les potentiels de l'anode et de la cathode, $\eta_a = E_{rev_a} - E_a$ et $\eta_c = E_{rev_c} - E_c$ .

● $n$ est le nombre d'électrons échangés dans la réaction. Dans le cadre de la description donnée par **(I-1)** :

$$n = 2 \quad \textbf{(III-69)}$$

Nous souhaitons produire un modèle ne différenciant pas l'influence de l'anode et celle de la cathode. Nous devons donc obtenir une expression globalisée de la relation de Bulter-Volmer. La mise en place de cette expression globale est abondamment décrite dans [Fon05], travaux sur lesquels ce modèle électrique est basé. Pour cette raison nous ne reviendrons pas dessus. Nous considérerons directement l'expression quasistatique globalisée donnée par (III-70). Celle-ci est obtenue à partir des hypothèses et des faits suivants :

● Pour les gaz et les espèces dissoutes, l'activité $a_X$ est égale à la concentration $C_X$.

● L'eau étant considérée produite sous forme liquide, son activité est égale à 1.

● Nous négligeons les pertes par diffusion de l'$H_2$, ce qui revient à dire que $\frac{C_{H_2}}{C_{H_2}^{Eq}} = 1$

●Etant donnée la propension qu'a la cathode à s'assécher, nous ne négligeons pas les variations de $C_{H^+}$ à cette électrode.

Dans ce cadre, par analogie avec les travaux de [Fon05], nous obtenons :

$$I_{FC} + I_n = I_0\left(\left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{Eq}}\right)^{\gamma_{O_2}}\left(\frac{C_{H^+}}{C_{H^+}^{Eq}}\right)^{\gamma_{H^+}} e^{\frac{2\alpha\mathcal{F}}{RT_{FC}}\eta} - e^{-\frac{2(1-\alpha)\mathcal{F}}{RT_{FC}}\eta}\right) \quad \textbf{(III-70)}$$

Où

● $I_0$ est le courant d'échange global.

● $\alpha$ est le coefficient de transfert global.

● $\eta$ est la surtension occasionnée la réaction globale.

Notre modèle ayant pour objectif d'exprimer $V_{FC}$ en fonction de $I_{FC}$, il nous faut inverser cette relation, de manière à exprimer $\eta$ en fonction de $I_{FC}$.

Ceci peut se faire analytiquement dans le cadre de l'hypothèse de Tafel. Physiquement,

l'hypothèse de Tafel n'a de réel sens que lorsque l'on sépare les électrodes, et que l'on considère que lorsqu'un courant en est tiré, la réaction a majoritairement lieu dans le sens de la réduction à la cathode, et de l'oxydation à l'anode. Les termes exponentiels minoritaires des Eq.(III-67) et (III-68) sont alors négligés. Lorsque l'on regroupe l'influence des deux électrodes, nous considérerons donc que l'hypothèse de Tafel revient à négliger le terme exponentiel négatif de (III-70), si nous sommes dans une situation telle que :

$$I_{FC} + I_n \gg I_0 \qquad \textbf{(III-71)}$$

Dans ce cadre, nous aurons alors :

$$I_{FC} + I_n = I_0 \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{Eq}}\right)^{\gamma_{O_2}} \left(\frac{C_{H^+}}{C_{H^+}^{Eq}}\right)^{\gamma_{H^+}} e^{\frac{2\alpha\mathcal{F}}{RT_{FC}}\eta} \qquad \textbf{(III-72)}$$

Dans les faits, nous verrons que $I_0$ prendra généralement des valeurs de l'ordre de $10^{-6}$A, tandis que $I_n$ se situera plus aux alentours de $10^{-3}$A. L'inégalité (III-71) sera donc le plus souvent vérifiée à $I_{FC}$ nul, donc *a fortiori* $\forall\, I_{FC} > 0$A .

Une fois l'approximation de l'Eq.(III-72) faite, nous pouvons obtenir, par bijectivité de $I_{FC} + I_n(\eta)$, l'expression de Tafel :

$$\eta = \frac{RT_{FC}}{2\alpha\mathcal{F}} ln\left(\frac{I_{FC} + I_n}{I_0} \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{Eq}}\right)^{-\gamma_{O_2}} \left(\frac{C_{H^+}}{C_{H^+}^{Eq}}\right)^{-\gamma_{H^+}}\right) \qquad \textbf{(III-73)}$$

Soit :

$$\eta = \frac{RT_{FC}}{2\alpha\mathcal{F}} ln\left(\frac{I_{FC} + I_n}{I_0}\right) - \frac{RT_{FC}}{2\frac{\alpha}{\gamma_{O_2}}\mathcal{F}} ln\left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{Eq}}\right) - \frac{RT_{FC}}{2\frac{\alpha}{\gamma_{H^+}}\mathcal{F}} ln\left(\frac{C_{H^+}}{C_{H^+}^{Eq}}\right) \qquad \textbf{(III-74)}$$

Dans le cadre de l'hypothèse de Tafel, on remarque donc que la surtension globale peut s'écrire comme la somme de trois pertes de tension. La première contient toutes les informations relatives à la cinétique et à la qualité de l'activation, les deux autres contiennent toutes les informations liées à la circulation des espèces jusqu'aux sites actifs où la réaction a lieu.

Nous pouvons donc mathématiquement décrire séparément les pertes liées à l'activation, et celle liées au transport des espèces. Ainsi, nous nommerons $\eta_{act}$ la surtension dite d'activation, positive, définie telle que :

$$\eta_{act} = \frac{RT_{FC}}{2\alpha\mathcal{F}} ln\left(\frac{I_{FC} + I_n}{I_0}\right) \qquad \textbf{(III-75)}$$

Dans la même optique, nous définirons les pertes positives occasionnées par le transport de l'$O_2$ et des $H^+$ vers les sites réactifs de la cathode comme suit :

$$\eta_{trans}^{O_2} = -\frac{RT_{FC}}{2\beta_{O_2}\mathcal{F}} ln\left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{Eq}}\right) \qquad \textbf{(III-76)}$$

et

$$\eta_{trans}^{H^+} = -\frac{RT_{FC}}{2\beta_{H^+}\mathcal{F}} ln\left(\frac{C_{H^+}}{C_{H^+}^{Eq}}\right) \qquad \textbf{(III-77)}$$

Avec :

$$\beta_{O_2} = \frac{\alpha}{\gamma_{O_2}} \quad \textbf{(III-78)}$$

et

$$\beta_{H^+} = \frac{\alpha}{\gamma_{H^+}} \quad \textbf{(III-79)}$$

Nous avons donc :

$$\eta = \eta_{act} + \eta_{trans}^{H^+} + \eta_{trans}^{O_2} \quad \textbf{(III-80)}$$

Cette façon de compartimenter ainsi l'expression de $\eta$ va nous permettre de virtuellement manipuler chaque surtension de manière isolée, alors qu'en réalité tout est couplé de manière très complexe. Le modèle ainsi formulé peut être représenté sous la forme du circuit électrique de la Figure III-5.

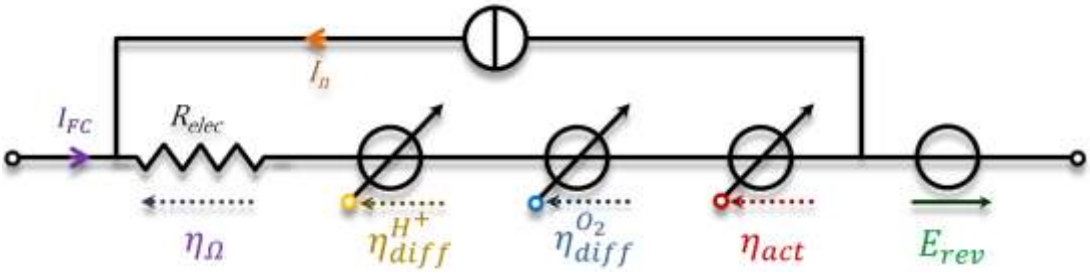



**Figure III-5: Circuit électrique équivalent du modèle quasistatique**

#### III.1.3.1.4. **Pertes ohmiques**

En réalité, la chute de tension apparaissant aux bornes d'une cellule électrochimique est supérieure à $\eta$. Cela est du en partie au fait que la membrane n'est pas parfaite, et que la conduction des protons y est soumise à sa conductivité protonique. A cela il faut ajouter l'imperfection de tous les conducteurs électroniques mis en jeu (matrice de carbone, collecteurs, câbles). Comme nous l'avons vu au Chapitre II, toutes ces limites peuvent se représenter sous la forme d'une résistance électrique $R_{élec}$, qui va occasionner des pertes de type ohmiques :

$$\eta_\Omega = R_{élec}(I_{FC} + I_n) \quad \textbf{(III-81)}$$

Dans la phase d'étude où nous nous trouvons, le modèle sera toujours paramétré par rapport à la mesure. En particulier, comme vu au Chapitre II, $R_{élec}$ sera très souvent une donnée.

Nous avons donc l'expression suivante :

$$V_{FC} = E_{rev} - (\eta_{act} + \eta_{trans}^{H^+} + \eta_{trans}^{O_2} + \eta_\Omega) \quad \textbf{(III-82)}$$

Il nous faut maintenant exprimer littéralement chaque perte de tension, de manière à établir les paramètres fondamentaux du modèle.

#### III.1.3.1.5. **Pertes d'activation**

Les pertes d'activation sont décrites par (III-75). Les grandeurs fondamentales les définissant sont $\alpha$ et $I_0$. Dans notre modèle, $\alpha$ sera considéré constant.
En revanche, $I_0$ est, comme il l'a déjà été dit, dépendant de la température : étant directement

défini par les paramètres de cinétique réactionnelle, il suit une loi d'Arrhenius. Plus particulièrement, on retrouve régulièrement la forme suivante, utilisée par exemple dans [Luo07], [Wan09] et [Mer02] :

$$I_0 = I_0^0 \, e^{\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_{FC}}\right)} \qquad \textbf{(III-83)}$$

Dans cette expression, $E_a$ est l'énergie d'activation théorique de la réduction de l'oxygène à la cathode, soit 73269 J.mol$^{-1}$. Par construction de la loi d'Arrhenius, elle est indépendante de la température sur une gamme thermique suffisamment large. $I_0^0$ est le courant d'échange de référence, à la température de référence $T_0$ (dans nos simulations, 353.15 K). Théoriquement, il suffit de connaître $I_0^0$ pour une $T_0$ donnée. C'est de ce point que partent [Luo07] et [Wan09] dans leurs études.
En revanche, il est considéré dans [Mer02] que $E_a$ et $I_0^0$ sont des paramètres à extraire expérimentalement, pour une température de référence associée $T_0$. Nous nous irons plus ici dans le sens de la première approche, en fixant $E_a$ et $T_0$, et en extrayant $I_0^0$.

#### III.1.3.1.6. **Pertes liées au transport de l'$O_2$**

Le transport de l'$O_2$ sera considéré comme étant, à l'intérieur de la cathode, purement diffusif. A ce titre, nous pouvons renommer la surtension lui étant associée :

$$\eta_{trans}^{O_2} = \eta_{diff}^{O_2} = -\frac{RT_{FC}}{2\beta_{O_2}\mathcal{F}} ln\left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{Eq}}\right) \qquad \textbf{(III-84)}$$

Le premier paramètre à extraire sera $\beta_{O_2}$. En effet, l'expérience a montré que la stricte prise en compte des ordres réactionnels donnés par la théorie de la cinétique chimique est insuffisante. Dans les modèles trouvés dans la littérature, il est d'ailleurs souvent nécessaire d'altérer la valeur de ces ordres réactionnels, en la considérant comme étant dépendante de la densité de courant, comme dans [Ant01], ou imposée à l'unité, comme dans [Qia07].

Pour décrire les pertes engendrées par la diffusion de l'$O_2$, il est nécessaire de calculer $C_{O_2}$ à l'endroit du site réactionnel, situé à une distance effective $\delta_{O_2}^{eff}$ de la surface de la cathode. Pour ce faire, nous allons décrire le phénomène diffusif comme cela a été fait pour la vapeur d'eau au III.1.2.3.2. Nous allons donc utiliser une loi de Fick, en régime stationnaire, et la développer exactement de la manière qui a déjà été décrite.
Ici, la diffusion se déroule entre la surface de la cathode, où la concentration d'$O_2$ est donnée par $C_{O_2}^{surf}$, et le site actif, à travers une surface effective $S_{O_2}^{eff}$. Celle-ci est au mieux égale à la surface active (et donc accessible par l'$O_2$), mais pourra être restreinte par la présence d'eau liquide dans le milieu poreux. Le flux d'$O_2$ diffusant est supposé constant à courant donné, et imposé par sa réduction. Il sera autrement dit égal au flux consommé $J_{O_2}^{Cons}$. Cela donnera donc, par analogie avec (III-35) :

$$J_{O_2}^{Cons} = \frac{D_{O_2}^{eff} . S_{O_2}^{eff}}{\delta_{O_2}^{eff}} \left(C_{O_2}^{surf} - C_{O_2}\right) \qquad \textbf{(III-85)}$$

Or, la loi de Faraday donne :

$$J_{O_2}^{Cons} = \frac{I_{FC} + I_n}{4\mathcal{F}} \qquad \textbf{(III-86)}$$

De plus, la concentration d'$O_2$ à la surface subit les mêmes mécanismes de

diffusion/convection à l'extérieur de la µPEMFC que la vapeur d'eau. Par analogie avec l'Eq.(III-29), en tenant compte de (III-86), et en considérant que la résistance de diffusion/convection est indépendante de l'espèce concernée, alors :

$$C_{O_2}^{surf} = C_{O_2}^{\infty} - Z_{d\|c}^{eff} \frac{I_{FC} + I_n}{4\mathcal{F}} \qquad \textbf{(III-87)}$$

Où $C_{O_2}^{\infty}$ est la concentration d'$O_2$ "suffisamment loin" de la µPEMFC, c'est-à-dire non affectée par celle-ci. Dans l'atmosphère, le ratio $P_{N_2}^{\infty}/P_{O_2}^{\infty}$ entre la pression partielle d'azote et celle de l'$O_2$ est à peu près constant et connu (environ 80 parts pour 20). Si l'on approche l'atmosphère comme étant un gaz parfait uniquement constituée d'eau, d'azote, et de dioxygène, alors :

$$P_{O_2}^{\infty} + P_{H_2O}^{\infty} + P_{N_2}^{\infty} = P_a^{\infty} \qquad \textbf{(III-88)}$$

Soit :

$$C_{O_2}^{\infty} = \frac{1}{RT_a} \frac{P_a^{\infty} - P_{H_2O}^{\infty}}{\frac{P_{N_2}^{\infty}}{P_{O_2}^{\infty}} + 1} \qquad \textbf{(III-89)}$$

Enfin, si la µPEMFC est laissée au repos ($I_{FC} + I_n = 0$), à température imposée $T_{FC}$, alors à l'équilibre nous aurons, en vertu de (III-85), (III-86) et (III-87) :

$$C_{O_2} = C_{O_2}^{Eq} = C_{O_2}^{surf} = C_{O_2}^{\infty} \qquad \textbf{(III-90)}$$

Il vient donc que :

$$C_{O_2}^{Eq} = C_{O_2}^{\infty} \qquad \textbf{(III-91)}$$

Nous pouvons donc maintenant calculer $C_{O_2}/C_{O_2}^{Eq}$ en fonction de grandeurs connues: si l'on reprend (III-85), et que l'on y injecte (III-86), (III-91) et (III-87), alors :

$$\frac{I_{FC} + I_n}{4\mathcal{F}} = \frac{D_{O_2}^{eff} . S_{O_2}^{eff}}{\delta_{O_2}^{eff}} \left( C_{O_2}^{Eq} - Z_{d\|c}^{eff} \frac{I_{FC} + I_n}{4\mathcal{F}} - C_{O_2} \right) \qquad \textbf{(III-92)}$$

Soit :

$$\frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{Eq}} = 1 - (I_{FC} + I_n) \left( \frac{Z_{d\|c}^{eff}}{4\mathcal{F} C_{O_2}^{Eq}} + \frac{\delta_{O_2}^{eff}}{4\mathcal{F} D_{O_2}^{eff} . S_{O_2}^{eff} . C_{O_2}^{Eq}} \right) \qquad \textbf{(III-93)}$$

D'où :

$$\frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{Eq}} = \left( 1 - \frac{(I_{FC} + I_n)}{I_{lim}^{O_2}} \right) \qquad \textbf{(III-94)}$$

Avec

$$I_{lim}^{O_2} = \frac{4\mathcal{F} D_{O_2}^{eff} . S_{O_2}^{eff} . C_{O_2}^{Eq}}{Z_{d\|c}^{eff} . D_{O_2}^{eff} . S_{O_2}^{eff} + \delta_{O_2}^{eff}} \qquad \textbf{(III-95)}$$

Le courant limite de diffusion de l'$O_2$, $I_{lim}^{O_2}$, exprimé en ampères, est une grandeur classique en électrochimie. Par construction, il est tel que, lorsqu'il est atteint, la concentration en $O_2$ au niveau du site actif est nulle (C.f Eq: (III-94)). Plus on s'en approche par valeurs inférieures, et plus on met en exergue les difficultés qu'a l'$O_2$ à diffuser dans la cathode pour arriver au lieu de la réaction, celles-ci ayant un coût, quantifié par $\eta_{diff}^{O_2}$ :

$$\eta_{diff}^{O_2} = -\frac{RT_{FC}}{2\beta_{O_2}\mathcal{F}} ln\left(1 - \frac{(I_{FC} + I_n)}{I_{lim}^{O_2}}\right) \quad \textbf{(III-96)}$$

#### III.1.3.1.7. **Pertes liées au transport des protons**

Nous avons vu au Chapitre II que la µPEMFC était très sensible à l'assèchement, et que la répercussion de cet assèchement sur la réponse électrique ne pouvait s'expliquer par les uniques variations de conductivité du Nafion avec son hydratation, c'est-à-dire par $\eta_\Omega$. Nous avions alors établi que l'eau liquide présente dans la cathode influait sur une autre perte de manière forte. Du point de vue de ce qui a été décrit plus haut, il pourrait s'agir soit d'une action de *s* sur $\eta_{act}$, soit de son action sur $\eta_{trans}^{H^+}$, les deux pouvant être combinées.
Nous devons donc nous efforcer de décrire $\eta_{trans}^{H^+}$. Celle-ci dépend de la concentration de protons $C_{H^+}$ au lieu de la réaction. Les protons peuvent y être acheminés directement par la membrane et par ses prolongements dans la matrice poreuse cathodique, plus ou moins efficacement : nous considérons que cette part est prise en compte par $R_{élec}$, qui contient l'information de la qualité du transport "par conduction" des protons.
Les protons peuvent aussi se déplacer directement dans l'eau liquide contenue dans les pores cathodiques, par exemple à partir de la membrane ou de l'un de ses prolongements, pour rejoindre un site actif, éventuellement isolé du Nafion (C.f. Figure III-6). C'est ce transport qui sera étudié pour connaître $C_{H^+}$. Dans ce cadre, les variations de *s* auront une forte influence.

Les protons sont des ions à part, en ce sens que ce sont des particules élémentaires (noyau constitué d'un unique proton, sans électron). Ils interagissent de ce fait de manière très particulière avec leur environnement, et, plus précisément, ne se déplacent pas dans l'eau liquide comme le ferait un autre ion. La première chose à noter à ce sujet est qu'ils n'y existent en réalité jamais sous la forme d'une entité intacte : ils doivent s'associer aux molécules d'eau. La deuxième chose à noter est que leur déplacement est anormalement rapide ([Agm95], [Cus97], [Mar08]) si on le compare à celui d'autres ions, et en regard de la taille du proton. Une théorie très répandue et très appuyée à ce sujet trouve sa source dans les travaux publiés par Theodor Grothuss en 1806. Grothuss a proposé un mécanisme, portant son nom, pour expliquer le déplacement des protons dans l'eau. Aujourd'hui, ce mécanisme a été revu, corrigé, complexifié, et panaché sur un large éventail de possibilités, destinées à divers domaines (composant électrochimiques, biologie,…), mais garde le nom générique de "mécanisme de Grothuss ".
De manière générale et très simplifiée, il s'agit d'expliquer le déplacement des protons par un processus de "diffusion structurelle".
Un proton s'associe à une molécule d'eau, pour former un ion hydronium $H_3O^+$. Celui-ci pourra alors être lié à d'autres molécules d'eau, formant alors des complexes permettant d'affiner la description du mécanisme (cation de Eigen $H_9O_4^+$, cation de Zundel $H_5O_2^+$). Quoiqu'il en soit, en "s'appropriant" une des deux liaisons hydrogène de la molécule d'$O_2$ de cette molécule d'eau, le proton en chasse un autre. Celui-ci va alors devoir s'associer à une autre molécule d'eau, très proche dans un liquide, sur laquelle il va provoquer le même mécanisme.
Vu des bornes, le proton a "sauté" instantanément d'une molécule à l'autre, et son "déplacement" d'un point A à un point B du liquide est très rapide. Ce saut est souvent décrit comme un saut quantique, par effet tunnel, du proton. Celui-ci est d'ailleurs parfois mis en

regard avec le saut quantique d'électrons se produisant dans la jonction PN surdopée d'une diode à effet tunnel, comme par exemple dans [Yat07]. Nous verrons plus tard ce que cette comparaison a d'intéressant.

En tous les cas, cette description du transport protonique est très complexe, et est peu adaptée à l'échelle de notre modèle. Une autre méthode, moins proche de la réalité mais plus classique dans son approche, consiste à décrire le proton comme un ion standard, en utilisant l'équation de Nernst-Plank. Celle-ci décrit le transport d'espèces chargées (ions) dans un fluide, motivé par une différence de potentiel (migration) et par une différence de concentrations (diffusion). Dans le cas des protons, elle peut être écrite, avec nos notations, en suivant le développement fait par [Wan07] sur une dimension :

$$\frac{\partial C_{H^+}}{\partial t} = D_{H^+}^{eff} \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial C_{H^+}}{\partial z} + C_{H^+} \frac{\mathcal{F}}{RT_{FC}} \frac{\partial V}{\partial z}\right) \qquad \textbf{(III-97)}$$

Où $\partial V/\partial z$ est la variation de potentiel au fil du chemin que devra emprunter le proton dans l'eau liquide. En considérant le potentiel comme étant uniforme dans le volume de la cathode, nous négligerons ce terme, considérant ainsi que dans un volume d'eau donné, à l'intérieur d'un pore, les protons ne seront transportés que par diffusion : cette hypothèse est très forte, même si elle est faite ailleurs dans la littérature ([Cho4]). De plus, nous sommes en régime permanent, donc $C_{H^+}$ est indépendant de *t*. Cela nous ramène à une deuxième loi de Fick en régime permanent, comme à l'Eq.(III-22) :

$$j_{H^+}^{Cons} = \frac{I_{FC} + I_n}{\mathcal{F}} = D_{H^+}^{eff} \frac{\partial C_{H^+}}{\partial z} \qquad \textbf{(III-98)}$$

Ce qui mène, selon les mêmes hypothèses formulées pour l'$O_2$ et la vapeur d'eau, à :

$$\frac{I_{FC} + I_n}{\mathcal{F}} = \frac{D_{H^+}^{eff} . S_{H^+}^{eff}}{\delta_{H^+}^{eff}} \left(C_{H^+}^0 - C_{H^+}\right) \qquad \textbf{(III-99)}$$

Le sens de $\delta_{H^+}^{eff}$ et $S_{H^+}^{eff}$ sera discuté au III.1.3.2.2. Par ailleurs, connaître $C_{H^+}^0$, concentration des protons à l'origine du chemin diffusif, nécessiterait d'aller vers une modélisation fine du mécanisme de transport par conduction des protons dans la membrane, comme ce qui est fait dans [Tha00]. Ceci n'ayant pas été l'objet de cette thèse, nous, prendrons $C_{H^+}^0$ constant, et poserons dans un premier temps :

$$C_{H^+}^0 = C_{H^+}^{Eq} \qquad \textbf{(III-100)}$$

Ici aussi nous formulons une hypothèse forte.
$C_{H^+}^{Eq}$ n'est par ailleurs pas une donnée très documentée dans la littérature. D'après ce que nous avons pu trouver, [Wan07] est une des rares références en traitant, et proposant
$C_{H^+}^{Eq}$= 120 mol.m$^{-3}$. Nous utiliserons donc une valeur de cet ordre de grandeur dans notre modèle.
Dans ce cadre, nous avons:

$$\frac{I_{FC} + I_n}{\mathcal{F}} \frac{\delta_{H^+}^{eff}}{D_{H^+}^{eff} . S_{H^+}^{eff} . C_{H^+}^{Eq}} = \left(1 - \frac{C_{H^+}}{C_{H^+}^{Eq}}\right) \qquad \textbf{(III-101)}$$

Soit:

$$\frac{C_{H^+}}{C_{H^+}^{Eq}} = \left(1 - \frac{(I_{FC} + I_n)}{I_{lim}^{H^+}}\right) \quad \textbf{(III-102)}$$

Avec:

$$I_{lim}^{H^+} = \frac{\mathcal{F}.D_{H^+}^{eff}.S_{H^+}^{eff}.C_{H^+}^{Eq}}{\delta_{H^+}^{eff}} \quad \textbf{(III-103)}$$

Dès lors:

$$\eta_{trans}^{H^+} = \eta_{diff}^{H^+} = -\frac{RT_{FC}}{2\beta_{H^+}\mathcal{F}} ln\left(1 - \frac{(I_{FC} + I_n)}{I_{lim}^{H^+}}\right) \quad \textbf{(III-104)}$$

Nous disposons donc d'une loi simple pour décrire le très délicat phénomène de transport des protons dans l'eau liquide des pores, basée sur un mécanisme de diffusion classique. Celle-ci est échafaudée à partir d'hypothèses fortes, et qui pourront être discutées par la suite. Elle a cependant l'avantage de prendre en compte l'aspect limitant que pourrait avoir le transport des protons à la cathode, dans le cas où celle-ci ne serait pas assez hydratée (influence de $s$ sur $I_{lim}^{H^+}$). A cette occasion, elle pourrait représenter la perte électrique liée à l'assèchement $\eta_{as}$ évoquée au Chapitre II.

## III.1.3.2. Influence de *s* sur les pertes

Nous allons maintenant introduire l'influence de *s* sur les pertes de ce modèle. $R_{élec}$ étant mesuré, nous considérons qu'il n'est pas nécessaire de prendre en compte l'impact de *s* sur $\eta_\Omega$. Restent les pertes de diffusion de l'$O_2$, de diffusion des protons, et d'activation.

### III.1.3.2.1. **Pertes de diffusion de l'$O_2$**

La description de ces pertes se fait par les mêmes objets que celle du phénomène d'évaporation, les deux ayant pour source le même fond physique : la diffusion au sein du milieu poreux de la cathode, plus ou moins encombré par l'eau liquide. Cela va nous permettre d'intégrer l'influence de *s* de la même manière: dans le cas de l'$O_2$, la saturation agira donc sur $D_{O_2}^{eff}$, $S_{O_2}^{eff}$, et $\delta_{O_2}^{eff}$, par le biais des fonctions $g_{O_2}(s)$, $h_{O_2}(s)$, et $i_{O_2}(s)$ proposées au III.1.2.3.3.
Afin de les expliciter, nous devons cependant nous poser les mêmes questions à propos de la diffusion de l'$O_2$ que celles que nous nous sommes posées au sujet de la diffusion de la vapeur d'eau au III.1.2.3.4 : quel sera le sens de variation de $g_{O_2}(s)$, $h_{O_2}(s)$, et $i_{O_2}(s)$ ?

L'$O_2$ circulera, comme la vapeur d'eau, le long des chemins diffusifs laissés ouverts par absence d'eau liquide.
Ainsi, premièrement, exactement comme pour la vapeur d'eau, plus il y aura d'eau liquide, plus le chemin diffusif effectif emprunté sera tortueux. Nous aurons donc :

$$D_{O_2}^{eff} = \varepsilon^a (1-s)^{b_{O_2}} D_{O_2} \quad \textbf{(III-105)}$$

Le raisonnement concernant la longueur de diffusion effective de la vapeur d'eau peut aussi être repris pour l'$O_2$ : plus il y aura d'eau liquide, plus les chemins diffusifs disponibles seront globalement courts (tortuosité mise à part), ayant plus de chance d'être écourtés par la présence d'une goutte d'eau :

$$\delta_{O_2}^{eff} = (1-s)^{b_{O_2}} \langle \delta_K \rangle \quad \textbf{(III-106)}$$

Ici, $\langle \delta_K \rangle$ a globalement le même sens que celui qui était employé pour la diffusion de la vapeur.
En ce qui concerne la surface effective de diffusion de l'$O_2$, en revanche, le raisonnement ne peut être le même. Lorsqu'une goutte d'eau liquide encombre un chemin diffusif, elle en réduit purement et simplement la section. Plus il y aura d'eau dans le milieu poreux de la cathode, plus la surface de diffusion de l'$O_2$ sera faible :

$$S_{O_2}^{eff} = (1-s)^{b_{O_2}} \langle S_K^{O_2} \rangle \qquad \textbf{(III-107)}$$

$\langle S_K^{O_2} \rangle$ devrait être proche de la notion de surface active maximale. Cependant, nous ne disposons pas d'éléments pour connaître cette surface active précisément, et l'extraction d'un $\langle S_K^{O_2} \rangle$ ne s'équilibrerait qu'arbitrairement avec celle d'un $D_{O_2}^0$. Nous fixerons donc $\langle S_K^{O_2} \rangle = \langle S_K \rangle$, défini pour la diffusion de la vapeur d'eau, et considérant que l'erreur de cette hypothèse se répecutera dans la valeur extraite de $D_{O_2}^0$. Ainsi :

$$S_{O_2}^{eff} = (1-s)^{b_{O_2}} \langle S_K \rangle \qquad \textbf{(III-108)}$$

Ces dépendances peuvent dès lors être injectées dans l'expression de $I_{lim}^{O_2}$, donnée par l'Eq. (III-95) :

$$I_{lim}^{O_2}(s) = \frac{\varepsilon^a (1-s)^{2b_{O_2}} . 4\mathcal{F} D_{O_2} . \langle S_K \rangle . C_{O_2}^{Eq}}{Z_{d\|c}^{eff} . \varepsilon^a (1-s)^{2b_{O_2}} D_{O_2} . \langle S_K \rangle + (1-s)^{b_{O_2}} \langle \delta_K \rangle} \qquad \textbf{(III-109)}$$

Nous avons donc:

$$I_{lim}^{O_2}(s) = \frac{\varepsilon^a (1-s)^{b_{O_2}} . 4\mathcal{F} D_{O_2} . \langle S_K \rangle . C_{O_2}^{Eq}}{Z_{d\|c}^{eff} . \varepsilon^a (1-s)^{b_{O_2}} D_{O_2} . \langle S_K \rangle + \langle \delta_K \rangle} \qquad \textbf{(III-110)}$$

Si nous prenons en compte la dépendance de $D_{O_2}$ à la température, donnée par (III-52), alors les paramètres fondamentaux à extraire pour décrire la diffusion de l'$O_2$ sont $D_{O_2}^0$, $\beta_{O_2}$, et $b_{O_2}$.

#### III.1.3.2.2. **Pertes de diffusion protoniques**

Pour les raisons évoquées au début du paragraphe précédent, la même méthode peut être employée pour décrire l'influence de *s* sur les pertes liées à la diffusion des protons.
Ceci étant dit, les protons diffusent dans l'eau liquide, et non pas dans l'espace qu'elle n'occupe pas.
De plus, telles que nous envisageons les choses, leur déplacement dans l'eau liquide hors du Nafion se fera sur de très petites distances, très localement (Nous partons du principe que les protons préfèreront, "s'ils ont le choix", se déplacer dans du Nafion hydraté).
Prenons un exemple dans lequel elle aurait une raison de se produire : considérons une micro cavité, dans le milieu poreux cathodique, contenant un grain de platine, qui ne soit localement pas en contact avec le Nafion, mais seulement avec du carbone (Figure III-6).

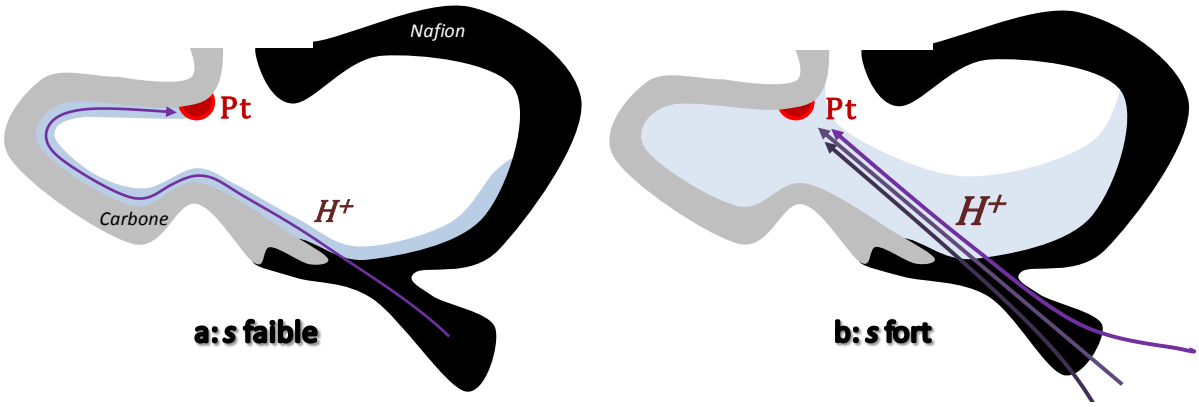



**Figure III-6: Schématisation d'une vue en coupe d'une cavité du milieu poreux : illustration imagée de l'influence de l'augmentation de *s* sur la diffusion des $H^+$**

La première chose à remarquer est qu'il est difficile d'imaginer, sur de très petites distances, que le chemin diffusif ait le temps d'être très tortueux. De même, là où les collisions des molécules d'un gaz avec des parois du milieu étaient facilement "visualisables", il paraît plus délicat d'invoquer le même phénomène pour la diffusion des protons, au vu de leur mécanisme réel de déplacement (C.f. III.1.3.1.7)…
Nous considérerons donc que la diffusivité effective de celui-ci ne dépend pas de *s* :

$$D_{H^+}^{eff} = \varepsilon^a D_{H^+} \qquad \textbf{(III-111)}$$

Notons ici cependant que la dépendance à la température de la diffusivité d'une particule chargée se déplaçant dans un liquide, ne doit non pas être exprimée sous la forme de la relation (III-52), dédiée aux gaz, mais par une relation de type Einstein-Smoluchowski, plus adaptée à cet usage. Exprimée dans le cadre de notre description, elle donne :

$$D_{H^+}(T_{FC}) = D_{H^+}^0 \frac{T_{FC}}{298} \qquad \textbf{(III-112)}$$

Ceci étant dit, s'il y a beaucoup d'eau dans la cathode, le trajet d'un proton entre son point de sortie du Nafion et un grain de Pt aura de grandes chances de pouvoir être direct. S'il y a moins d'eau, le trajet sera assez lisse, mais plus long (C.f. Figure III-6) :

$$\delta_{H^+}^{eff} = (1-s)^{b_{H^+}} \langle \delta_K^{H^+} \rangle \qquad \textbf{(III-113)}$$

Cependant, la longueur moyenne de diffusion des $H^+$ sera beaucoup plus faible que celle que nous avons considérée pour la diffusion de la vapeur et de l'$O_2$ : même dans une cathode presque pleine d'eau ($s \to 1$), les protons diffuserons toujours hors du Nafion sur des distances très courtes. C'est pourquoi nous employons un $\langle \delta_K^{H^+} \rangle$ dans (III-113).

Enfin, dans les mêmes considérations, et en s'appuyant sur la Figure III-6, on constate que la surface de diffusion est croissante avec *s* :

$$S_{H^+}^{eff} = s^{b_{H^+}} \langle S_K^{H^+} \rangle \qquad \textbf{(III-114)}$$

En ce qui concerne la surface de diffusion, elle serait, si $s \to 1$ et dans le cadre de notre description de la diffusion protonique, limitée par la surface développée du Pt reposant uniquement sur du carbone, soit une partie de la surface active. $\langle S_K^{H^+} \rangle$ pourrait donc être différente (inférieure ou supérieure) de $\langle S_K \rangle$, qui représenterait plus une surface moyenne ouverte à l'extérieur.
Si l'on reprend l'Eq.(III-103), on a alors :

$$I_{lim}^{H^+}(s) = \left(\frac{s}{1-s}\right)^{b_{H^+}} \frac{\varepsilon^a \mathcal{F} D_{H^+} \langle S_K^{H^+} \rangle . C_{H^+}^{Eq}}{\langle \delta_K^{H^+} \rangle} \qquad \textbf{(III-115)}$$

Les paramètres à extraire pour qualifier la diffusion protonique devraient donc être $D_{H^+}^0$, $\beta_{H^+}$, $b_{H^+}$, $\langle S_K^{H^+} \rangle$, et $\langle \delta_K^{H^+} \rangle$. Cependant, si l'on se réfère à (III-115), on constate encore une fois qu'il est impossible de distinguer l'influence de $\langle S_K^{H^+} \rangle$, $\langle \delta_K^{H^+} \rangle$, et $D_{H^+}^0$: leur pondération dans le terme $D_{H^+} \langle S_K^{H^+} \rangle / \langle \delta_K^{H^+} \rangle$ ne pourrait être qu'arbitraire. Afin de réduire le nombre de paramètres, nous ferons donc le choix de poser :

$$\langle S_K^{H^+} \rangle = \langle S_K \rangle \quad \text{et} \quad \langle \delta_K^{H^+} \rangle = \langle \delta_K \rangle \qquad \textbf{(III-116)}$$

Dans ce cas, nous aurons:

$$I_{lim}^{H^+}(s) = \left(\frac{s}{1-s}\right)^{b_{H^+}} \frac{\varepsilon^a \mathcal{F} D_{H^+} \langle S_K \rangle . C_{H^+}^{Eq}}{\langle \delta_K \rangle} \qquad \textbf{(III-117)}$$

Dans ce cadre, a l'instar de ce qui a été fait pour l'$O_2$, les différences entre $\langle S_K^{H^+} \rangle$ et $\langle S_K \rangle$ et entre $\langle \delta_K^{H^+} \rangle$ et $\langle \delta_K \rangle$ seront numériquement reportées dans l'extraction que nous ferons de $D_{H^+}^0$. Encore une fois, la définition de $D_{H^+}^0$ n'est que sémantique, et ce paramètre aura de fortes chances de prendre des valeurs différentes de celles prévues par l'expérimentation dédiée et la théorie pure et dure.
Quoiqu'il en soit, les paramètres à connaître pour décrire *in fine* la diffusion protonique seront $D_{H^+}^0$, $\beta_{H^+}$, $b_{H^+}$.

#### III.1.3.2.3. **Pertes d'activation**

Dans la littérature, il est très courant de voir les auteurs faire dépendre la surface active effective $S_{act}^{eff}$ de $s$, comme cela a déjà été évoqué au III.1.2.3.3 via l'Eq.(III-42). Plus précisément, cette dépendance est reportée directement sur $I_0^0$, celui-ci étant par nature proportionnel à $S_{act}^{eff}$. On trouve donc très régulièrement, comme dans [Wan01], [Wan08b], [Cha06], ou [Luo07], la forme suivante :

$$I_0^0 = I_0^{max} \ (1-s)^{b_{act}} \qquad \textbf{(III-118)}$$

Cette formulation traduit le fait que s'il y a trop d'eau liquide, la surface active sera diminuée : par noyage, le nombre de grains de Pt respectant les conditions du point triple réduira. Si nous devions employer une relation analogue pour modéliser la µPEMFC, il nous faudrait aussi prendre en compte sa propension à s'assécher. Un grain de Pt dont le voisinage est sec ne pourra être actif. Nous aurions donc, en restant dans la même philosophie de représentation de l'influence de l'eau, une relation du type :

$$I_0^0 = I_0^{max} \, s^{b_{act\,1}} \ (1-s)^{b_{act\,2}} \qquad \textbf{(III-119)}$$

Dans laquelle il serait possible d'avoir $b_{act\,2} = 0$ ou $b_{act\,2} = b_{act\,1}$.

Cependant, nous devons nous poser la question de la redondance de l'introduction de cette dépendance de $\eta_{act}$ à $s$, avec les dépendances de $\eta_{diff}^{O_2}$ et $\eta_{diff}^{H^+}$ à $s$.
En effet, ces pertes par diffusion intègrent déjà le fait que les espèces qu'elles concernent ont plus ou moins de mal à arriver jusqu'aux sites actifs. C'est d'autant plus vrai pour la prise en compte de l'assèchement par une difficulté de circulation des protons, étant donnée la description très locale qui a été faite de leur déplacement diffusif. Plus grandes seront les difficultés éprouvées par ces espèces à atteindre les grains de Pt, plus grand sera le nombre moyen de sites inactivés.
Quel élément justifierait de prendre en compte, en plus de cela, une difficulté de circulation ultra localisée des espèces, conduisant potentiellement à une réduction de $I_0^0$, et donc de $S_{act}^{eff}$ ?
Cela ne reviendrait-il pas à compter deux fois l'influence de l'eau sur les mêmes phénomènes, et donc de surévaluer les pertes qu'elle engendre ?

A la lumière de ces considérations, nous avons choisi, par prudence, de ne pas faire dépendre la surface d'activation de $s$, considérant que les pertes par diffusion contiennent implicitement l'information des variations de la surface active effective.
De ce fait, les paramètres à extraire pour qualifier les pertes d'activation seront $I_0^0$ et $\alpha$.

### III.1.3.3. Conclusion sur la construction du modèle

Nous disposons d'un modèle électrique, quasistatique et macroscopique, prenant en compte l'influence des conditions opératoires $(T_{FC}, T_a, HR_a)$ et de $I_{FC}$ sur $V_{FC}$.
Par le biais de (III-57), nous avons :

$$\boldsymbol{s} = s(\boldsymbol{I_{FC}}; \boldsymbol{T_{FC}}, \boldsymbol{T_a}, \boldsymbol{HR_a}) \qquad \textbf{(III-120)}$$

D'autre part, par le biais des travaux du III.1.3.2 :

$$V_{FC} = E_{rev} - \eta_{act}(\boldsymbol{I_{FC}}, \boldsymbol{T_{FC}}) - \eta_{diff}^{O_2}(\boldsymbol{I_{FC}}, \boldsymbol{T_{FC}}, \boldsymbol{s}) - \eta_{diff}^{H^+}(\boldsymbol{I_{FC}}, \boldsymbol{T_{FC}}, \boldsymbol{s}) - \eta_{\Omega}(\boldsymbol{I_{FC}}) \qquad \textbf{(III-121)}$$

Les paramètres fondamentaux permettant d'écrire le modèle à ce stade sont regroupés et classés dans le Tableau III-3 ; les éléments géométriques propres à la µPEMFC sont résumés dans le Tableau III-2.

| ***Paramètres*** | ***Nom*** | ***unités*** |
|---|---|---|
| $a$ | Coefficient de correction de la porosité | ∅ |
| $\varepsilon$ | Porosité effective de la cathode | ∅ |
| $\delta_K^{geo}$ | Epaisseur géométrique de la cathode | m |
| $S_K^{geo}$ | Surface géométrique de la cathode | $m^2$ |

**Tableau III-2: Eléments géométriques caractéristiques de la µPEMFC**

| ***Elément modélisé*** | ***Paramètres*** | ***Nom*** | ***unités*** |
|---|---|---|---|
| Diffusion/convection dans l'atmosphère au voisinage de la cathode | $Z_{d\|c}^{eff}$ | Résistance de diffusion/convection atmosphérique effective | $s.m^{-3}$ |
| Crossover, réactions parasites | $I_n$ | Courant interne | A |
| Evaporation dans le milieu poreux | $D_{H_2O}^0$ | Diffusivité de la vapeur d'eau dans l'air à 298K | $m^2.s^{-1}$ |
| | $b_{H_2O}$ | Coefficient de sensibilité de la vapeur d'eau à la présence d'eau liquide | ∅ |
| Activation | $I_0^0$ | Courant d'échange équivalent à 298K | A |
| | $\alpha$ | Coefficient de transfert équivalent | ∅ |
| Diffusion de l'$O_2$ | $D_{O_2}^0$ | Diffusivité de l'$O_2$ dans l'air à 298K | $m^2.s^{-1}$ |
| | $b_{O_2}$ | Coefficient de sensibilité de l'$O_2$ à la présence d'eau liquide | ∅ |
| | $\beta_{O_2}$ | Coefficient de transfert corrigé pour l'$O_2$ | ∅ |
| Diffusion des $H^+$ | $D_{H^+}^0$ | Diffusivité des $H^+$ dans l'eau liquide à 298K | $m^2.s^{-1}$ |
| | $b_{H^+}$ | Coefficient de sensibilité des $H^+$ à la présence d'eau liquide | ∅ |
| | $\beta_{H^+}$ | Coefficient de transfert corrigé pour les $H^+$ | ∅ |

**Tableau III-3: Paramètres à extraire pour le modèle**

# III.2. COMPARAISON DU MODELE AVEC LA MESURE : A LA RECHERCHE D'UN JEU DE PARAMETRES FONDAMENTAUX

## III.2.1. Mesures utilisées

Notre objectif est de trouver un jeu de paramètres tel que le modèle quasistatique soit cohérent avec la mesure sur un large panel de conditions opératoires. Il nous faut donc disposer d'un jeu de mesures, réalisées dans les conditions les plus proches possibles du QS, sur une unique µPEMFC, et sur un large éventail de conditions opératoires.
Or, nous avons vu au Chapitre II qu'expérimentalement, la notion de régime QS était loin d'être évidente sur les µPEMFC. Il a en effet été mis en évidence que, selon certaines caractéristiques de la méthode de tracé choisie, et l'établissement des conditions initiales, des phénomènes "exotiques" pouvaient se manifester, mettant en danger la nature réellement QS et représentative de la courbe obtenue, ainsi que sa reproductibilité.
A ce titre, il a maintes fois été mis en avant que la technique de tracé de N. Karst, menant à des résultats prouvés reproductibles, permettait par construction de repousser de nombreux pièges. Il a aussi été dit que les résultats obtenus par son biais étaient, dans le panel de mesures à notre disposition, ce qu'il y avait de plus proche du régime QS. A cela s'ajoute enfin la quantité de courbes obtenues par N. Karst sur une même µPEMFC, sous des conditions opératoires très variées, donnant des réponses électriques très variées.
C'est donc d'un jeu de ses mesures ([Kar09]) que nous allons partir pour paramétrer notre modèle. Celles-ci ont déjà été évoquées au Chapitre II, (II.1.1.2). Elles sont réalisées dans huit conditions opératoires distinctes, résumées dans le Tableau III-4.

| | $\langle T_{FC}^{hyp} \rangle = T_a$ = 30°C | | | | $\langle T_{FC}^{hyp} \rangle = T_a$ = 45°C | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $HR_a$ (%) | 70 | 50 | 30 | 10 | 70 | 50 | 30 | 10 |

**Tableau III-4: Conditions opératoires balayées lors de la campagne de mesure de N. Karst**

$T_{FC}^{hyp}$ est la température hypothétiquement, ou "censée être" imposée à la µPEMFC, et $\langle T_{FC}^{hyp} \rangle$ est a valeur moyenne. Nous reviendrons sur cette notation au III.2.2.1.1. La pile était alors montée sur un sucre d'aluminium (C.f. Chapitre II), et équipée d'un capot à 40% d'ouverture (C.f. [Kar09]), et la mesure est faite en débit d'$H_2$ légèrement circulant.

A chaque point, en vertu de la méthode décrite au Chapitre II, une SIE a été faite à chaque point de chaque courbe, nous donnant accès à une mesure de $R_{élec}$ (Figure III-7).

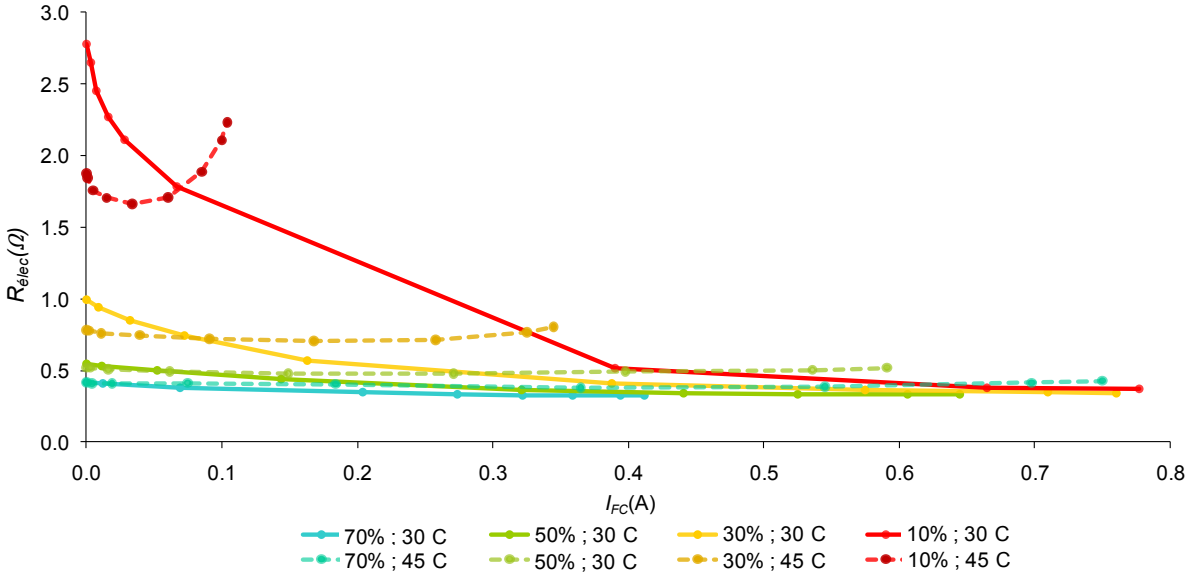



**Figure III-7: $R_{élec}$ mesuré au fil de chaque courbe**
$\left(\boldsymbol{HR_a}\ (\%)\ ;\ \langle \boldsymbol{T_{FC}^{hyp}} \rangle = \boldsymbol{T_a}\right)$

Notre objectif est donc de trouver une et une seule valeur pour chacun des paramètres du Tableau III-3, le jeu obtenu devant permettre au modèle de représenter le comportement de la µPEMFC sur les 8 conditions climatiques du Tableau III-4.

## III.2.2. Paramétrage du modèle

Une hypothèse très forte pour le paramétrage du modèle sera de fixer $Z_{d\|c}^{eff}$ constant. Pour rappel, $Z_{d\|c}^{eff}$ est la grandeur qui permet de connaître de la concentration de vapeur d'eau à la surface de la cathode, grâce à la connaissance de $I_{FC}$ et de la concentration de vapeur d'eau "loin de la cathode" (C.f. Eq.(III-29)). Ici, $Z_{d\|c}^{eff}$ intègre à la fois le phénomène de diffusion/convection prenant place dans l'atmosphère, et la présence du capot enchâssé sur la µPEMFC.

### III.2.2.1. Ajustements du modèle

#### III.2.2.1.1. **Introduction d'une $T_{FC}$ variable**

Lors des mesures, une température régulée $T_{FC}^{hyp}$ est censée avoir été imposée à la µPEMFC. Le contact entre le sucre d'aluminium accueillant la µPEMFC et le radiateur via lequel $T_{FC}^{hyp}$ est fixée est réalisé à travers une pâte thermique à faible résistance (<0.1K.W$^{-1}$). On peut donc supposer que la température du sucre est la même que celle du radiateur. Dans ce cadre, $T_{FC}^{hyp}$ est mesurée à leur interface. En revanche, la surface de contact entre la µPEMFC et le sucre d'aluminium est très faible. A cela ajoutons l'existence du flux circulant d'$H_2$, qui, si sa température est inférieure, même légèrement, à celle de la µPEMFC, peut contribuer à refroidir cette dernière.
Pour ces raisons, nous supposerons que la température réelle de la µPEMFC, $T_{FC}$, est potentiellement plus haute que la température lui étant supposément imposée $T_{FC}^{hyp}$. Le calcul de $T_{FC}$ se fera donc à partir de $T_{FC}^{hyp}$, à travers une résistance thermique $R_{th}$. Comme statué dans [Kar09], nous écrirons cette dépendance comme suit :

$$T_{FC} = T_{FC}^{hyp} + R_{th}\left(\frac{\Delta \mathrm{H}}{\mathrm{n}\mathcal{F}} - V_{FC}^{mes}\right)(I_{FC}^{mes} + I_n) \quad \textbf{(III-122)}$$

Nous considérons donc que la $T_{FC}$ est une donnée *observée*, car accessible à travers le paramètre $R_{th}$, qui lui sera extrait.

III.2.2.1.2. **Définition de $\langle \delta_K \rangle$ et $\langle S_K \rangle$**

Nous avions défini plus haut $\langle \delta_K \rangle$ et $\langle S_K \rangle$ comme étant une longueur et une surface de diffusion moyenne, liée aux caractéristiques géométriques de la µPEMFC, soit :

$$\langle \delta_K \rangle = f_\delta(\delta_K^{geo}) \text{ et } \langle S_K \rangle = f_S(S_K^{geo}) \quad \textbf{(III-123)}$$

Encore une fois, étant donnée notre approche, il est difficile de ne pas fixer arbitrairement les fonctions $f_\delta$ et $f_S$, qui de toute façon ne déboucheront que sur un $\langle \delta_K \rangle$ et un $\langle S_K \rangle$ constants. En ce qui concerne la longueur moyenne de diffusion, nous considérerons simplement :

$$\langle \delta_K \rangle = \delta_K^{geo} \quad \textbf{(III-124)}$$

Pour la surface moyenne de diffusion, définie au départ pour l'$O_2$ et la vapeur d'eau, nous savons qu'elle sera limitée par la présence du capot à 40% d'ouverture. Nous choisirons donc :

$$\langle S_K \rangle = 0.4 S_K^{geo} \quad \textbf{(III-125)}$$

Ces définitions sont arbitraires, mais simples. Les erreurs qu'elles contiennent seront, comme il l'a déjà été dit plus haut, répercutée dans l'extraction qui sera faite des $D_X^0$ .

## III.2.2.2. Résultats du modèle

Commençons par fixer les grandeurs géométriques utilisées (Tableau III-5).

| ***Paramètres*** | ***Valeur*** | ***unités*** |
|---|---|---|
| $a$ | 1.5 | ∅ |
| $\varepsilon$ | 0.4 | ∅ |
| $\delta_K^{geo}$ | 15 | µm |
| $S_K^{geo}$ | 1 | $cm^2$ |

**Tableau III-5: Dimensions caractéristiques de la µPEMFC**

La porosité correspond à ce qui a été mesuré par N. Karst dans [Kar09], par différentes méthodes, pour la couche active. Le paramètre $a$ est resté à sa valeur la plus courante, données sous certaines conditions de représentation par la théorie des milieux effectifs ([Lef03]).
$\delta_K^{geo}$ a été mesurée à environ 15µm, pour plusieurs µPEMFC, par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). $S_K^{geo}$ est de 1cm² environ, une fois déduite la surface occupée par les six contacts cathodiques et anodiques. Par ailleurs, en nous fiant à l'ordre de grandeur donné par la littérature ([Wan07]), nous avons posé $C_{H^+}^{Eq}$= 200mol.m$^{-3}$. Changer cette valeur reviendrait à changer la valeur du $D_{H^+}^0$ extraite.

En première approche, nous avons cherché "à la main" le jeu de paramètres donnant le meilleur résultat possible, cela nous permettant de manipuler directement le modèle, et de le "sentir". Etant donné le nombre de courbes mis en jeu, nous avons compartimenté notre recherche, séparant l'extraction issue des données obtenues à $\langle T_{FC}^{hyp} \rangle = T_a = 30°C$, de celle issue des données à $\langle T_{FC}^{hyp} \rangle = T_a = 45°C$, le but étant bien sûr de faire converger les deux jeux de paramètres vers un unique jeu. Voici un exemple de résultats, proche de la meilleure solution trouvée avec les hypothèses décrites dans tout ce qui précède (Figure III-8 et Figure III-9).

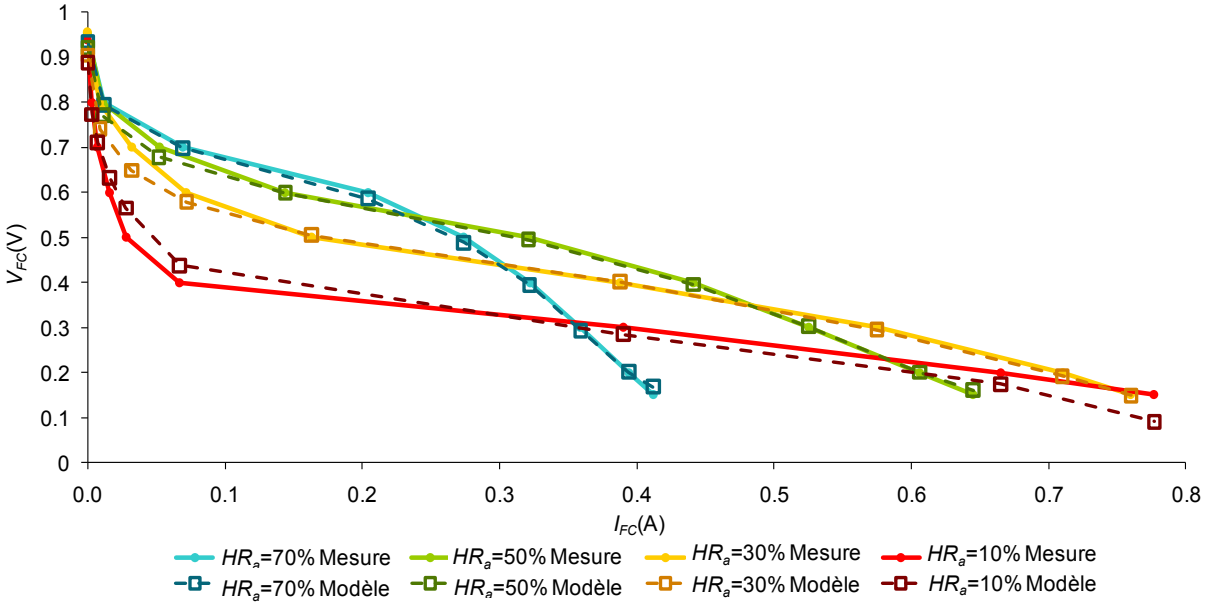



**Figure III-8: Comparaison modèle/mesure à $\langle T_{FC}^{hyp} \rangle = T_a = 30°C$**

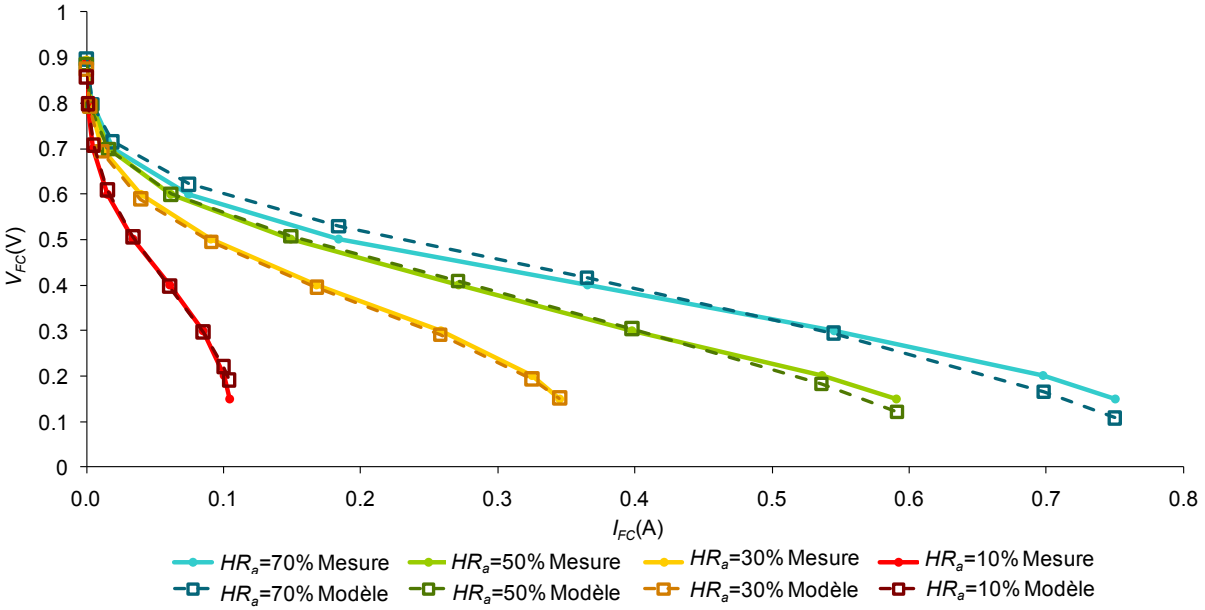



**Figure III-9: Comparaison modèle/mesure à $\langle T_{FC}^{hyp} \rangle = T_a = 45°C$**

Ces résultats sont obtenus avec le jeu de paramètres donné par le Tableau III-6.

| ***Elément modélisé*** | ***Paramètres*** | ***Valeurs*** | | ***unités*** |
|---|---|---|---|---|
| | | $\langle T_{FC}^{hyp} \rangle = 30°C$ | $\langle T_{FC}^{hyp} \rangle = 45°C$ | |
| Résistance thermique | $R_{th}$ | 10 | | $K.W^{-1}$ |
| Diffusion/convection dans l'atmosphère au voisinage de la cathode | $Z_{d\|c}^{eff}$ | $2,5.10^{5}$ | | $s.m^{-3}$ |
| Crossover, réactions parasites | $I_n$ | $7.10^{-4}$ | | A |
| Evaporation dans le milieu poreux | $D_{H_2O}^0$ | $4.10^{-5}$ | | $m^2.s^{-1}$ |
| | $b_{H_2O}$ | 2.70 | | ∅ |
| Activation | $I_0^0$ | $1.10^{-4}$ | $1.5.10^{-5}$ | A |
| | $\alpha$ | 0.3 | | ∅ |
| Diffusion de l'$O_2$ | $D_{O_2}^0$ | $9.10^{-6}$ | | $m^2.s^{-1}$ |
| | $b_{O_2}$ | 5 | | ∅ |
| | $\beta_{O_2}$ | 0.09 | | ∅ |
| Diffusion des $H^+$ | $D_{H^+}^0$ | $2.10^{-7}$ | $4,1.10^{-7}$ | $m^2.s^{-1}$ |
| | $b_{H^+}$ | 2.1 | | ∅ |
| | $\beta_{H^+}$ | 0.1 | | ∅ |

**Tableau III-6: Jeu de paramètres extrait**

Nous n'avons pas trouvé de jeu de paramètres aux antipodes de celui-ci permettant d'aussi bien approcher la mesure sur les 8 courbes simultanément : même s'il ne s'agit probablement pas de la solution optimale, ce jeu semble s'en approcher, et ne nous a absolument pas semblé correspondre à un minimum local, même si cela aurait besoin d'être conforté par une optimisation systématique et plus puissante.
En outre, nous pouvons d'ores et déjà constater que le jeu de paramètres n'est pas unifié et que, d'une température à l'autre, $I_0^0$ et $D_{H^+}^0$ sont différents: il nous a été impossible de faire autrement. Nous discuterons de ce point au III.2.2.3.1.

Par ailleurs, les pertes permettant de construire ces courbes de polarisation QS sont exposées par la Figure III-13 et Figure III-14, et sont étudiées au III.2.2.3.4. Nous allons maintenant analyser ces résultats, afin de tenter de voir si les valeurs prises par les paramètres sont plausibles et si le comportement qualitatif du modèle est logique. Nous essaierons aussi de mettre en relief les qualités et les défauts du modèle.

## III.2.2.3. Analyse des résultats

### III.2.2.3.1. **Valeurs et dispersion des paramètres**

Etudions les paramètres du Tableau III-6, en commençant par les paramètres indépendants de la température :
● Les $b_X$ sont des paramètres difficiles à situer, dans le sens où ils ne sont pas employés tels quels dans la littérature. Cependant, si l'on en reste à ce qui se fait sur la dépendance des $D_X^{eff}$

à $s$, alors les $b_X$ prennent des valeurs tout à fait normales (Cf. Tableau III-1).
● $\beta_{O_2}$ et $\beta_{H^+}$ sont des paramètres dont la formulation, pour ce que nous avons pu en voir, est propre au LAPLACE ; aussi, peu de points de comparaison sont disponibles. Parmi eux se trouvent néanmoins les extractions faites par G. Fontes dans sa thèse [Fon05]. Si l'on s'y réfère, les $\beta_X$ prennent des valeurs "classiques".
● $\alpha$ =0.3 est une valeur elle aussi commune.
● $I_n$ prend une valeur de l'ordre du mA, ce qui correspond à une valeur classique pour un courant interne : celui-ci n'ira pas, dans le cas d'une PEMFC saine, au-delà de quelques mA.cm$^{-2}$ ([San06], [Kar07], [Ina06]). Il est cependant important de noter que ce paramètre, dans ce chapitre, n'a pas fait l'objet d'une extraction aussi fine que les autres, ce qui explique le fait qu'il soit constant d'une condition opératoire à une autre (Tableau III-6). La valeur proposée est avant tout un bon compromis, d'un ordre de grandeur représentatif de ce qu'il doit être pour faire correspondre le modèle à la mesure.

A propos des $D_X^0$ : nous avions déjà intimé plus haut la plus grande prudence face à leurs valeurs, partant du fait que par construction, les $D_X^0$ ne sont pas "purs" :

● Ici, $D_{H_2O}^0$ est de 4.10$^{-5}$ m².s$^{-1}$, ce qui est cohérent avec ce que l'on peut retrouver dans la littérature (entre 2.10$^{-5}$ m².s$^{-1}$ et 4.10$^{-5}$ m².s$^{-1}$, C.f. [Wan08a], [Wan09], [Ber03], [Nam09]).
● $D_{O_2}^0$ est aussi de l'ordre de 10$^{-5}$m².s$^{-1}$, ce qui, selon les mêmes références, est normal.
● $D_{H^+}^0$ est quant à lui de l'ordre de 10$^{-7}$ m².s$^{-1}$. Si l'on en croit la littérature ([Cus97], [Wan07]), $D_{H^+}^0$ devrait se trouver environ à 10$^{-8}$ m².s$^{-1}$. Cependant, hormis "l'impureté" du terme, n'oublions pas la manipulation numérique effectuée au III.1.3.2.2, dans l'Eq.(III-116) : la distance de diffusion moyenne employée, $\langle\delta_K\rangle$, est trop grande pour le problème de la diffusion des protons tel que nous l'avons décrit, et nous ne savons pas si $\langle S_K\rangle$, la surface moyenne de diffusion, est dans ce cas surestimée ou sous estimée. En bref, il y a toutes les raisons de croire que la valeur des $D_{H^+}^0$ extraits, trop importante d'un facteur 10, provienne en grande partie de la construction même du modèle. Il est tous les cas difficile d'en dire plus.

● Les $I_0^0$ sont de l'ordre de 10$^{-4}$A pour 30°C, et de 10$^{-5}$A pour 45°C. Malgré cela, ils donnent tous deux, une fois la dépendance à la température prise en compte (C.f. (III-83)), un $I_0$ de l'ordre de 10$^{-6}$A, ce qui encore une fois est un ordre de grandeur normal, une fois rapporté à une surface d'environ 1cm² ([Wan08b], [Fon05], [Wan09], [Nam09]), ne détonnant pas dans la variété de valeurs données à ce paramètre.

● Les paramètres $Z_{d\|c}^{eff}$ et $R_{th}$ sont, quant à eux, difficiles à jauger : $Z_{d\|c}^{eff}$ a été introduit pour illustrer des phénomènes très complexes. $R_{th}$ devrait, quant à lui, faire l'objet d'une mesure complémentaire, à laquelle nous n'avons pas accès.

Les paramètres extraits pour le modèle ont donc dans leur grande majorité des valeurs assez standards.
Revenons maintenant sur les paramètres dépendants, dans notre extraction, de la température. Il s'agit de $D_{H^+}^0$ et de $I_0^0$.

● Tout d'abord, $D_{H^+}^0(45°\mathrm{C}) > D_{H^+}^0(30°\mathrm{C})$. Cela pourrait tout simplement correspondre au fait que la loi de dépendance à la température donnée par l'Eq.(III-112) n'est pas assez forte : ses carences se rapporteraient alors de fait sur $D_{H^+}^0$. Notons de plus que, comme cela a été dit au III.1.3.1.7, le modèle de diffusion des protons se base sur des hypothèses très fortes. Une de

celles-ci pourrait avoir engendré cette dépendance à la température. Par exemple, $C_{H^+}^{Eq}$, qui ici a été pris constant, a de fortes chances de varier, notamment avec $T_{FC}$, puisqu'il dépendra entre autres de la conductivité protonique de la membrane, qui s'améliore avec la température. Cette approximation pourrait alors se payer par la répercussion sur $D_{H^+}^0$ de l'erreur qu'elle implique. En résumé, la disparité constatée sur $D_{H^+}^0$ n'est pas réellement problématique, et a de très fortes chances d'être due à des hypothèses de modélisation portant sur des points simples. En affinant ces points, nous pourrions obtenir les mêmes $D_{H^+}^0$, et donc les mêmes $\eta_{diff}^{H^+}$.

#### III.2.2.3.2. Cas particulier du $I_0^0$

Un problème plus corsé est posé par le paramètre $I_0^0$. En effet, le Tableau III-6 donne $I_0^0(45°\mathrm{C}) < I_0^0(30°\mathrm{C})$, ce qui impliquera que globalement, $I_0(45°\mathrm{C}) < I_0(30°\mathrm{C})$. Nous sommes ici face à un rapport non naturel : le courant d'échange équivalent devrait être amélioré par une augmentation la température. C'est ce que traduit l'Eq.(III-83), et le fait que nous obtenions la tendance inverse ne permet pas de remettre en cause sa sensibilité à $T_{FC}$. Il y a donc un problème. Plusieurs possibilités s'offrent à nous pour y répondre.

● La première pourrait être que la qualité d'activation de la µPEMFC ait été altérée entre les mesures à 30°C et celles réalisées à 45°C. La variation du $I_0^0$ serait alors due à un problème d'usure de la couche catalytique. Cela paraît néanmoins peu probable, étant donnée la reproductibilité avérée des mesures, montrée par N. Karst.

● Il est par ailleurs possible que la surface active effective dépende en réalité de $s$, indépendamment des pertes par diffusion des réactifs, contrairement à ce qui a été décidé au III.1.3.2.3. La µPEMFC étant globalement plus sèche à 45°C (C.f. Figure III-12), $S_{act}^{eff}$ pourrait y être intrinsèquement plus faible qu'à 30°C, indépendamment des pertes par diffusion protonique.
Nous avons cependant échoué, "manuellement", tant à obtenir une unification des paramètres du Tableau III-6, que de meilleurs résultats qualitatifs, en explorant cette possibilité avec un $S_{act}^{eff}(s)$ simple, c'est-à-dire procédant d'une dépendance de type (III-119). En effet, ce type d'altération, quelles que soient les $b_{act,i}$ employés, conduit toujours, si elle est assez forte pour homogénéiser le $I_0^0(T_{FC})$, à une trop faible non linéarité des $\eta_{act}$, et donc à des résultats aberrants. Réciproquement, le fait de s'imposer des $\eta_{act}$ suffisamment non linéaires implique invariablement une hétérogénéité de $I_0^0$ avec $T_{FC}$. Cela pourrait signifier que la dépendance de $S_{act}^{eff}$ à $s$ existe, mais qu'elle est complètement différente de celle de l'Eq. (III-119). Plus précisément, elle devrait conduire à un simple offset, quasi indépendant du courant, du $I_0^0$ avec la température. Nous pourrions nous convaincre de cette possibilité en posant par exemple:

$$I_0^0 = I_0^{max} \langle s \rangle^{b_{act}} \qquad \textbf{(III-126)}$$

Où $\langle s \rangle$ est la valeur moyenne de $s$ sur la gamme de courant considérée. En employant cette dépendance dans le modèle, et en conservant les paramètres du Tableau III-6, aux modifications du Tableau III-7 près, nous pouvons obtenir les résultats donnés par la Figure III-10 et la Figure III-11.

| ***Paramètres*** | ***Valeurs*** | ***unités*** |
|---|---|---|

| | $\langle T_{FC}^{hyp} \rangle = 30°C$ | $\langle T_{FC}^{hyp} \rangle = 45°C$ | |
|---|---|---|---|
| $b_{act}$ | 2.6 | | Ø |
| $I_0^{max}$ | $1.10^{-3}$ | | A |
| $D_{H+}^0$ | $3.10^{-7}$ | $4,5.10^{-7}$ | $m^2.s^{-1}$ |
| $b_{H+}$ | 2 | | Ø |

**Tableau III-7: Jeu de paramètres complémentaires extraits/modifiés**

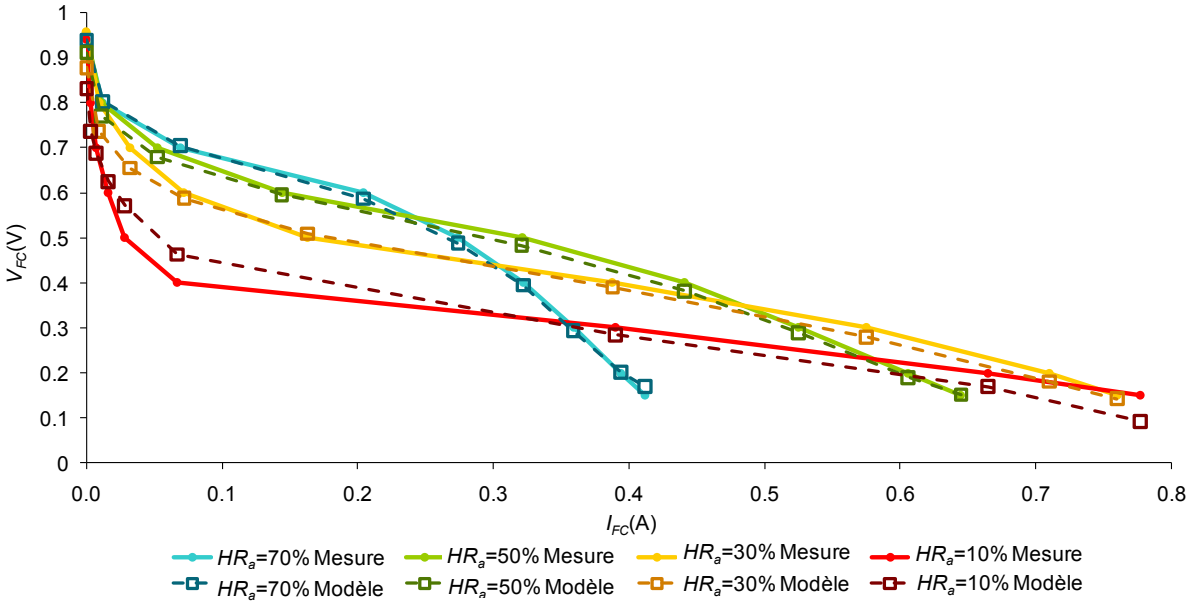



**Figure III-10: Comparaison modèle/mesure à $\langle T_{FC}^{hyp} \rangle = T_a = 30°C$**

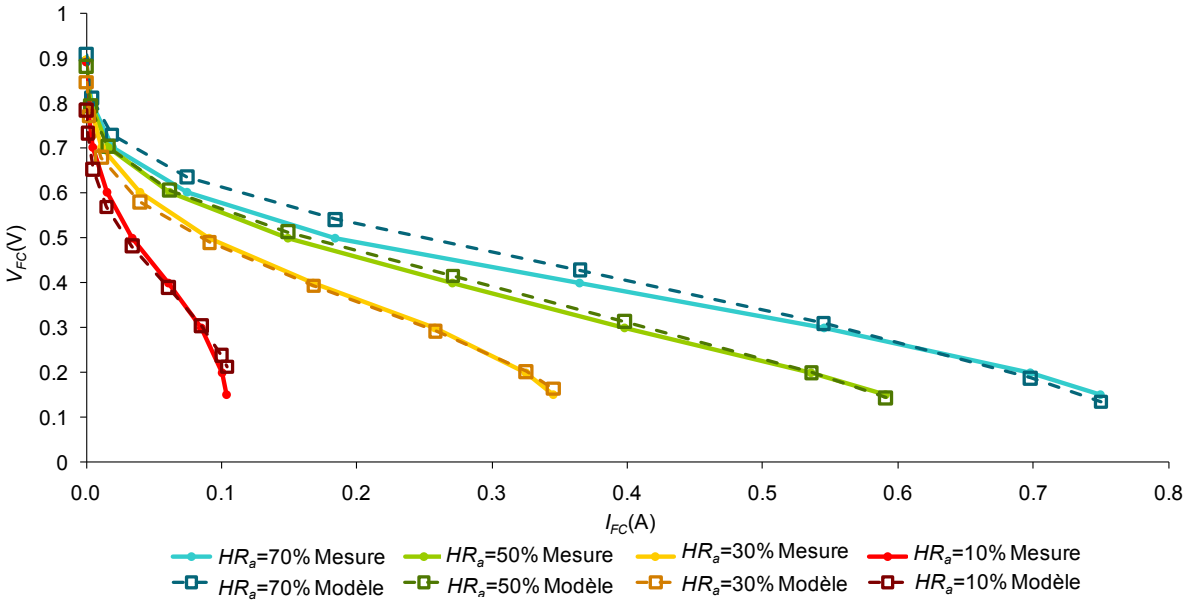



**Figure III-11: Comparaison modèle/mesure à $\langle T_{FC}^{hyp} \rangle = T_a = 45°C$**

Dans ce cadre, le $I_0^{max}$ est indépendant de $T_{FC}$, et l'on considère par ailleurs que la disparité de $D_{H+}^0$ est facilement corrigeable.

Cela montre qu'il est possible, en connectant $S_{act}^{eff}$ à $s$, de gommer l'hétérogénéité du $I_0^0$, et donc d'uniformiser le jeu de paramètres. En revanche, cela ne nous donne pas la relation $S_{act}^{eff}(s)$ en chaque point, indépendamment des autres points ($S_{act}^{eff}$ dépend de la *valeur moyenne* de $s$, via l'Eq. (III-126)). Il est à noter que, dans le cadre des résultats de modélisation donnés par les Figure III-10 et Figure III-11, l'allure des pertes et leur répartition est qualitativement la même que celle donnée par la Figure III-13 et la Figure III-14.

● Une autre possibilité serait tout simplement que l'hétérogénéité du $I_0^0$ ne soit que le reflet mathématique d'une carence de la fonction $\eta_{diff}^{H^+}(s)$ en termes de sensibilité à la sécheresse. A cet égard, remarquons que dans le cadre de l'extraction donnée par le Tableau III-7, les seuls paramètres que nous avons du adapter suite à la modification du $I_0^0$ sont les paramètres caractérisant $\eta_{diff}^{H^+}$. Nous verrons au III.2.2.3.6 qu'à $HR_a$ donné, $\eta_{diff}^{H^+}(45°C) > \eta_{diff}^{H^+}(30°C)$ (C.f. Figure III-19). Cet écart n'est peut-être tout simplement suffisant. L'agrandir pourrait homogénéiser $I_0^0(T_{FC})$. Cependant, la forme $\eta_{diff}^{H^+}(s)$ actuelle (C.f Eq. (III-104) et (III-117)) est telle que, si elle est paramétrée de manière à homogénéiser $I_0^0$, en encaissant elle-même la sécheresse à 45°C, elle donne des résultats trop fortement non linéaires. La solution serait alors de modifier mathématiquement la fonction $\eta_{diff}^{H^+}(s)$. Cependant là encore, de cette modification devrait découler un offset des $\eta_{diff}^{H^+}(s)$ avec la température, n'altérant que très modérément l'allure de leurs non linéarités.

● Ce dernier point semble difficile à atteindre. L'hétérogénéité du $I_0^0$, consistant en un offset de toutes les courbes, semble être incompatible avec la non linéarité de $s$.
***Cela pourrait pointer vers le fait qu'il nous manque une perte $\eta_\theta^{H^+}$, liée aux protons, ou au moins au contenu en eau, qui décrive un phénomène dont le déroulement empire avec la sécheresse. Nous verrons que les résultats du Chapitre IV pointeront vers cette solution.***

●Finalement, il convient de garder à l'esprit que la dispersion de ces paramètres pourrait provenir d'autres pans sensibles du modèle. Par exemple, $Z_{d\|c}^{eff}$ a été pris constant. Or, ce terme contient l'information de la convection, et celle-ci dépendra fortement de l'écart entre $T_{FC}$ et $T_a$. Il est donc possible que l'écart entre les situations hydriques à 30°C et à 45°C soit en réalité plus grand qu'il n'apparaît avec l'emploi d'un $Z_{d\|c}^{eff}$ constant dans l'Eq.(III-57), affichant le calcul de $s$.

En résumé, notre modèle, d'une façon ou d'une autre, ne traduit pas assez efficacement l'écart hydrique réel entre 30°C et 45°C, et plus précisément, ne décrit pas suffisamment bien l'assèchement. Ce problème a de très fortes chances d'être la signature de l'oubli d'une perte $\eta_\theta^{H^+}$, dépendante de la température et de $s$, traduisant un autre aspect de la qualité de l'apport en protons aux sites actifs.
Néanmoins, cela peut être compensé par une modification du $I_0^0$ avec la température, c'est-à-dire par un simple offset des courbes, ne remettant pas profondément en cause les fortes et nombreuses non linéarités introduites par la variation du contenu en eau, lesquelles parviennent malgré tout à approcher uniformément la mesure, à un offset près, sur huit conditions opératoires très différentes.
De plus, toutes les solutions testées pour remédier à ce problème ont convergé vers des pertes d'allures et de répartitions qualitativement similaires à celles que la Figure III-13 et la Figure III-14 exposent. Nous avons donc toutes les raisons de croire que celles-ci sont dans l'ensemble proches d'une description cohérente du comportement de la µPEMFC.

C'est la raison pour laquelle nous allons rester sur la base du modèle décrit au long de ce chapitre, et paramétré par le jeu exposé du Tableau III-6, et étudier sa réaction qualitative au changement de conditions opératoires. Nous considérons ainsi que si les pistes évoquées par le présent paragraphe peuvent guider une amélioration du modèle, celle-ci n'y induira quoi qu'il en soit pas de changements fondamentaux.

#### III.2.2.3.3. **Réponse de $s$ aux conditions opératoires**

La Figure III-12 affiche l'évolution de $s$ en fonction des conditions expérimentales :

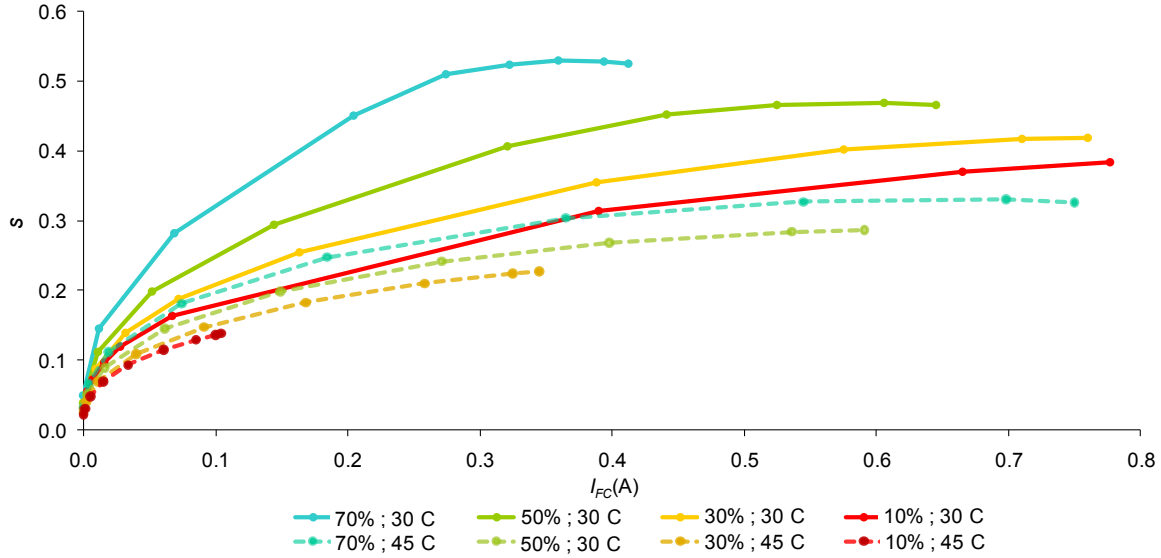



**Figure III-12: Tracé de $s$ pour chaque $HR_a$ ; $\langle T_{FC}^{hyp} \rangle$**

On remarque que le modèle donne un $s(45°\mathrm{C}) < s(30°\mathrm{C})$. Seul $s(70\%\,;45°\mathrm{C})$ est légèrement supérieur à $s(10\%\,;30°\mathrm{C})$ pour $I_{FC} < 370$ mA. La situation est donc globalement, quelque soit l'humidité relative, plus sèche à 45°C.
On remarque de plus qu'à température fixée, $s$ augmente comme attendu avec l'humidité relative: plus celle-ci est élevée, plus l'évaporation est difficile, plus il y a d'eau dans la cathode de la µPEMFC. Tout ceci est cohérent avec le comportement pressenti de $s$.
On remarque en revanche que pour les conditions $(70\%\,;30°\mathrm{C})$ et $(50\%\,;30°\mathrm{C})$, $s$ commence à décroître légèrement à partir d'un courant assez fort. Une explication à ce phénomène est proposée en Annexe D, et l'associe au comportement thermique de la µPEMFC.

#### III.2.2.3.4. **Répartition des pertes**

Commençons mettre en regard les pertes occasionnées par chaque $HR_a$, température par température. Dans tous les cas de figure, les pertes d'activation sont les pertes largement majoritaires. Ce résultat est malheureusement bien connu, et suscite tous les travaux actuels visant à améliorer les catalyseurs. Dans cette optique, dans l'analyse qui suit, quand nous qualifierons une perte de "majoritaire", cela sera sans compter les pertes d'activation.

● ***Analyse à 30°C (Figure III-13) :***

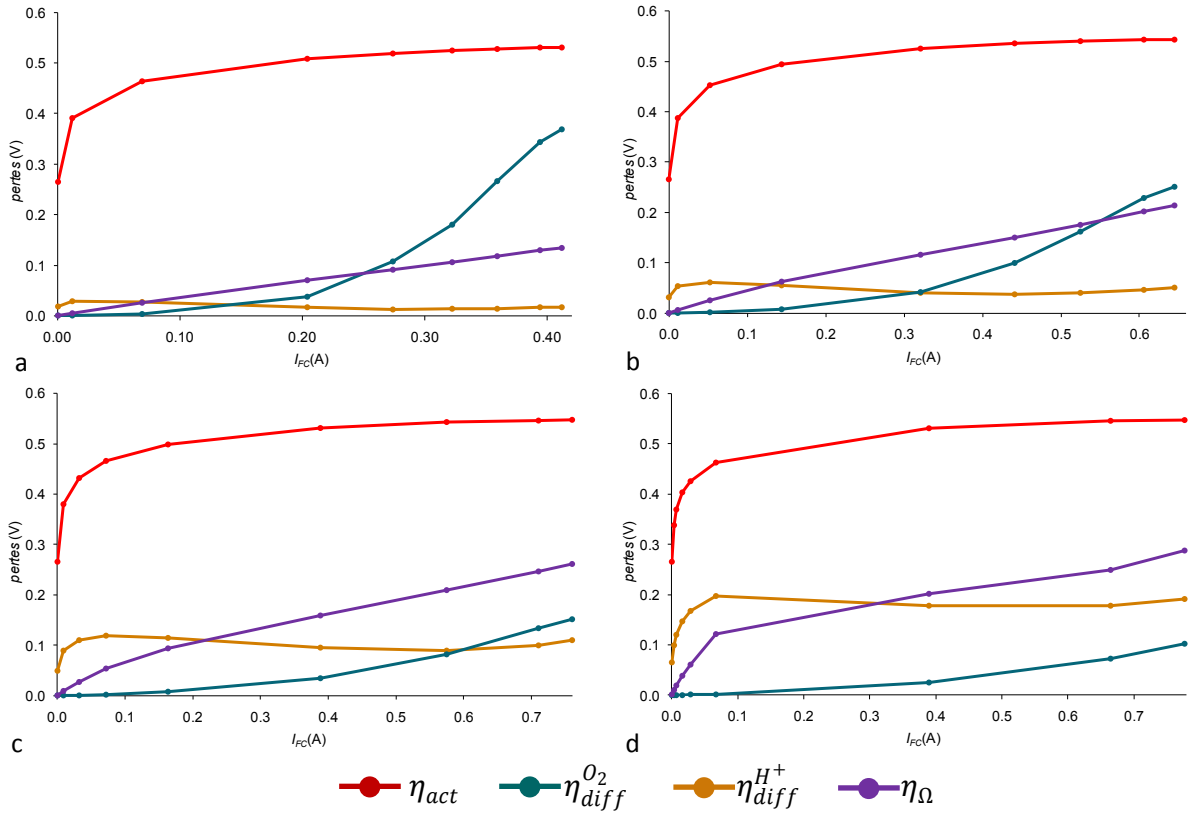



**Figure III-13: Pertes à $\langle T_{FC}^{hyp} \rangle = T_a$ = 30°C, $HR_a$ =70% (a), 50% (b), 30% (c), 10% (d)**

A $HR_a$ = 70% (Figure III-13.a), $\eta_{diff}^{H^+}$ est très faible, ce qui correspond à une µPEMFC très bien hydratée. Elle l'est même trop, puisque $\eta_{diff}^{O_2}$ augmente rapidement vers des valeurs élevées, suggérant le noyage. Dans ces conditions, l'atmosphère est trop humide, et la µPEMFC, trop froide, pour permettre une évaporation efficace. L'eau produite est mal évacuée, et gêne rapidement l'accès de l'$O_2$ aux sites actifs. Dans ce cas, l'allure de la courbe $V_{FC}(I_{FC})$ est majoritairement déterminée par $\eta_{diff}^{O_2}$. On notera aussi que, dans ce cas de très forte hydratation, la Figure III-7 affiche un $R_{élec}$ mesuré très bas, 320mΩ, et ce quel que soit le courant. Cela a l'air de correspondre à un minimum accessible, notion déjà évoquée au Chapitre II, et constatée par [Kar09].

Au fur et à mesure que l'on abaisse $HR_a$, la tendance va en s'inversant. Finalement, quand $HR_a$ atteint 10%, ce qui correspond à une atmosphère très sèche, $\eta_{diff}^{H^+}$ est majoritaire, signant un début d'assèchement. Cependant, la µPEMFC reste suffisamment hydratée pour que le $\eta_{diff}^{O_2}$ soit non négligeable à fort courant. Le fait que la µPEMFC ne soit pas complètement desséchée est confirmé par l'allure du $R_{élec}$ mesuré (Figure III-7) : à fort courant, celui-ci converge vers le minimum accessible, soit 320mΩ, correspondant à une bonne hydratation de la membrane, donc à une hydratation acceptable de la cathode. Dans ce cas, l'allure de la courbe $V_{FC}(I_{FC})$ est majoritairement déterminée par $\eta_{diff}^{H^+}$. Tout ceci est cohérent avec ce qui pourrait être naturellement pressenti. Notons de plus que c'est bien $\eta_{diff}^{H^+}$ qui est responsable du creusement des courbes à bas courant, celui-ci s'accentuant avec la sécheresse de l'atmosphère : Nous y revenons au III.2.2.3.6.

● ***Analyse à 45°C (Figure III-14) :***

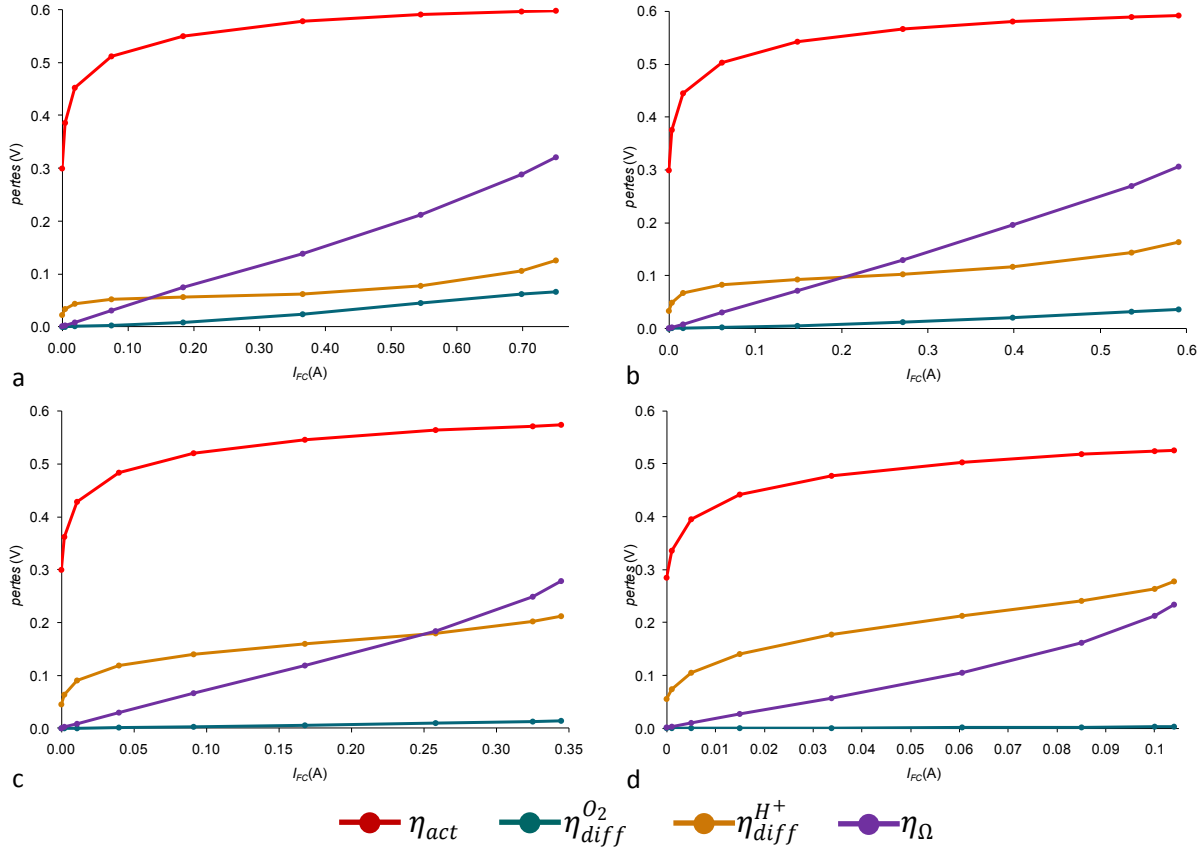



**Figure III-14: Pertes à $\langle T_{FC}^{hyp} \rangle = T_a = 45°C$, $HR_a$ =70% (a), 50% (b), 30% (c), 10% (d)**

Nous remarquons qu'à $HR_a = 70\%$, la situation penche plus vers l'assèchement que vers la surhydratation. Cependant, $\eta_{diff}^{H^+}$ reste dans l'absolu faible, ce qui semble pointer vers une situation raisonnablement sèche. Ceci est cohérent avec la valeur, du $R_{élec}$ mesuré correspondant (Figure III-7), puisque celle-ci est collée au minimum accessible, signe d'une hydratation acceptable de la cathode.
Lorsque l'on abaisse $HR_a$, $\eta_{diff}^{O_2}$ se dirige rapidement vers une valeur quasiment nulle, tandis que $\eta_{diff}^{H^+}$ prend de plus en plus de place dans la répartition des pertes. En particulier, la Figure III-14 suggère clairement qu'à $HR_a = 30\%$ et $HR_a = 10\%$, l'assèchement est sévère et caractérisé. C'est ce que confirment encore une fois les $R_{élec}$ mesurés : ceux-ci sont très supérieurs à 320 mΩ, quel que soit le courant. Plus précisément ils sont respectivement de l'ordre de 1Ω et de 2Ω, valeurs dans l'absolu très élevées, trahissant une déshydratation très nette du Nafion. Or, on voit mal comment une membrane très sèche pourrait coexister avec une cathode bien hydratée, l'hydratation de l'anode étant de surcroit assurée par ailleurs.

En conclusion, cette analyse qualitative des pertes décrites par le modèle nous montre que celui-ci arrive à représenter le comportement global de la µPEMFC, tout en faisant état d'une répartition des pertes très cohérente.

Certains cas particuliers sont en outre intéressants.
Isolons pour commencer dans la Figure III-15 la courbe tracée à $HR_a$ =70%, et $\langle T_{FC}^{hyp} \rangle = T_a = 45°C$.

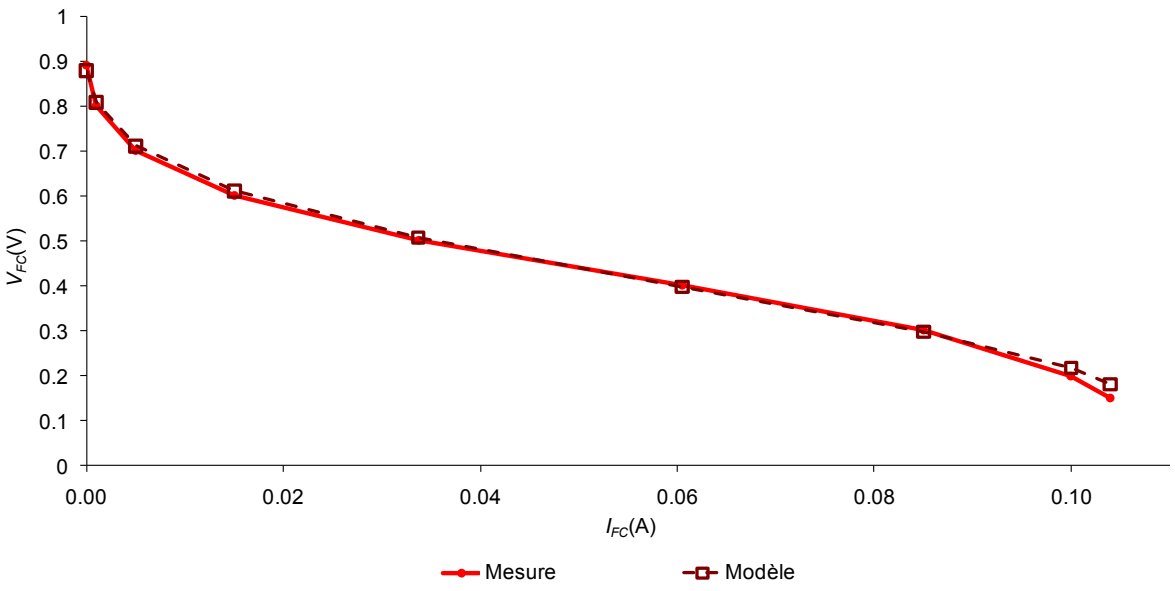



**Figure III-15: Tracé de $V_{FC}(I_{FC})$ pour $HR_a$ =10% ; $\langle T_{FC}^{hyp} \rangle = T_a$ = 45°C**

Une telle courbe de polarisation possède toutes les caractéristiques d'un cas d'école. Aussi, une analyse graphique rapide de la Figure III-15, prise isolément, aurait vite fait d'attribuer la non linéarité aux "forts" courants à un début de noyage de la µPEMFC, donc à un excès d'eau. Cela aurait cependant été incohérent avec la sécheresse des conditions climatiques. Le modèle, comme le montre la Figure III-14, permet en réalité d'associer la non linéarité aux forts courants non pas à $\eta_{diff}^{O_2}$, qui est quasi nulle, mais bien aux pertes traduisant l'assèchement : $\eta_{diff}^{H^+}$ et $\eta_{\Omega}$.

Un autre cas intéressant est constitué par la forte ressemblance des courbes QS tracées à (30% ; 30°C) et (70% ; 45°C). Comme le montre la Figure III-16, les mesures dans ces deux conditions donnent des résultats très proches, donnant lieu à des courbes modélisées également très proches.

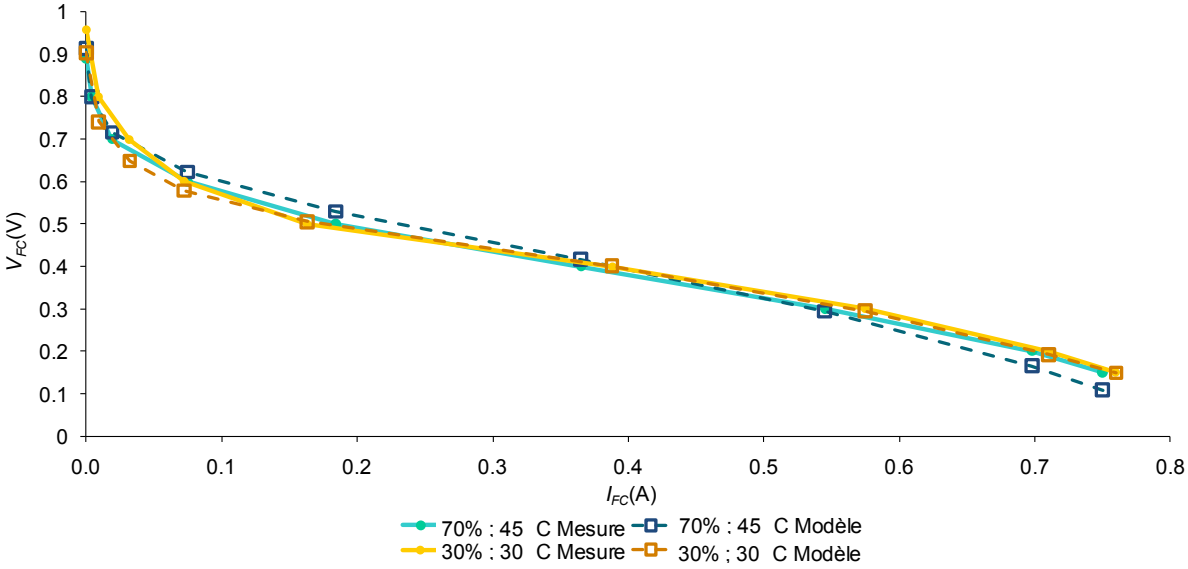
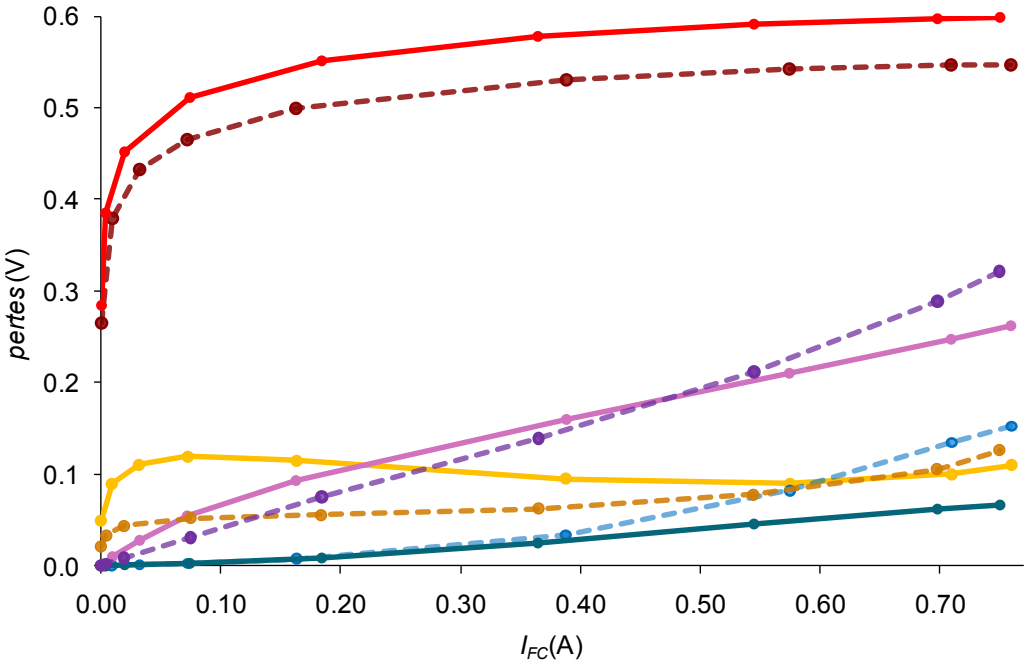



**Figure III-16: Tracé de $V_{FC}(I_{FC})$ pour (30% ; 30°C) et (70% ; 45°C)**

Un premier coup d'œil à ces courbes pourrait laisser croire que la situation hydrique de la µPEMFC est sensiblement la même à (30% ; 30°C) et à (70% ; 45°C). La plus forte humidité de la seconde condition peut en effet potentiellement être compensée, du point de vue de son impact sur la qualité de l'évaporation, par la plus faible température de la première. Si un tel raisonnement était vrai, il devrait conduire à une répartition des pertes identiques. Or il n'en n'est rien, comme le montrent la Figure III-12, affichant les valeurs de $s$ pour chacune de ces conditions, et la Figure III-17, affichant les répartitions de pertes.




(30% ; 30°C) :

(70% ; 45°C) :

$\eta_{act}$ $\eta_{diff}^{O_2}$ $\eta_{diff}^{H^+}$ $\eta_{\Omega}$

**Figure III-17: Pertes modélisées pour (30% ; 30°C) et (70% ; 45°C)**

Le modèle permet de préciser les raisons pour lesquelles les courbes QS tracées à (30% ; 30°C) et (70% ; 45°C) sont presque similaires, en détaillant la répartition des pertes, et la façon dont celles-ci se compensent entre elles pour donner un même résultat global.

A la lumière de l'analyse de la répartition des pertes, nous voyons donc que le modèle développé est qualitativement très cohérent avec la mesure. Il permet d'expliquer de manière cohérente et uniformisée, au $I_0^0$ près, le comportement de la µPEMFC sous huit conditions opératoires, très différentes les unes des autres. Il est de plus assez robuste pour expliquer des résultats dont l'interprétation aurait été faussée si elle avait été faite sans les outils qu'il propose.
Intéressons-nous maintenant de manière plus précise aux pertes par diffusion

#### III.2.2.3.5. **Allure des pertes par diffusion d'$O_2$**

La comparaison des $\eta_{diff}^{O_2}$ n'apporte pas de réelle surprise. Plus l'atmosphère est humide et la µPEMFC, froide, plus l'évaporation est difficile, plus il y a d'eau dans le milieu poreux de la cathode, plus les pertes par diffusion d'$O_2$ sont fortes, comme le montre la Figure III-18.

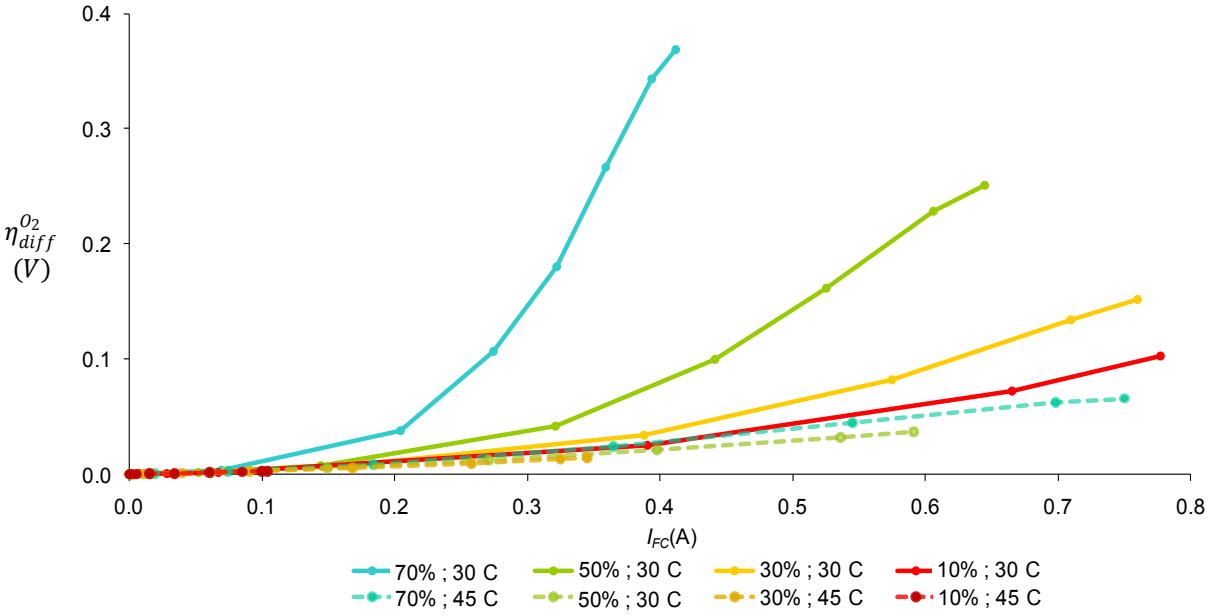



**Figure III-18: Tracé de $\eta_{diff}^{O_2}$ pour chaque ($HR_a$ ; $\langle T_{FC}^{hyp} \rangle$)**

Ceci est conforme à la construction qui a été faite du modèle. Notons de plus que les pertes par diffusion d'$O_2$ ont globalement une allure assez classique, dont la courbure imprimée par le logarithme entrant dans leur description mathématique.

### III.2.2.3.6. **Allure des pertes par diffusion des $H^+$**

La Figure III-19 représente l'allure des pertes par diffusion protoniques pour chaque condition opératoire.

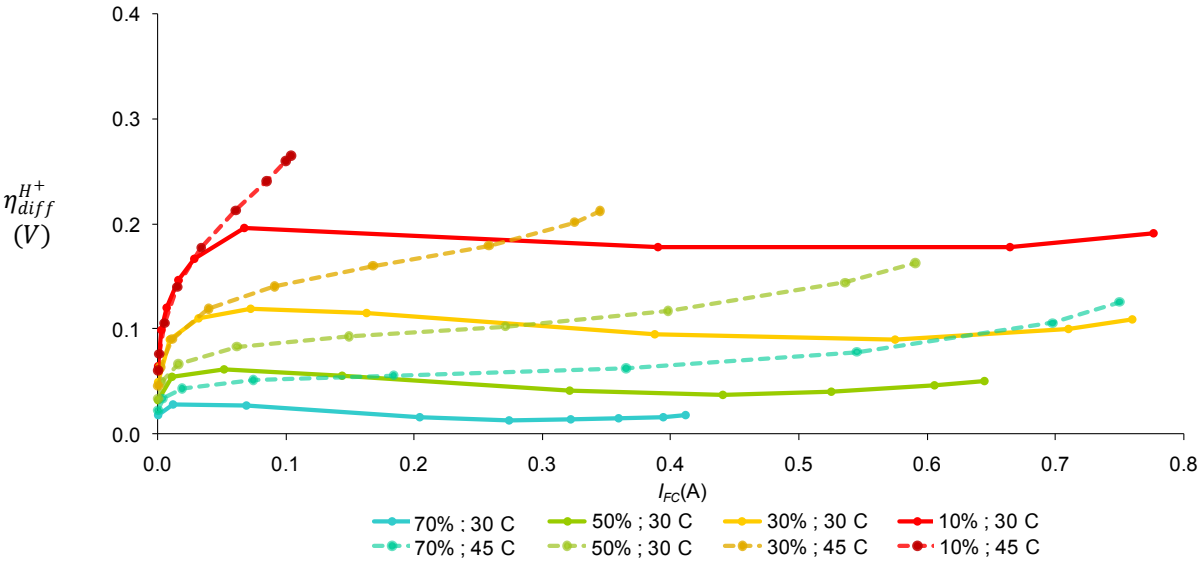



**Figure III-19: Tracé de $\eta_{diff}^{H^+}$ pour chaque ($HR_a$ ; $\langle T_{FC}^{hyp} \rangle$)**

La première chose à remarquer est l'évolution de la pente à bas courant, à température donnée, des $\eta_{diff}^{H^+}$. Cette pente croît avec la sécheresse de l'atmosphère. Or, c'était précisément ce qui

était recherché au Chapitre II, dans lequel nous avions supposé l'existence d'une perte physique $\eta_{as}$, qui devait répercuter de cette exacte manière l'assèchement plus ou moins fort de la cathode sur la réponse électrique de la µPEMFC. En outre, si l'on regarde l'allure des $\eta_{diff}^{H^+}$ à 30°C dans leur globalité, on constate qu'ils passent par un maximum, pour décroître par la suite. Là encore, c'est ce qui avait été recherché au Chapitre II (Figure II-5), pour expliquer l'existence de courbes de polarisation "plates" aux courants moyens.

Cette observation est très intéressante. En effet, cela signifie qu'en passant par une description, certes macroscopique, mais physique et sans a priori, du transport des protons et de son altération par le contenu en eau du milieu poreux, nous avons débouché sur une perte dont le comportement correspond à ce qui avait été pressenti suite à l'analyse qualitative croisée d'une multitude de mesures.

De plus, ces pertes sont à mettre en regard avec les $\eta_{\Omega}$, présentées Figure III-20.

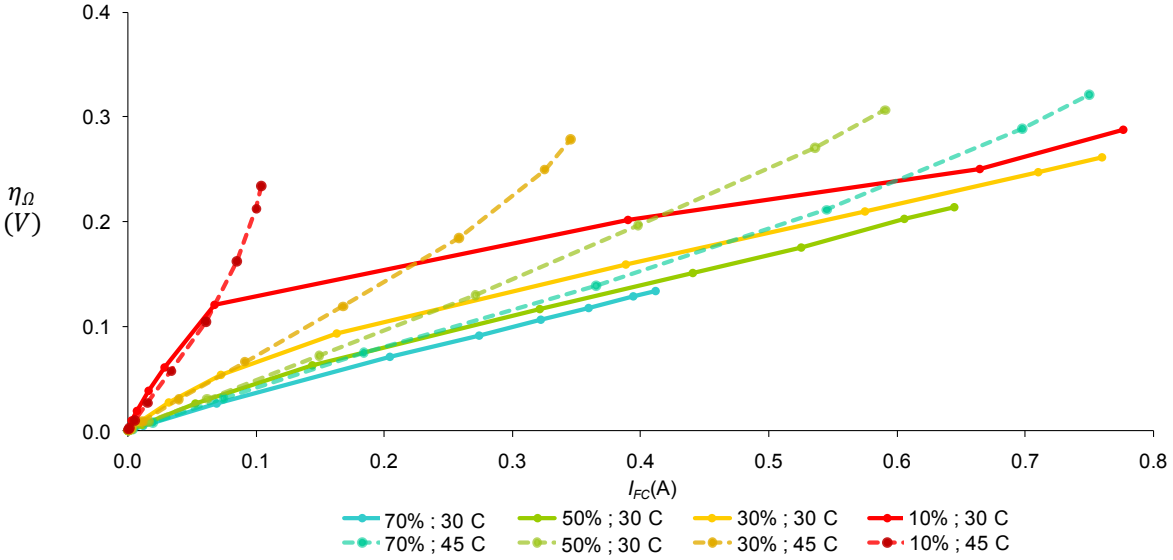



**Figure III-20: Tracé de $\eta_{\Omega}$ pour chaque $(HR_a\ ;\ \langle T_{FC}^{hyp}\rangle)$**

On ne peut que constater les similitudes entre les évolutions de $\eta_{diff}^{H^+}$ et de $\eta_{\Omega}$, alors que dans le modèle, les deux sont mathématiquement complètement indépendants. Physiquement pourtant, ils sont nécessairement liés, ne serait-ce qu'à cause du $C_{H^+}^{0}$ de l'Eq.(III-99). Pris constant et égal à $C_{H^+}^{Eq}$, il devrait en réalité dépendre de la quantité de protons que le Nafion est capable de véhiculer jusqu'au point de sortie des $H^+$ donnant lieu à leur diffusion dans l'eau liquide des pores, c'est-à-dire de $R_{élec}$. Cela contribue à crédibiliser un peu plus encore ce modèle de diffusion protonique.

Revenons maintenant sur les pentes négatives des $\eta_{diff}^{H^+}$ à 30°C, et, pour illustrer le propos qui va suivre, isolons le $\eta_{diff}^{H^+}$ modélisé à (30% ; 30°C) dans la Figure III-21.

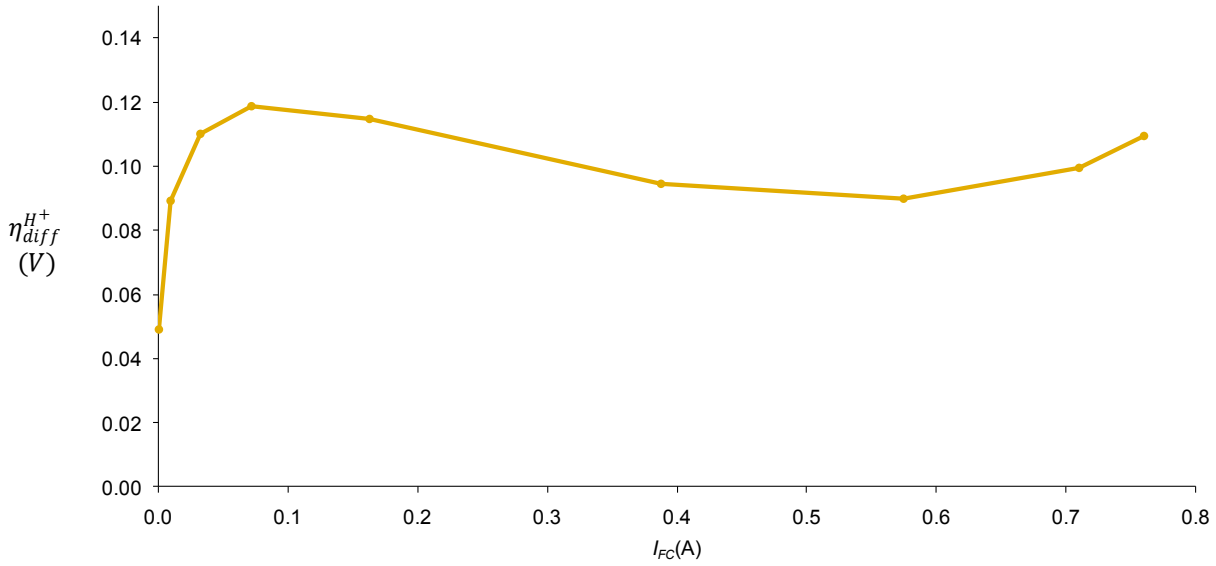



**Figure III-21: Tracé de $\eta_{diff}^{H^+}$ pour (30% ; 30°C)**

Cette courbe V(I) fait état d'une pente positive, d'un maximum, d'une pente négative, d'un minimum, puis d'une pente positive. Il est "amusant" de constater (Figure III-22) qu'elle ressemble en cela à la caractéristique I(V) d'une diode à effet tunnel, procédant d'un saut d'électrons, là où le transfert des protons devrait théoriquement, via un mécanisme de Grothuss, se faire de la même manière (C.f. III.1.3.1.7).

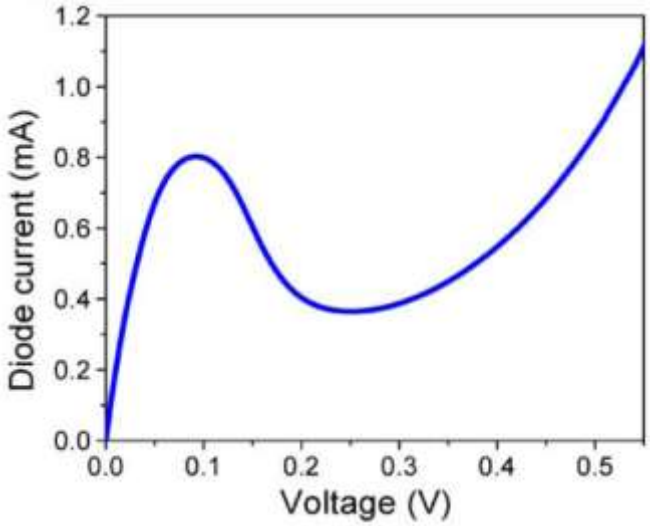



**Figure III-22: Caractéristique d'une diode à effet tunnel ([Bao06])**

Bien entendu, les deux phénomènes dont nous parlons n'ont de comparable que les grandes lignes décrivant leur fonctionnement, mais cette observation permet néanmoins de lever la notion de Résistance Différentielle Négative (Negative Differential Resistance, soit "NDR"). La résistance différentielle est une généralisation de la résistance électrique employée dans les cas linéaires par la loi d'Ohm. Elle est définie par :

$$R_d = \frac{\partial U}{\partial I} \qquad \textbf{(III-127)}$$

Pour la caractéristique de la diode à effet tunnel, comme pour certains de nos $\eta_{diff}^{H^+}$, la

résistance différentielle peut être négative.
La notion de NDR est très importante dans la science des semi-conducteurs ([Bal93], [Yu10]), mais n'en est pas l'exclusivité. Il s'agit même d'un élément de description clé en biophysique ([Cho04],[Lee10]), ou en électrochimie moderne ([Con99], ou [Kri03]), dans la mesure où son apparition et sa forme caractérisent des propriétés dynamiques non linéaires singulières, ou de propriétés de pseudo stabilité complexes. Plus précisément, une NDR peut apparaître comme étant une caractéristique forte, sous certaines conditions, du transport des protons.

Par exemple, dans [Cho04], Tom Chou modélise mathématiquement dans le détail le déplacement des protons par un mécanisme de Grothuss, ces travaux se situant dans le cadre de la biophysique. Il considère pour cela, comme nous l'avons fait, une uniformité du potentiel du milieu dans lequel les protons se déplacent. Il apparaît dans son étude que sous certaines conditions, la caractéristique (Flux protonique – Potentiel du milieu) du déplacement des protons fait état d'une NDR, de même allure que celle de la Figure III-19. Dans le cadre de sa représentation, celle-ci est causée par le coût énergétique représenté par l'orientation adéquate des molécules d'eau supportant le transport des protons, grandeur difficile à connecter à notre échelle macroscopique.

Dans [Kri03], les dynamiques non linéaires intervenant dans une cellule électrochimique sont étudiées par le biais d'une classification des différents types de NDR. Quoiqu'il en soit, l'apparition d'une NDR y est globalement associée à l'interaction entre la résistance ohmique de la membrane, et le comportement du condensateur de double couche, autrement dit les deux éléments physiques influençant le transport des protons.

H.K. Lee et al. étudient dans [Lee10] les courbes de polarisations I-V d'un film d'ADN, soumis à différentes humidités relatives. Certaines de celles-ci font état d'une NDR du même type que celle de la Figure III-19. Ils arrivent à montrer que celle-ci est liée au couplage du phénomène de transport des protons intervenant dans l'électrolyse de l'eau provoquée par la mesure, avec la quantité d'eau liquide présente sur l'ADN. Plus précisément, les NDR apparaissent lorsque la situation est la plus humide. Par notre modèle, nous obtenons des résultats similaires, puisque la Figure III-19 montre que les NDR n'apparaissent qu'à 30°C, température pour laquelle la cathode est globalement plus hydratée, et qu'elles sont d'autant plus marquées que l'humidité relative est forte.

En résumé, même si nous n'avons pu que survoler cette littérature très éclectique, nous constatons que la notion de NDR apparaît de manière récurrente, et conforme à ce que nous obtenons pour $\eta_{diff}^{H^+}$, lorsqu'il s'agit de transfert protonique, ou de phénomènes comparables dans leur mécanisme. Dans [Lee10], ces NDR apparaissent même dans des conditions climatiques qualitativement comparables aux nôtres.

Cela pourrait signifier que notre modèle de transport protonique parvient, en couplant variation de la quantité d'eau contenue par le milieu poreux, et diffusion Fickienne, à attribuer un rôle plus ou moins limitant aux protons (ce qui n'est pas classique), donnant au passage aux pertes associées un comportement similaire à ce qui semble être caractérisé par la littérature dédiée. Cela contribue à conforter notre modèle, augmentant la probabilité que celui-ci soit au moins sur la bonne voie.

Un autre point intéressant est que l'apparition d'une NDR dans un système peut impliquer que celui-ci soit soumis à un régime de bi-stabilité (Cf. [Kri03]), ou de multi-stabilité. C'est concrètement dans cette situation que nous sommes : la Figure III-21 montre que, sur une

certaine gamme de tensions, pour un $\eta_{diff}^{H^+}$ donné, il existe plusieurs valeurs *stables*, par construction, de $I_{FC}$. La diffusion des protons est donc multi-stable. La thèse de Mathias Gérard [Ger10] fait d'ailleurs également écho à la notion de NDR et de multi-stabilité dans ses résultats, dans le cadre de l'étude du comportement d'une PEMFC $H_2$/air en conditions de faibles stœchiométries (p71).

Cela nous ramène directement au phénomène "d'accrochage" étudié expérimentalement au II.3.1.1 du Chapitre II. Celui-ci montrait que, à partir d'une très faible différence de conditions hydriques initiales, la même procédure de démarrage, constituée d'une alternance de paliers (0V-100mV), pouvait donner des profils de réponse en courant très différents. Le même constat avait été fait sur le tracé de courbes QS potentiostatiques à 5 points, donc faisant état d'un grand écart de tension entre chaque palier, qui, dans des conditions opératoires en apparence similaires, pouvaient donner des résultats très différents.
Il avait alors été dit que ce phénomène de disparité des résultats possibles donnait la très nette impression de procéder d'un "accrochage", c'est-à-dire que, sous l'impulsion d'un fort écart de tension, le courant pouvait parfois passer au-dessus d'un "seuil", cela se jouant à peu de choses, et "accrocher" de plus fortes valeurs, pour s'y stabiliser. En regardant la Figure III-21, on peut maintenant proposer une explication.
En mode potentiostatique, on impose les pertes en tension. Celles-ci répondant à certaines lois de variations en fonction du courant, il en résulte un $I_{FC}$ donné. En imposant un fort écart de tensions $V_1$-$V_2$ à la µPEMFC, on peut occasionner un petit dépassement de courant (Cf. Figure II-35 au Chapitre II), dû aux dynamiques internes. Or le $\eta_{diff,2}^{H^+}$, fixé par $V_2$, peut potentiellement, sous certaines conditions opératoires, guider la µPEMFC vers plusieurs valeurs de courant stables. Selon l'amplitude du dépassement de $I_{FC}$, il est possible que celui-ci se dirige vers l'une ou l'autre de ces valeurs stables.
La disparité en apparence presque chaotique de la réponse de la µPEMFC à des stimulis potentiostatiques brutaux serait alors imposée par la quantité d'eau dans le milieu poreux, et par la diffusion protonique qu'elle autorise. Il serait intéressant de tester cette hypothèse en étudiant la reproductibilité des procédures de démarrage sous diverses conditions opératoires. Si elle est vraie, alors :
● Dans des conditions imposées sèches, la reproductibilité devrait être meilleure que dans des conditions plus humides.
● Un profil de démarrage galvanostatique devrait donner des résultats plus reproductibles.

En résumé, la description physique que le modèle QS fait de la diffusion des protons, par le fait qu'elle introduit naturellement une NDR, permet d'apporter une explication au phénomène d'accrochage, via la notion de multi-stabilité amenée par celle de NDR. Celui-ci serait alors du aux propriétés de l'interaction entre la quantité d'eau et la qualité de la diffusion protonique.

Pour conclure, les pertes par diffusion protoniques, point clé et sensible du modèle, se comportent de manière particulière (il y a notamment existence, selon les conditions opératoires, d'une NDR, notion non triviale), et sont construites à partir d'hypothèses fortes. En ce sens, il était légitime de questionner leur validité. Sans que cela ne prouve rien de manière absolue, nous avons vu au cours de ce paragraphe que beaucoup d'éléments d'origines diverses semblent venir soutenir la construction et la réponse apportée par notre modèle de transport protonique qui, sans compter qu'il parvient à décrire le comportement de la µPEMFC, apporte sous sa forme actuelle des réponses concrètes à des questions posées par l'expérimentation.

#### III.2.2.3.7. **Evocation du mécanisme à étape d'électrosorption des $H^+$**

Les pertes $\eta_{diff}^{H^+}(s)$ ont néanmoins de fortes chances d'être insuffisantes pour décrire l'apport en protons au lieu de la réaction et leur aspect potentiellement limitant. Cela s'est vu par le biais de l'apparition d'une dépendance à la température de $I_0^0$. Leurs non linéarités paraissent assez bonnes, quoique parfois approximatives dans les bas courants, mais leur valeur moyenne semble être insuffisamment sensible à la température. A ce titre, nous avions évoqué au III.2.2.3.2 la possible existence d'une perte $\eta_\theta^{H^+}$ supplémentaire.
Une piste sérieuse à ce sujet, et vers laquelle le Chapitre IV et le Chapitre V pointeront sérieusement, serait l'intercalation dans le mécanisme réactionnel d'une étape d'électrosorption des ions $H^+$. Ce type d'étape fait en effet intervenir l'information de la nécessité qu'ont les protons à s'associer à des sites superficiels libres, présents à l'interface électrode/électrolyte, pour former des adsorbats neutres, avant de pouvoir intervenir dans l'étape finale de la réaction d'électrode.
Cette étape d'électrosorption pourra alors être limitante, dans la mesure où un site superficiel déjà occupé par un adsorbat ne pourra accueillir un nouveau proton. Le facteur limitant sera alors le taux de recouvrement des sites superficiels, souvent noté "$\theta$".
A ce titre, l'étape peut introduire une perte $\eta_\theta^{H^+}$, telle que décrite par H. Li et al. dans [Zha08] (Part2).
A l'égard d'une telle perte, même si nous n'avons malheureusement pas pu nous plonger dans le détail de la théorie, plusieurs choses intéressantes, très intuitives, sont à noter :
● $\eta_\theta^{H^+}$ est définie par le taux de recouvrement $\theta$, qui lui-même est défini par des isothermes (isothermes de Frumkin, isothermes de Langmuir). Celles-ci pourraient contenir l'information de l'offset des pertes avec la température que nous recherchons.
● La description rigoureuse d'un tel mécanisme, par exemple via la représentation de Volmer-Heyrovsky (Cf. [Dia96], p285), conduit à des courbes courant-tensions contenant des NDR ([Dia96], p172), plus ou moins marquées selon la qualité de l'activation. L'introduction dans le modèle des limitations induites par un mécanisme d'électrosorption pourrait donc être complémentaire de la description diffusive que nous avons faite de l'apport en protons, et y apporter les informations manquantes.

Nous verrons, dans le cadre de l'analyse petit signal du Chapitre IV, que quelques éléments forts viendront appuyer cette intuition (manque d'un $\eta_\theta^{H^+}$, ou de manière plus générale, d'un $\eta_\theta$, dans le modèle), tout en appuyant la nécessité d'une description des pertes par diffusion protonique d'autre part. Nous n'avons cependant pas eu le temps d'explorer en profondeur cette voie et ses implications, d'où l'aspect très général de ce paragraphe : il s'agit avant tout d'une piste de réflexion. Pour plus de détails sur les mécanismes l'électrosorption et sur leur impact sur la réponse QS, mais aussi petit signal, d'un composant électrochimique, le lecteur pourra se référer à [Dia96], [Zha08], ou à [Dia02].

## III.2.3. Test du modèle sur les courbes UBF

#### III.2.3.1.1. **Description du problème posé par les mesures**

Nous avons détaillé au Chapitre II la campagne de cartographies fréquentielles menées au LAPLACE. Celle-ci procédait du tracé galvanostatique, sous trois conditions climatiques assez proches les unes des autres (notées, de la plus humide à la plus sèche, Cond1, Cond2, Cond3), de courbes de polarisation dynamique fort signal, à diverses fréquences. Plus

particulièrement, nous disposons pour chacune des trois conditions opératoires, d'une courbe 50µHz. Nous avions établi qu'à cette fréquence, nous aurions du être très proches du régime quasistatique. Pourtant, les trois courbes font état d'une hystérésis plus ou moins marquée, trahissant l'expression d'un phénomène à très faible constante de temps, et écartant par la même occasion l'hypothèse du QS.

| | ***Cond1*** | ***Cond2*** | ***Cond3*** |
|---|---|---|---|
| $\langle T_{FC}^{hyp} \rangle$(°C) | 35 | 41 | 40 |
| $T_a$ (°C) | 27.8 | 34 | 25 |
| $HR_a$ (%) | 63 | 66.5 | 49 |

**Tableau III-8: Résumé des conditions opératoires appliquées lors de la cartographie fréquentielle fort signal du LAPLACE**

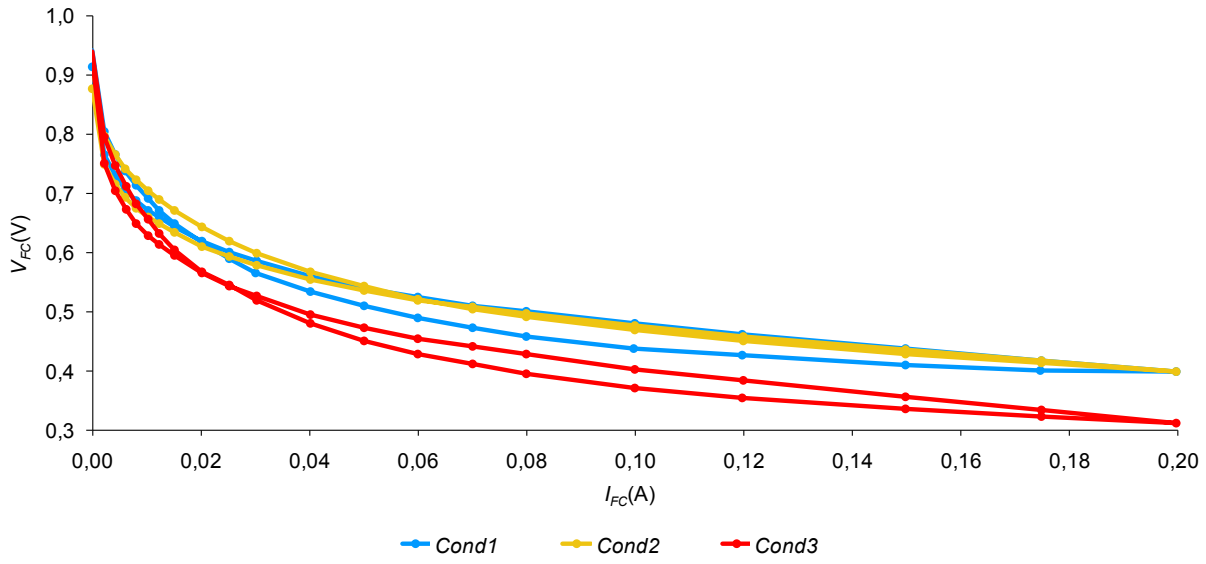



**Figure III-23: Courbes de polarisation UBF 50µHz à Cond1, Cond2, Cond3**

Nous allons néanmoins tenter de tester notre modèle sur ces courbes, afin de vérifier si, avec des paramètres d'ordres de grandeur comparables à ceux que nous avons extraits avec les courbes de N. Karst (mesures effectuées au CEA Liten), il parvient, dans une certaine mesure, à expliquer la dispersion avec les conditions opératoires de la réponse de la µPEMFC. Nous essaierons d'autre part de tirer de ces résultats quelques conclusions concernant la nature de la dynamique mise en jeu.

Pour cela, nous devons nous demander quel élément de ces tracés est le plus à même d'être approché par un modèle QS.
Le fait qu'il y ait une hystérésis sur ces courbes revient à dire que même à cette très faible vitesse, un tracé obtenu avec une consigne en courant croissante ($I_{FC} = 0\text{A} \rightarrow 200\text{mA}$) n'est pas équivalent à un tracé obtenu avec une consigne en courant décroissante ($I_{FC} = 200\text{mA} \rightarrow 0\text{A}$). La branche des $V_{FC}$ mesurés en courants décroissants (BCD) n'est pas égale à celle des courants croissants (BCC), et aucune des deux n'est QS.
Nous pourrions néanmoins être tentés d'en faire l'approximation, et d'extraire des paramètres du modèle pour la BCD, puis pour la BCC, et de comparer les résultats, afin d'éventuellement en tirer des informations sur la dynamique les différenciant l'une de l'autre.

En réalité, le modèle est tout à fait capable de représenter isolément le comportement de chacune des branches. Cependant, il ne peut le faire qu'avec deux jeux de paramètres très différents l'un de l'autre. Etant donnée la complexité des interactions intervenant dans le modèle hydrique, il est dans ce cadre très difficile, voir impossible, de reconstruire des pertes électriques à peu près continues à 200mA. Le comportement modélisé de la BCD n'aura donc pas le même sens que celui de la BCC, et les deux ne seront pas comparables. C'est pourquoi nous ne procéderons pas de cette manière.

#### III.2.3.1.2. **Proposition d'une méthode d'utilisation du modèle**

Nous avons supposé au Chapitre II que les hystérésis des courbes UBF étaient liées à des phénomènes hydriques. En effet, le comportement des $R_{élec}$ montrait que la BCD était plus hydratée que la BCC. Par ailleurs, les observations faites sur les sauts de spectres nous avait conduits à la conclusion que le temps de stabilisation de la µPEMFC, lorsqu'on la faisait passer d'une situation humide à une situation sèche, était plus grand que celui dont elle avait besoin pour se stabiliser après le passage d'une situation sèche à une situation humide. Cela avait mis en lumière la différence entre les dynamiques d'évaporation et de production d'eau, et ce à des échelles de temps très grandes.
Ces éléments semblent pointer du doigt le fait que dans le cas des courbes UBF, $s$ est la victime directe de ces différences de dynamiques, et qu'il peut expliquer à lui seul l'hystérésis observée. C'est ce que nous allons tenter de déterminer. La question est donc : à jeux de paramètres (BCD/BCC) égaux, si l'on a, dans des proportions raisonnables, $s_{BCD} \geq s_{BCC}$, obtient-on un comportement hystérétique satisfaisant?

La méthode de tracé QS la plus classique, comme il l'a déjà été dit au Chapitre I, est de faire l'acquisition de la BCD uniquement, la plupart du temps sans vérifier l'existence d'une hystérésis (en partant d'un fort courant, on s'assure d'une bonne hydratation). Celle-ci part donc du postulat que le résultat obtenu est représentatif du régime QS. Elle sera ici notre juge de paix, nous permettant de choisir par convention la BCD pour asseoir le paramétrage de notre modèle.
Une fois ce paramétrage effectué, nous aurons accès à un $s_{BCD}$ calculé. Nous calculerons alors $s_{BCC}$ à partir de $s_{BCD}$, en altérant légèrement et très simplement celui-ci, de manière à ce que $s_{BCD} \geq s_{BCC}$, et à ce que $s_{BCD} \cup s_{BCC}$ forment un $s$ continu. Cela nous permettra d'émuler, sans toucher aux paramètres, un comportement hystérétique simple et très raisonnable de $s$.
Ce $s$ reconstruit alimentera le modèle paramétré à l'aide de la BCD, et il sera vu que son hystérésis permet d'expliquer en partie celle de la mesure.

#### III.2.3.1.3. **Extraction de paramètres sur la BCD**

Le résultat du modèle sur la BCD est exposé Figure III-24. Les paramètres employés sont donnés par le Tableau III-9. Les pertes associées sont données dans la Figure III-25.

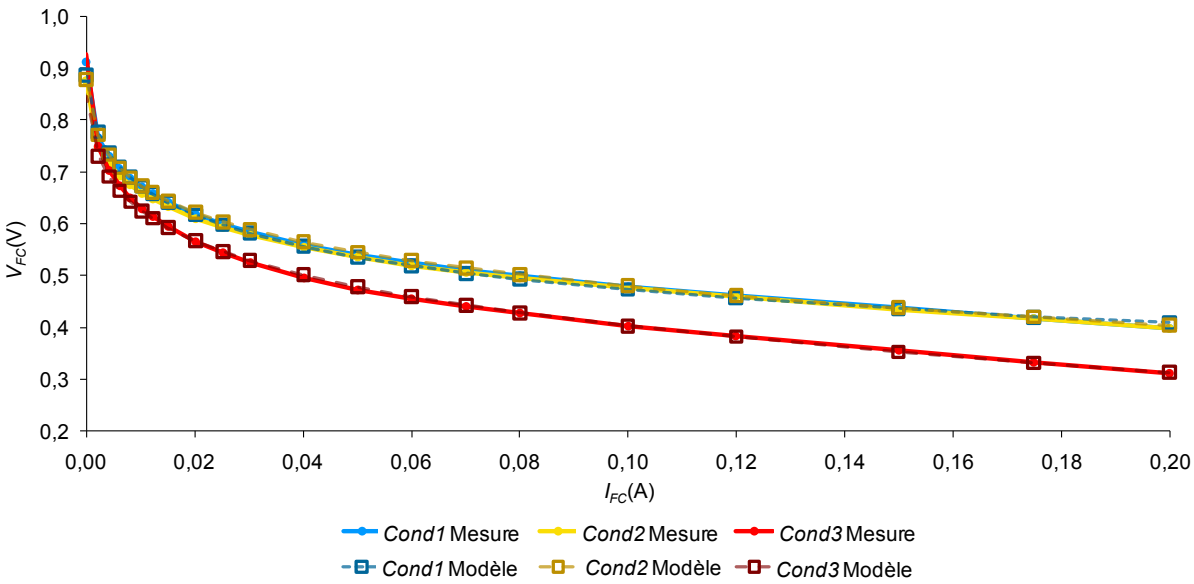



**Figure III-24: Comparaison du modèle et de la mesure sur les BCD à Cond1, Cond2, et Cond3**

| ***Elément modélisé*** | ***Paramètres*** | ***Valeurs*** | | | ***unités*** |
|---|---|---|---|---|---|
| | | ***Cond1*** $\langle T_{FC}^{hyp} \rangle = 35°C$ $T_a = 27.8°C$ $HR_a = 63\%$ | ***Cond2*** $\langle T_{FC}^{hyp} \rangle = 41°C$ $T_a = 34°C$ $HR_a = 66.5\%$ | ***Cond3*** $\langle T_{FC}^{hyp} \rangle = 40°C$ $T_a = 25°C$ $HR_a = 49\%$ | |
| Résistance thermique | $R_{th}$ | 10 | | | $K.W^{-1}$ |
| Diffusion/convection dans l'atmosphère au voisinage de la cathode | $Z_{d\|c}^{eff}$ | $1{,}4.10^{5}$ | | | $s.m^{-3}$ |
| Crossover, réactions parasites | $I_n$ | $2.10^{-4}$ | | | A |
| Evaporation dans le milieu poreux | $D_{H_2O}^0$ | $4.10^{-5}$ | | | $m^2.s^{-1}$ |
| | $b_{H_2O}$ | 2.70 | | | Ø |
| Activation | $I_0^0$ | $6.10^{-5}$ | $3.10^{-5}$ | $1.7.10^{-5}$ | A |
| | $\alpha$ | 0.25 | | | Ø |
| Diffusion de l'$O_2$ | $D_{O_2}^0$ | $9.10^{-6}$ | | | $m^2.s^{-1}$ |
| | $b_{O_2}$ | 5 | | | Ø |
| | $\beta_{O_2}$ | 0.09 | | | Ø |
| Diffusion des $H^+$ | $D_{H^+}^0$ | $1{,}64.10^{-5}$ | $2{,}75.10^{-5}$ | $2{,}74.10^{-5}$ | $m^2.s^{-1}$ |
| | $b_{H^+}$ | 2.13 | | | Ø |
| | $\beta_{H^+}$ | 0.2 | | | Ø |

**Tableau III-9: Jeu de paramètres extrait sur la BCD**

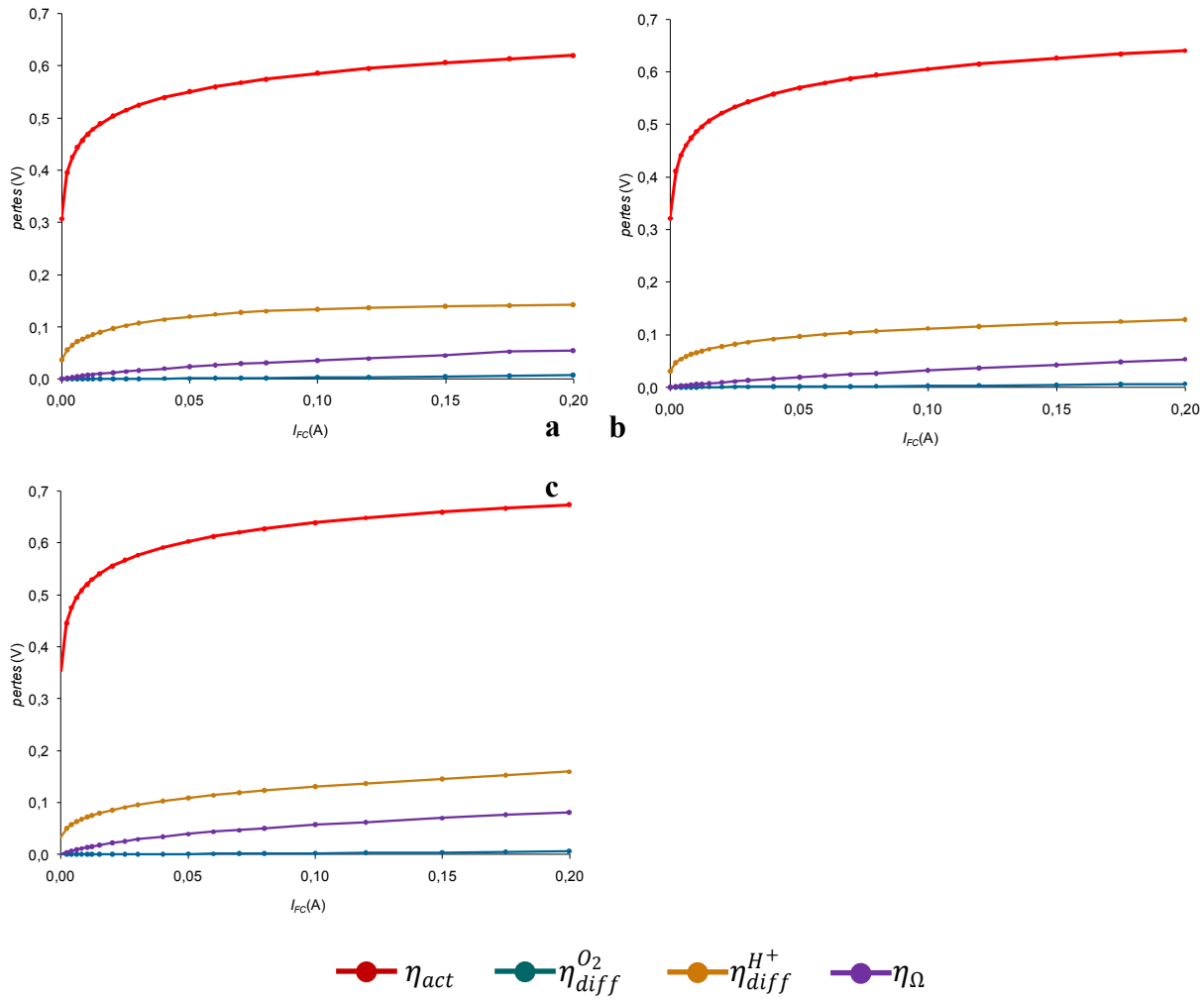



**Figure III-25: Pertes BCD aux Cond1 (a), Cond2 (b), et Cond3 (c)**

#### III.2.3.1.4. **Discussion sur l'extraction BCD**

Etudions les résultats à la lumières des discussions déjà menées suite aux extractions réalisées sur les courbes de N. Karst.

● Le système de fixation de la µPEMFC étant sensiblement le même, et notre $H_2$ n'étant pas chauffé (Cf. III.2.2.1.1), nous avons conservé un $R_{th}$ de même valeur.
● Les conditions de contrôle climatiques n'étant pas les mêmes que celles de N. Karst, les volumes impliqués et les structures (volume de l'enceinte climatique, bras de mesures, cloche de plexiglas…) étant elles aussi différentes, il n'est pas étonnant que le $Z_{d\|c}^{eff}$ utilisé soit différent de ce qui a été extrait dans le Tableau III-6.
● Les paramètres décrivant l'évaporation sont quant à eux inchangés.
● Les paramètres décrivant la diffusion d'$O_2$ sont identiques à ceux du Tableau III-6, et sont uniformes. Ils sont cependant ici anecdotiques, puisque la diffusion d'$O_2$ n'est ici pas limitante : les conditions sont globalement humides, et on ne monte pas haut en courant (justement, à l'origine, pour éviter les problèmes de diffusion d'$O_2$, ce qui semble réussi au vu du modèle).
Les paramètres concernant la diffusion protonique et l'activation, s'il restent cohérents et du même ordre de grandeurs que leurs homologues du Tableau III-6, ont changé. Ce n'est pas

vraiment une surprise, puisque l'on avait vu que ces deux pans du modèle avaient l'air liés de manière assez sensible.

● Ici, $\alpha$ =0.25, contre 0.3 au Tableau III-6. Cela trahit une µPEMFC dont la couche catalytique est globalement moins bonne. C'est en adéquation avec ses performances, très moyennes (450mV en moyenne pour 200mA, ce qui ne se retrouve que sur les courbes les plus critiques de N. Karst).

● $I_0^0$ est, quant à lui, assez dispersé, conformément à ce qui avait déjà été constaté : il est plus élevé aux Cond1 qu'aux Cond2, à l'opposé de ce que le rapport de température suggère, comme au Tableau III-6. On remarque cependant que le $I_0^0$ des Cond3 est de loin le plus faible, et notamment, qu'il est plus faible que le $I_0^0$ des Cond2, dont la température est équivalente. Nous voyons de plus, à la lumière des réflexions menées au III.2.2.3.2, que cela n'est pas cohérent avec l'allure de $s_{BCD}$ , donnée par la Figure III-26. Avant de remettre en cause ce résultat, il faut savoir que la réalisation des mesures aux Cond3 a été précédée d'un accident de mesure. La Cond3 devait à l'origine procéder d'une $HR_a$ de 10% inférieure. Cependant, cette atmosphère s'est avérée trop asséchante pour la µPEMFC, et une tension négative est apparue pendant plusieurs secondes. Or ce genre d'événement a déjà eu pour effet de complètement détruire d'autres µPEMFC. Il est donc possible que cet incident ait détérioré les propriétés actives de la µPEMFC, par exemple en obscurcissant une partie des sites actifs de manière permanente.

● Les $D_{H^+}^0$ suivent, quant à eux, une répartition identique à celle du Tableau III-6, c'est-à-dire qu'ils sont croissants avec la température. Cela avait été estimé non problématique, et attribué à une lacune simple du modèle.

● $\beta_{H^+}$ et $b_{H^+}$ sont différents, mais restent très proches de leurs valeurs précédentes.

En conclusion, les paramètres sont crédibles, et cohérents avec ce qui a déjà été observé au III.2.2.3.1. Les mêmes singularités sont observées sur les $I_0^0$, à celui de la Cond3 près, ceci pouvant être expliqué par un incident de mesures.

#### III.2.3.1.5. **Réponse de $s_{BCD}$ aux conditions opératoires, répartition des pertes**

La Figure III-26 expose les $s_{BCD}$ calculés.

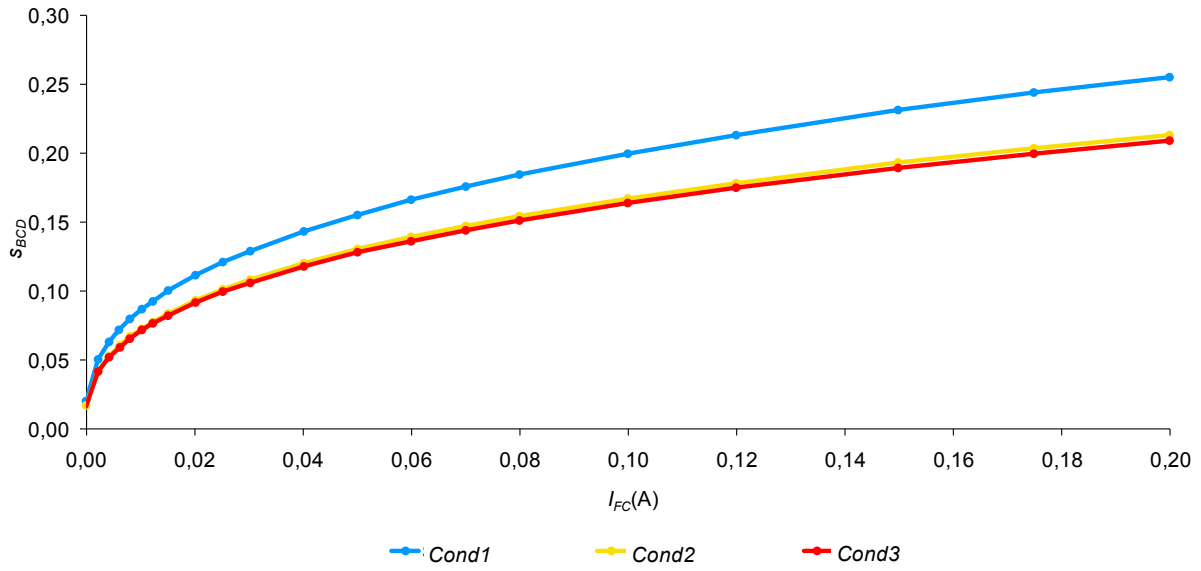



**Figure III-26: Tracé de *s* pour Cond1, Cond2, et Cond3**

Comme évoqué précédemment, $s_{BCD}(Cond2)$ et $s_{BCD}(Cond3)$ sont très proches. Hormis le problème du $I_0^0$, cela soulève une autre question : est-ce cohérent avec les mesures de $R_{élec}$ (Cf. Chapitre II, II.2.1), qui montrent que $R_{élec}(Cond2) < R_{élec}(Cond3)$. A cela nous pouvons opposer que, comme nous allons le voir, un très faible changement de $s$ peut impliquer d'importants changements sur toutes les pertes. La très faible différence entre $s_{BCD}(Cond2)$ et $s_{BCD}(Cond3)$ ne pourrait-elle pas impliquer dans ce cadre une grande différence entre $R_{élec}(Cond2) < R_{élec}(Cond3)$? A cela ajoutons que la détérioration invoquée pour expliquer le $I_0^0(Cond3)$ pourrait aussi avoir touché la membrane.

La répartition des pertes (Figure III-25) est pour finir normale, en regard du $s_{BCD}$ exposé et des paramètres du Tableau III-9.

#### III.2.3.1.6. **Construction de $s_{BCC}$, résultats**

Nous disposons comme prévu d'un $s_{BCD}$ pour chaque condition. Nous allons construire un $s_{BCC}$ à partir de ce $s_{BCD}$. Comme il l'a déjà été dit, nous savons par la mesure de $R_{élec}$ que $s_{BCD} \geq s_{BCC}$. Nous allons donc poser, pour chaque condition CondX :

$$s_{BCC}(I_{FC}^{\nearrow}) = s_{BCD}(I_{FC}^{\searrow})(1 - \epsilon_{CondX}) \qquad \textbf{(III-128)}$$

Où $\epsilon_{CondX}$ sera un coefficient positif propre à la condition CondX étudiée, suffisamment faible pour que, comme voulu, $s_{BCC}$ ne soit pas très éloigné de $s_{BCD}$.
$\epsilon_{CondX}$ sera globalement constant, mais nous nous autoriserons, pour conserver une régularité graphique de $s = s_{BCD} \cup s_{BCC}$, à lui donner une valeur légèrement inférieure sur les points de fort courant.
Plus $\epsilon_{CondX}$ sera grand, plus la dynamique sera forte. A priori, on peut conjecturer, en regardant les hystérésis des courbes $V_{FC}(I_{FC})$ de la Figure III-23, et en supposant qu'elles soient imputables à $s$, que $\epsilon_{Cond\,1}$ et $\epsilon_{Cond\,3}$ seront du même ordre de grandeur, tandis que $\epsilon_{Cond\,2}$ sera globalement plus faible.
Nous avons justement extrait les $\epsilon_{CondX}$ suivants :

| | $\epsilon_{Cond1}$ | $\epsilon_{Cond2}$ | $\epsilon_{Cond3}$ |
|---|---|---|---|
| ***Majoritairement:*** | 0.02 | 0.001 | 0.02 |
| ***Ajustement fort courant:*** | [0.011;0.019] | 0.001 | [0.01;0.015] |

**Tableau III-10: Valeurs des $\epsilon_{CondX}$**

Ceux-ci impliquent des écarts minimes entre $s_{BCD}$ et $s_{BCC}$, comme le montre la Figure III-27, et conformément à ce qu'expose la Figure III-29.

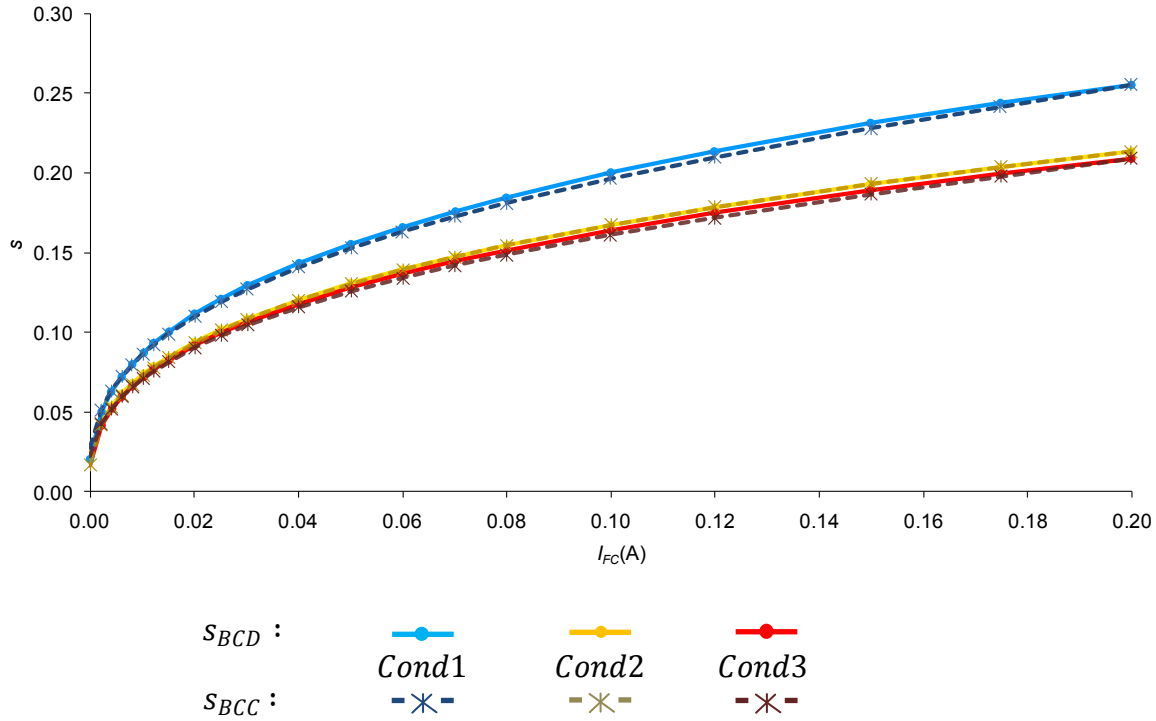



**Figure III-27: $s(I_{FC}) = s_{BCC}(I_{FC}^{\nearrow}) \cup s_{BCD}(I_{FC}^{\searrow})$**

L'écart entre $s_{BCC}$ et $s_{BCD}$ est inférieur à 2%, et donc très faible. Pour la Cond2, il est quasi nul. Le $s$ ainsi obtenu, réinjecté dans le modèle, paramétré par le Tableau III-9, donnent les résultats suivants présentés sur la Figure III-28 et la Figure III-29.

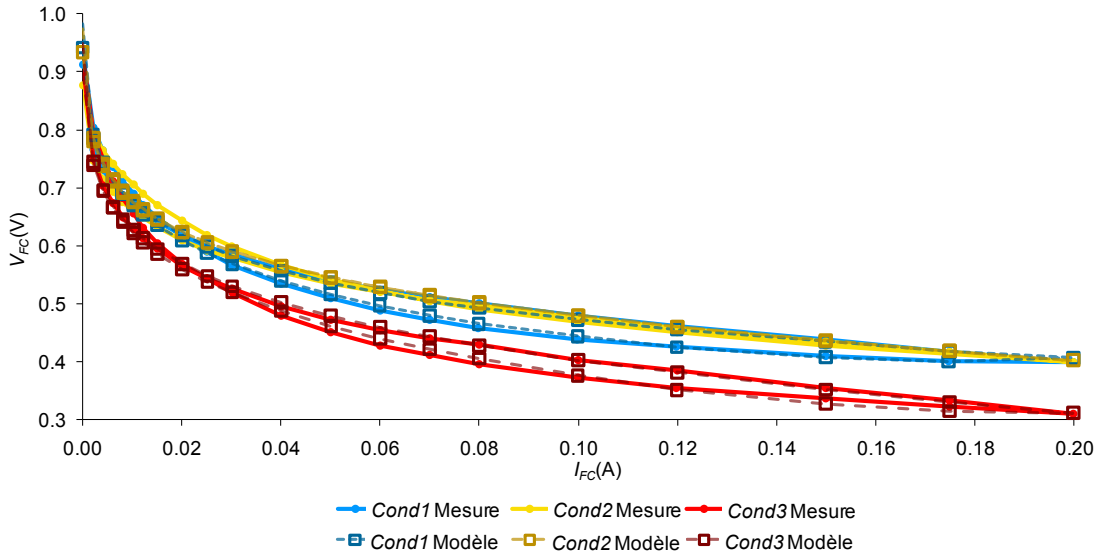



**Figure III-28: Comparaison du modèle et de la mesure sur les [BCD déduites de la mesure] +[BCC reconstruite], à Cond1, Cond2, et Cond3**

La Figure III-29 isole chaque $s$ obtenu, mis en regard avec la comparaison mesure/modèle correspondante.

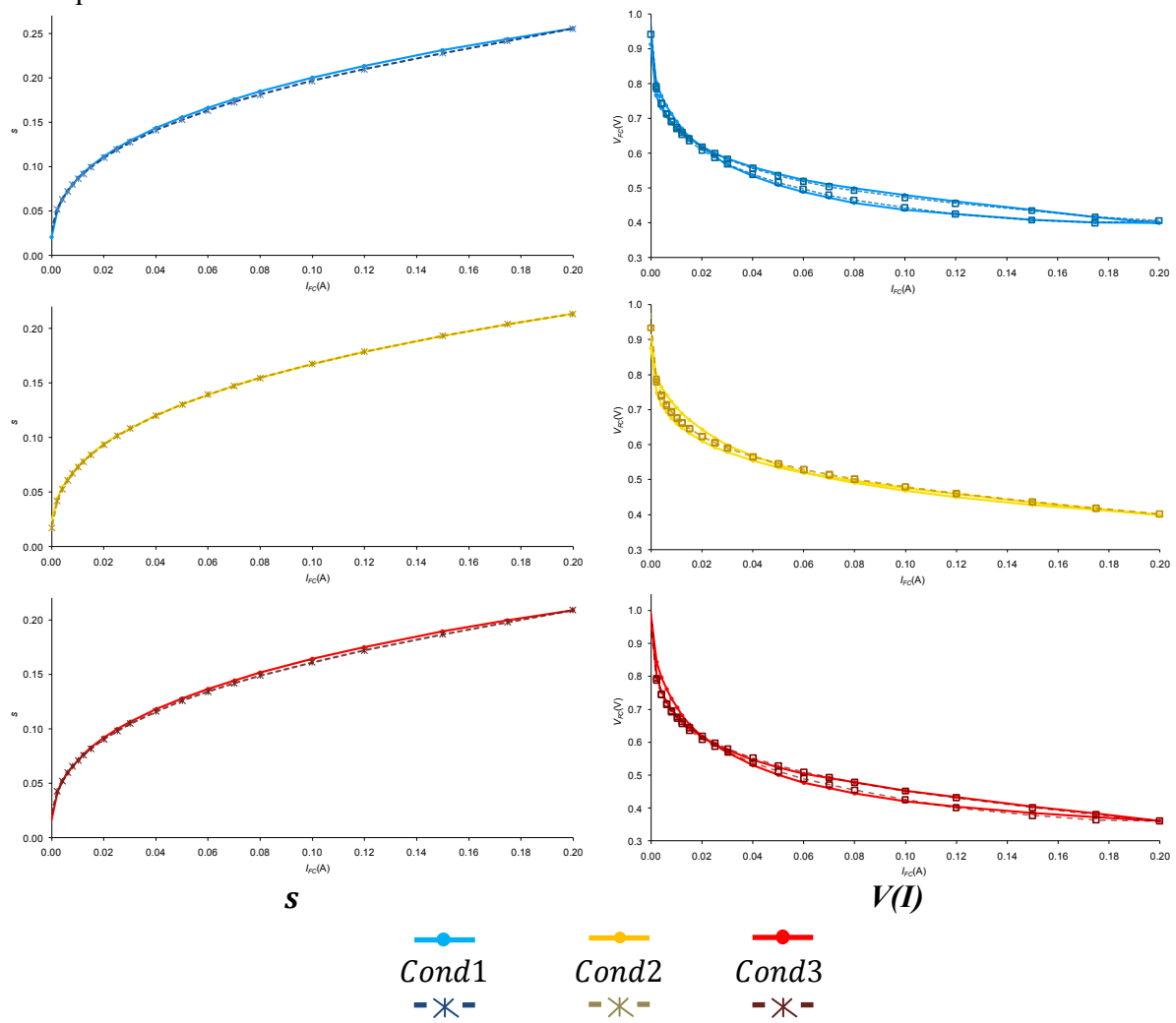



**Figure III-29: Comparaisons modèle/mesure isolées, mise en regard avec $s$**

On constate que la très faible dynamique, artificiellement insufflée à $s$, suffit, à partir des paramètres extraits en QS, à expliquer de manière très satisfaisante la partie moyen/fort courant de l'hystérésis. L'intuition de départ est en grande partie confirmée : $s$ subit une dynamique très lente. Elle est d'apparence anodine, mais a de fortes répercussions sur les pertes, comme le montre la Figure III-30.

Or $s$ est calculé à partir du flux d'eau évaporée et de son flux produit. Le différentiel dynamique proposé à l'occasion des sauts de spectres, entre la production de l'eau et son évaporation, impliquerait par nature de grandes constantes de temps, et pourrait ainsi avoir l'effet escompté sur $s$. Comme nous l'avons déjà évoqué, nous verrons au Chapitre V que le bilan hydrique de l'Eq.(III-2), privé de l'hypothèse stationnaire, formera une équation différentielle non linéaire en $s$, qui par nature, via la prise en compte de la porosité du milieu, aura un comportement non symétrique, mettant plus de temps à se stabiliser lorsqu'on la fait passer d'une situation humide à une situation sèche que l'inverse.
En revanche, on constate sur la Figure III-28 que l'on n'explique pas de cette manière le croisement à bas courants : c'est normal, puisque lorsque $I_{FC} \rightarrow 0A$, on a $s_{BCC} \sim s_{BCD}$ par construction.

Plusieurs possibilités s'offrent alors à nous. Il se pourrait que la dynamique réelle de $s$ contienne à elle seule cette information, et que ce soit la simplicité volontaire de notre approche qui nous ait fait passer à côté du croisement. Cela paraît cependant peu plausible : il est difficile d'imaginer qu'à conditions opératoires fixes, au bout d'un temps très long (le temps nécessaire pour aller de 200mA jusqu'au courant de croisement), l'évaporation supplante la production d'eau, résultant en un $s$ plus faible (croisement de $s$) que ce qu'il était à courant équivalent, mais venant d'une situation plus sèche (courants croissants).
Une autre possibilité est que l'interaction de $s$ avec un élément du modèle n'ait pas été prise en compte de manière suffisamment forte.
A ce sujet, on ne peut s'empêcher de penser à la diffusion protonique, très influente sur la pente des courbes à bas courant (zone des croisement), ou aux pertes d'activations, qui peuvent avoir le même impact. Plus particulièrement, un $I_0^0$ variable avec $s$, potentiellement, pourrait provoquer un croisement en altérant la pente aux bas courants. Cela pourrait combler les singularités observées sur ce paramètre. N'oublions pas non plus la possible absence d'une perte $\eta_\theta$ du modèle.
Nous avions remarqué, au Chapitre II, que les croisements pouvaient être mis en relation avec un croisement des données spectrales : autrement dit, les spectres d'impédance contiennent l'information recherchée. Le modèle petit signal de la µPEMFC devrait donc pouvoir nous donner des indications au sujet du "coupable".

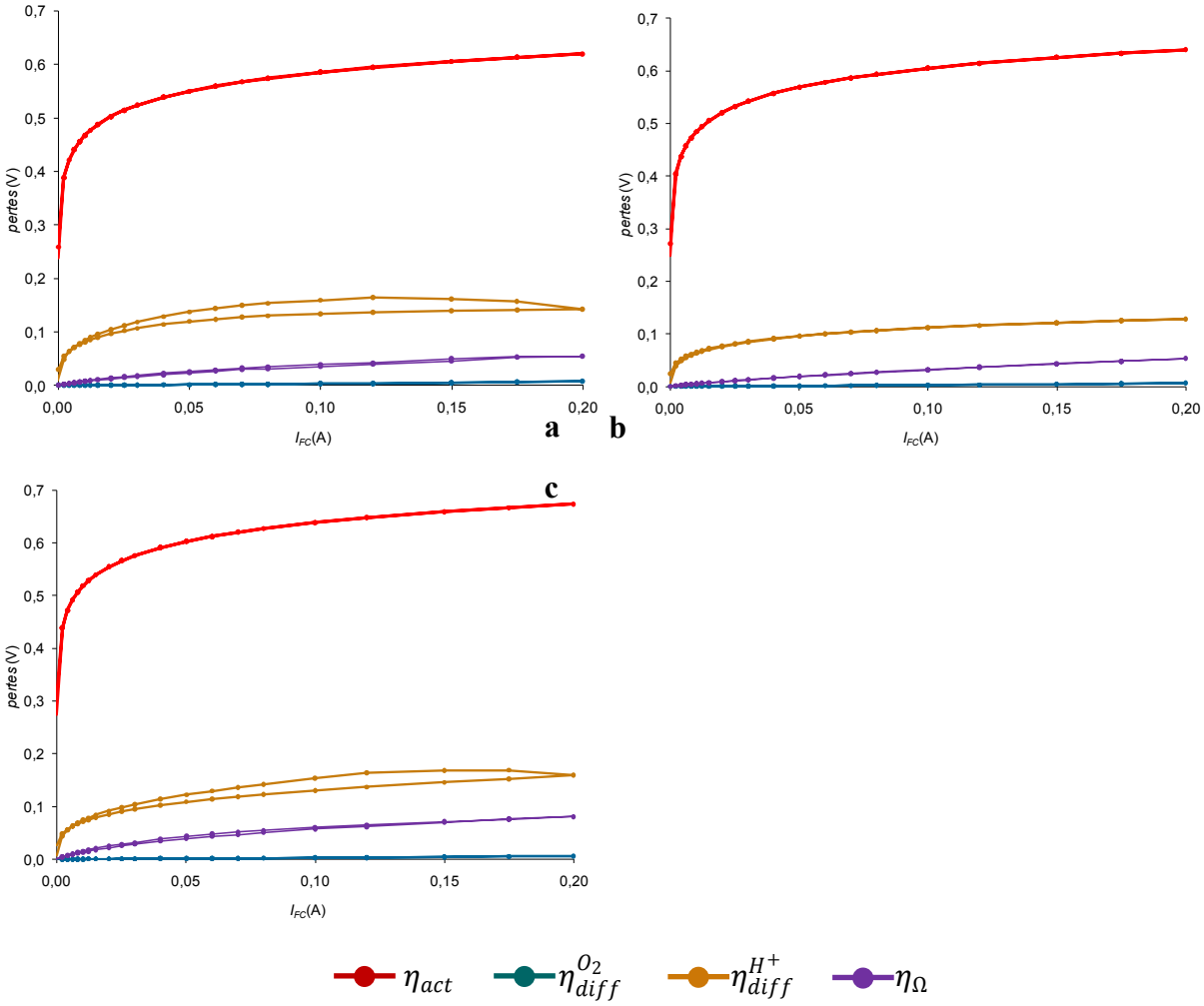



**Figure III-30: Pertes aux Cond1 (a), Cond2 (b), et Cond3 (c)**

# III.3. CONCLUSION

En nous basant sur l'état de l'art, nous avons pu proposer de nouvelles façons de quantifier l'impact de la nature poreuse du milieu de la cathode sur les transferts de matière s'y déroulant. Ce nouvel angle d'approche nous a permis de réaliser un bilan hydrique, et de le connecter au modèle électrique de la µPEMFC. Cela a résulté en un modèle QS macroscopique robuste, capable de réagir aux conditions opératoires avec sensibilité et précision, sur une gamme assez large, et sur différentes µPEMFC. Il nous a de plus permis d'apporter des éléments de réponse forts sur la dynamique UBF animant la µPEMFC.
Tout ceci a été rendu possible par la modélisation du transfert protonique à l'échelle locale, par une simple loi de diffusion, altérée par sa connexion avec le bilan hydrique. Le système ainsi formé par l'eau liquide et le transfert de protons qu'elle autorise, donne lieu à des pertes électriques dont le comportement avait été prédit par certaines observations expérimentales d'une part, et dont les singularités (NDR) sont en adéquation avec ce que prévoient d'autres modèles de transferts protoniques, et avec certaines mesures réalisées dans d'autres domaines de la science. Ces pertes permettent enfin de prendre en compte de manière assez efficace l'assèchement, phénomène que la plupart des modèles éludent, puisqu'il est très peu courant de l'observer.
Cependant, certains problèmes persistent. La signature la plus évidente d'une carence du modèle est le comportement anormal du paramètre $I_0^0$. Plusieurs pistes ont été proposées, mais le problème reste à ce stade ouvert. Ces irrégularités semblent cacher un biais, pour l'instant insaisissable, mais important du modèle. Il sera d'autant plus crucial qu'il peut conditionner le développement du modèle petit signal. Il pourrait aussi potentiellement être au cœur du creusement des courbes avec l'abaissement de la fréquence, dans les campagnes de cartographies fréquentielles (Cf. Chapitre II).
En résumé, si les résultats obtenus sont très encourageants, ils n'en demandent pas moins un approfondissement certain. C'est en partie à cela que s'attellent le Chapitre IV et le Chapitre V. En éclairant le problème sous les angles dynamiques petit et fort signal, il s'efforcera d'en donner d'autres vue, en tentant toujours de croiser les résultats alors obtenus avec ceux du présent chapitre.

# CHAPITRE IV

## PISTES POUR LA MODELISATION MACROSCOPIQUE DYNAMIQUE PETIT SIGNAL D'UNE μPEMFC

# INTRODUCTION

Comme nous avons pu le détailler au Chapitre III, un point de fonctionnement $(I_{FC}; V_{FC})$ d'une PEMFC est défini par différentes pertes électriques virtuellement distinctes $(\eta_1, \dots, \eta_n)$, imputables aux limitations de divers phénomènes électrochimiques $(Ph_1, \dots, Ph_n)$. Dans le cadre de l'hypothèse du régime quasistatique, tous ces phénomènes ont été considérés stabilisés, et donc uniformément indépendants du temps. Dans le cas général, cela est bien sûr faux.

Selon sa nature et le mécanisme dont il procède, chaque phénomène $Ph_k$ caractéristique du comportement d'un système donné a besoin d'un temps lui étant propre pour évoluer d'un état initial $(t = 0)$ vers un état quasistatique final $(t = \mathcal{T})$, et peut donc être caractérisé par une constante de temps $\tau_k$. Cette évolution se fera de plus d'une manière donnée, inhérente aux tenants et aux aboutissants physiques de $Ph_k$, et dépendante de l'état final et de l'état initial : elle suivra un chemin transitoire $\phi_k$, lui aussi caractéristique de $Ph_k$. A cela s'ajoutent les potentiels couplages physiques entre $Ph_k$ et les autres $Ph_i$ définissant le comportement du système étudié.

Dans le cas simple d'un circuit R//C, soumis à un changement de consigne de type échelon de tension, passant de $H(t = 0) = 0V$ à $H(t > 0) = E$:

- $\phi_{RC}$ est déterminé par l'équation différentielle caractéristique du phénomène de charge $Ph_{RC}$ du condensateur C connecté à R, et suit une loi exponentielle entre l'état final $U_{RC}(t = 0) = 0V$ et l'état final quasistatique $U_{RC}(t = \mathcal{T}) = E$.
- $\tau_{RC}$ est quant à lui déterminé par la valeur des paramètres R et C (Figure IV-1).

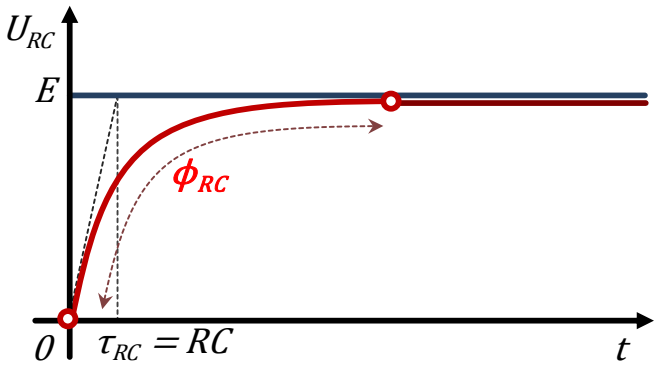



**Figure IV-1 : Réponse en tension d'un circuit R//C**

En faisant l'hypothèse du régime quasistatique pour la µPEMFC, on a donc en réalité supposé que l'acquisition de tout point de fonctionnement avait été précédée d'un temps d'attente $\mathcal{T}$ suffisamment long pour que tous les phénomènes physicochimiques le définissant aient eu le temps de se stabiliser :

$$\forall k \in \{1..n\},\ \tau_k \ll \mathcal{T} \qquad \textbf{(IV-1)}$$

Dans ce cadre, le point de fonctionnement mesuré à l'instant $\mathcal{T}$, défini par $(\eta_1, \dots, \eta_n)$, ne contient plus l'information du chemin $(\phi_1, \dots, \phi_n)$ qui a été parcouru, ni donc celle des $(\tau_1 \leq \cdots \leq \tau_n)$, et est théoriquement découplé de l'état l'ayant précédé : la phase de transition a déjà eu lieu, et seuls comptent les états finaux des $(Ph_1, \dots, Ph_n)$. C'est ce qui est illustré par la Figure IV-2.

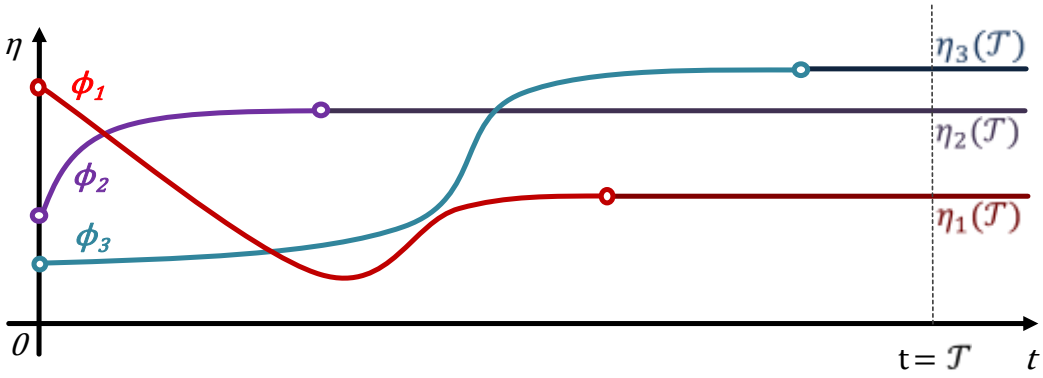



**Figure IV-2 : Réponse des phénomènes $(Ph_1, Ph_2, Ph_3)$ constitutifs d'un système quelconque, mesure à $\mathcal{T}$ tel qu'ils soient stabilisés.**

Cependant, la durée de stabilisation $\mathcal{T}$ avant l'acquisition de la réponse de la PEMFC à un changement de consigne électrique donné peut être telle qu'elle se rapproche des constantes de temps du système, voire qu'elle s'y mêle :

$$\tau_1 \leq \mathcal{T} \leq \tau_n \qquad \textbf{(IV-2)}$$

Dans ce cadre, tous les phénomènes n'ont pas le temps de se stabiliser, et certains sont toujours en transition vers leur état statique. Si $Ph_k$ est un de ces phénomènes, alors son image électrique $\eta_k(\mathcal{T})$ est capturée par la mesure à un point, fixé par $\mathcal{T}$, de son chemin transitoire $\phi_k$ (Cf. $Ph_1$ et $Ph_3$ sur la Figure IV-3).
La valeur de $\eta_k$ est *déterminée* par $\mathcal{T}$ et $\phi_k$, elle est simplement différente de la valeur qu'elle aurait eu si $Ph_k$ avait eu le temps de d'atteindre son état quasistatique.

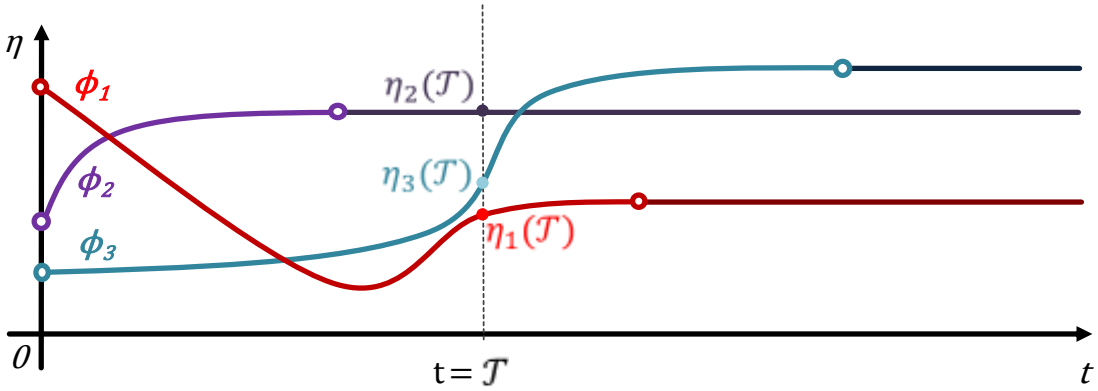



**Figure IV-3 : Réponse des phénomènes $(Ph_1, Ph_2, Ph_3)$ constitutifs d'un système quelconque, mesure à $\mathcal{T}$ tel que les dynamiques de $Ph_1$ et de $Ph_3$ soient "excitées"**

La dynamique de $Ph_k$ est alors "excitée", et la PEMFC est dans ce que nous appellerons de manière générique un régime dynamique.
En jouant sur la valeur de $\mathcal{T}$ et sur sa position par rapport aux $(\tau_1 \leq \cdots \leq \tau_n)$, on peut alors isoler et exciter les dynamiques de différents phénomènes, et donc contribuer à caractériser dynamiquement ces derniers. Ainsi, comme vu au-dessus, les phénomènes "relativement rapides" $Ph_r$ tels que $\tau_r \ll \mathcal{T}$ ne seront pas excités, car ils seront, à l'instant de la mesure, déjà stabilisés. De mêmes, les phénomènes $Ph_l$ tels que $\tau_l \gg \mathcal{T}$ seront assez lents pour qu'au moment de la mesure, ils n'aient pas eu le temps d'évoluer de manière significative.

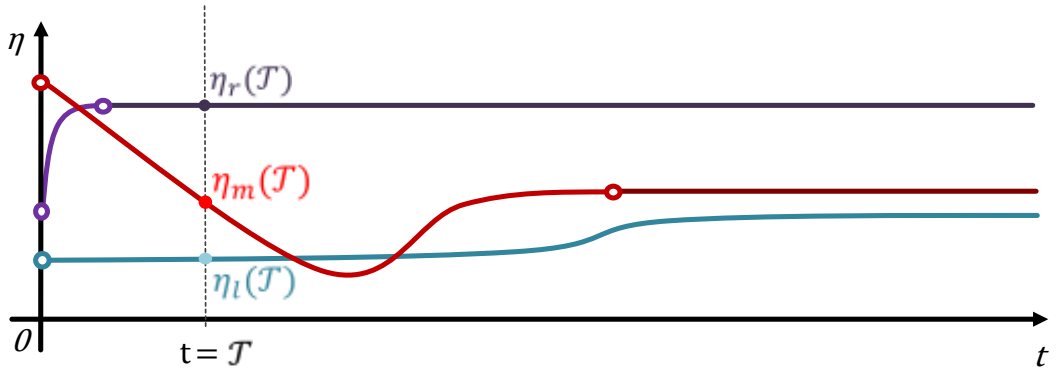



**Figure IV-4 : Réponse des phénomènes ($Ph_l, Ph_m, Ph_r$) constitutifs d'un système quelconque, mesure à $\mathcal{T}$ tel que la dynamiques de $Ph_m$ soit excitée, que $Ph_r$ soit stabilisé, et que $Ph_l$ puisse être considéré invariant.**

Dans l'idéal, on souhaite obtenir, pour chaque $Ph_k$, la donnée de ($\phi_k$; $\tau_k$).

C'est justement à ce genre de considérations que se rapportent les méthodes de mesure dynamiques petit signal (SIE) et fort signal (balayage fort signal). Dans les deux cas, il s'agit globalement d'imposer une consigne périodique (courant ou tension) autour d'un point de fonctionnement stabilisé de la PEMFC, et d'étudier l'impact de sa fréquence sur la réponse obtenue.
Dans ce cadre, la notion de fréquence peut en quelque sorte être ramenée à celle du temps d'attente $\mathcal{T}$. A amplitude et densités de points équivalents, une haute fréquence est analogue à une succession de $\mathcal{T}$ très faibles, et une basse fréquence, à une succession de $\mathcal{T}$ plus élevés.

Ainsi, plus la fréquence sera haute, plus les phénomènes de petites constantes de temps, donc rapides, auront de chance de voir leur dynamique excitée, et donc quantifiable. Ce sera d'autant plus vrai qu'à nombre de périodes mesurées fixe, l'acquisition sera de courte durée : les $Ph_l$ lents n'auront pas le temps d'évoluer significativement entre son début et sa fin (Cf. Figure IV-4).
A l'inverse, une fréquence plus basse concernera plus l'excitation des phénomènes lents, donc à grandes constantes de temps.

A ce titre, il est primordial de noter que le fait que l'on soit en régime dynamique ne signifie pas que l'on ne soit pas dans un régime globalement *stable*. Les résultats des SIE notamment, exposés au Chapitre II, montrent que la stabilité d'un spectre d'impédance peut être prouvée par la méthode des SIE entrelacées [Phl09]. C'est dans ce cadre de "régime dynamique stable" que nous nous situons ici. Cette stabilité est la conséquence (non triviale), du déterminisme des ($\phi_k$ ; $\tau_k$), et de la périodicité de la consigne.

Le Chapitre III a montré que les tenants et aboutissants de l'influence de l'hydratation sur le régime QS était déjà loin d'être triviale, mais que l'on pouvait néanmoins parvenir à la modéliser à l'échelle macroscopique, moyennant l'analyse du bilan hydrique, et la prise en compte d'une perte attribuée au transfert des protons à la cathode. Cela avait laissé quelques questions ouvertes.

L'objectif de ce présent chapitre est donc d'étendre les fondements de ce modèle QS au régime

dynamique petit signal, afin d'explorer les pistes allant vers une illustration du comportement de la µPEMFC dans ce mode de fonctionnement, qui soit cohérente avec le modèle QS. Il s'agira donc principalement d'une étude prospective, visant à mettre en lumière les difficultés et les enjeux techniques d'une telle réalisation.
Les outils de modélisation présentés trouveront principalement leur inspiration dans les travaux de G. Fontès ([Fon05]). Tout leur développement technique est détaillé précisément en Annexe B, et aboutit à un modèle à électrodes non dissociées (END), dans lequel est prise en compte la diffusion protonique, et qui est dans sa forme cohérent avec l'approche QS qui a été la nôtre au Chapitre III. Cela nous permettra d'adopter un mode de représentation unifié, autorisant les comparaisons de paramètres d'un modèle à l'autre.
Dans un premier temps, nous décrirons brièvement les tenants et les aboutissants de ce modèle PS, puis nous en extrairons les paramètres à l'aide d'une méthode originale. Nous injecterons ces résultats dans le modèle QS, ce qui nous permettra de mettre en lumière les qualités et les défauts du modèle dans son ensemble.

***Avertissement :***

***Etant donnée la quantité de graphiques présentés, et pour un gain de place, les axes sur les tracés effectués dans le plan de Nyquist ne seront pas précisés. L'axe des ordonnées sera bien associé à la partie imaginaire du spectre concerné, et celui des abscisses, à sa partie réelle. Par ailleurs, les affichages, très nombreux, ne porteront pas l'information des fréquences intermédiaires auxquelles les points de ces spectres auront été tracés.***

# IV.1. MODELE PETIT SIGNAL DE LA µPEMFC

Le calcul complet du modèle est détaillé dans l'Annexe B. Ce calcul aboutit à la représentation circuit à électrodes non dissociée (END), puissances non entières (PNE) exclues (nous revenons sur ces dernières ci-dessous), présenté sur la Figure IV-5.

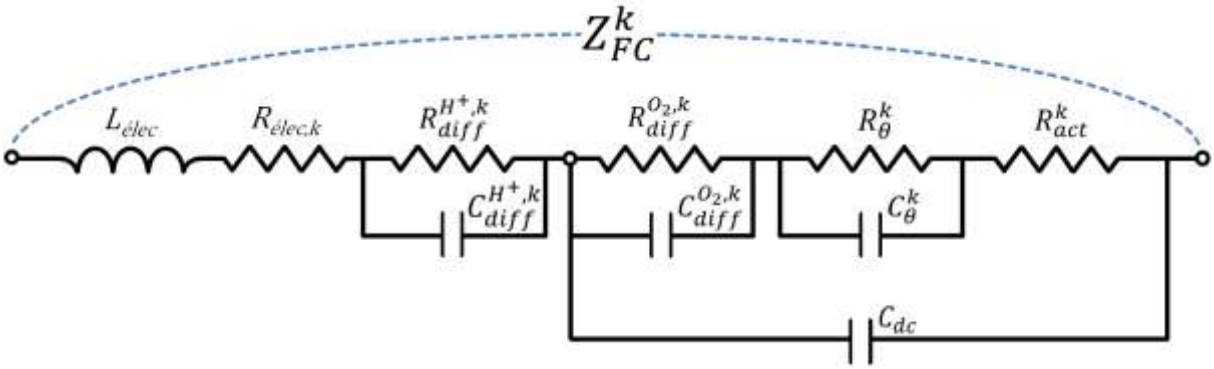



**Figure IV-5: Visualisation circuit du modèle d'impédance END de $Z_{FC}^{k}$ (PNE=1)**

Ce modèle permet de calculer l'impédance $Z_{FC}^{k}$de la µPEMFC pour TOUT point de fonctionnement quasistatique $\mathcal{P}_k = (I_{FC}^{k}; V_{FC}^{k})$. Cela explique la notation employée pour les éléments définissant le circuit.
Plusieurs choses sont à noter concernant ce modèle :

• $C_{dc}$ est le condensateur de double couche globalisé. Il rend compte du phénomène de double couche. Il s'agit d'une accumulation physique de charges positives (~protons) et négatives (~électrons), de part et d'autre des interfaces électrolyte/électrode, qui est très généralement considérée comme se comportant globalement comme un condensateur. Le courant le traversant au point $\mathcal{P}_k$ est noté $I_{dc}^{k}$. Le condensateur de double couche fait que le courant circulant dans le circuit extérieur, $I_k = I_{FC}^{k}$, n'est plus, contrairement à ce que nous avons vu au régime QS, égal au courant faradique $I_f^k$ :

$$I_k = I_f^k + I_{dc}^k \qquad \textbf{(IV-3)}$$

• L'impédance $Z_{\theta}^{k}$, constituée par l'association parallèle $R_{\theta}^{k}//C_{\theta}^{k}$ visible sur la Figure IV-5, est un ajout, explicité dans l'Annexe B, faisant écho aux constats du Chapitre III, selon lesquels il manquerait potentiellement une perte $\eta_{\theta}$ au modèle QS. En étant placée sous le condensateur de double couche (Cf. Annexe C), $Z_{\theta}^{k}$ est de plus potentiellement cohérente avec la description d'un phénomène l'électrosorption ([Dia96]), lequel avait été désigné comme un candidat possible. Cependant, concrètement, $Z_{\theta}^{k}$ sera absente du modèle utilisé pour les extractions (Figure IV-6). Nous avons en effet manqué de temps pour l'y intégrer, et nos discussions, basées sur un croisement des données petit signal et quasistatiques, auraient de toute façon rapidement été limitées par l'absence d'une description propre des pertes associées $\eta_{\theta}$. Cette impédance restera néanmoins un outil de discussion intéressant.

• $L_{élec}$ est une inductance fixe, prenant en compte l'influence des câbles, et ayant une influence aux très hautes fréquences.

• $R_{élec,k}$ est la résistance électrique au point de fonctionnement $\mathcal{P}_k$.

• L'impédance $Z_{diff}^{H^+,k}$, constituée sur la Figure IV-5 par le dipôle $R_{diff}^{H^+,k}//C_{diff}^{H^+,k}$, rend compte de la dynamique PS du phénomène interfacial de diffusion des protons à la cathode. L'Annexe B explique pourquoi dans notre modèle, $Z_{diff}^{H^+,k}$ n'est pas sous le condensateur de double couche (il s'agit d'une analogie avec ce qui est fait pour la modélisation des accumulateurs Li-Ion). Ce positionnement dans le circuit de la Figure IV-5 est a priori la seule solution permettant au modèle d'expliquer les "petits cercles HF" évoqués au Chapitre II, comme nous le verrons par la suite.

• L'impédance $Z_{diff}^{O_2,k}$, constituée sur la Figure IV-5 par le dipôle $R_{diff}^{O_2,k}//C_{diff}^{O_2,k}$, rend compte de la dynamique PS du phénomène de diffusion de l'$O_2$. Nous pouvons remarquer que la diffusion de l'$H_2$ a été, comme au Chapitre III, négligée.
Comme cela est précisé dans l'Annexe C, cette impédance est obtenue par la résolution de l'équation de Fick en petit signal, *via l'hypothèse de Nernst.* C'est aussi le cas de $Z_{diff}^{H^+,k}$. L'hypothèse de Nernst permet de simplifier grandement le calcul, en supposant qu'au point d'origine de la diffusion, la concentration de l'espèce concernée est fixe. Or dans le cas de l'$O_2$ et dans notre modèle, cette concentration à l'origine varie avec $I_f^k$, via $Z_{d\|c}^{eff}$ (Cf. Eq.(III-29)) au Chapitre III). Une discussion est menée dans l'Annexe C sur les tenants et les aboutissants de cette forte approximation, dont les conséquences pourraient expliquer certains résultats observés par la suite.

• $R_{act}^k$ est la résistance d'activation, rendant compte, une fois couplée avec $C_{dc}$, de la dynamique des phénomènes d'activation.

• Le modèle finalement utilisé, présenté par le circuit de la Figure IV-6, est cependant "simplifié". Nous avons en effet introduit des puissances non entières au numérateur des impédances le constituant, à l'image de ce qui est fait dans [Fon05] par G. Fontès, qui s'est lui-même inspiré de [Riu03], dont les travaux ont aussi été repris dans [Sai07] ou [Ift06]. Les raisons de l'introduction de ces PNE sont détaillées dans l'Annexe C. Pour résumer, les PNE ont une origine mathématique, et permettent de rendre compte de l'impact de la porosité de l'interface électrode/électrolyte, aux HF, sur les impédances de diffusion (pente à 45° des spectres aux HF dans un repère de Nyquist orthonormé). Dans notre modèle, nous avons libéré les PNE, notées $\mathcal{N}_X$, de leur valeur théorique, et en avons associé une à chaque impédance X du modèle, comme cela peut être vu dans le Tableau IV-1. ***Les PNE sont donc pour nous des paramètres extraits.*** L'utilisation d'un $\mathcal{N}_X$ pour chaque phénomène, et son extraction physique, sont empruntées aux travaux d'Olivier Rallières sur la modélisation des électrolyseurs PEM, eux aussi conduits sous la direction de C. Turpin. La thèse d'O. Rallières, menée en parallèle de celle-ci, a produit de très intéressants résultats de modélisation, et de nouvelles méthodes d'extraction. Elle sera malheureusement soutenue après celle que nous présentons ici, et ne peut donc être citée comme il se devrait.

• Comme nous le justifierons par la suite, les $C_{diff}^{X,k}$ seront pris constants la plupart du temps. C'est pourquoi leur définition n'est pas spécifiée dans le Tableau IV-1, qui résume la formulation des impédances utilisées dans le modèle.

| ***Elément modélisé*** | ***Paramètres*** | |
|---|---|---|
| Activation ($R_{act}^{k}$) | $R_{act}^{k} = \frac{RT_k}{\alpha n \mathcal{F}} \frac{1}{I_k + I_n}$ | |
| Diffusion de l'$O_2$ ($Z_{diff}^{O_2,k}$) | $R_{diff}^{O_2,k} = \frac{RT}{\beta_{O_2} n \mathcal{F}} \frac{1}{\left(I_{lim}^{O_2,k} - (I_k + I_n)\right)}$ | $Z_{diff}^{O_2,k}(p) = \frac{R_{diff}^{O_2,k}}{\left(1 + R_{diff}^{O_2,k} C_{diff}^{O_2,k} p\right)^{\mathcal{N}_{O_2}}}$ |
| *Impédance faradique* | $Z_f^k(p) = Z_{diff}^{O_2,k}(p) + R_{act}^k$ | |
| Double couche ($Z_{f\parallel dc}^{k}$) | $Z_{f\parallel dc}^{k}(p) = \frac{Z_f^k(p)}{\left(1 + Z_f^k(p) C_{dc} p\right)^{\mathcal{N}_{dc}}}$ | |
| Diffusion des $H^+$ ($Z_{diff}^{H^+,k}$) | $R_{diff}^{H^+,k} = \frac{RT}{\beta_{H^+} n \mathcal{F}} \frac{1}{\left(I_{lim}^{H^+,k} - (I_k + I_n)\right)}$ | $Z_{diff}^{H^+,k}(p) = \frac{R_{diff}^{H^+,k}}{\left(1 + R_{diff}^{H^+,k} C_{diff}^{H^+,k} p\right)^{\mathcal{N}_{H^+}}}$ |
| $Z_{FC}^{k}$ | $Z_{FC}^{k}(p) = L_{elec} p + R_{elec} + Z_{diff}^{H^+,k}(p) + Z_{f\parallel dc}^{k}(p)$ | |

**Tableau IV-1: Formulation des impédances du modèle**

Remarquons (Tableau IV-1) que $R_{diff}^{O_2,k}$ a été définie dans l'Annexe C de telle façon qu'elle emploie des paramètres identiques à ceux intervenant dans la description de $\eta_{diff}^{O_2}$ du modèle quasistatique, ce qui rend les comparaisons entre les régimes QS et PS possibles. Il en va de même pour $R_{diff}^{H^+,k}$ et $R_{act}^{k}$ vis-à-vis respectivement de $\eta_{diff}^{H^+,k}$ et $\eta_{act}$. Ces paramètres sont rappelés dans le Tableau IV-3.

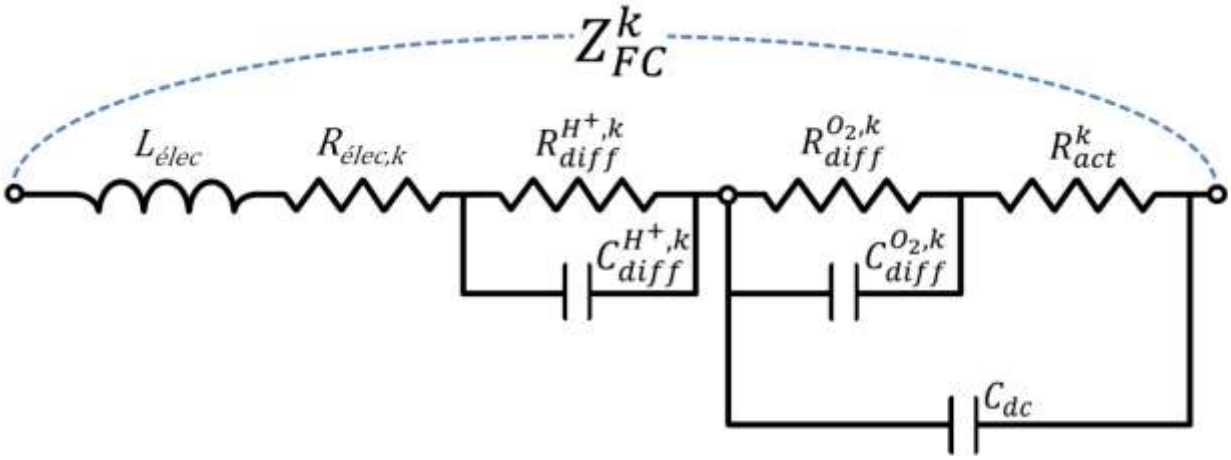



**Figure IV-6 : Visualisation circuit du modèle d'impédance END de $Z_{FC}^{k}$ finalement utilisé ($Z_{\theta}^{k} = 0$) ; (ici : PNE=1)**

# IV.2. EXTRACTION DE PARAMETRES, COMPARAISONS MODELE/MESURE

## IV.2.1. Méthode d'extraction

### IV.2.1.1. Mesures utilisées

Dans le Chapitre III, nous avons principalement utilisé les courbes tracées par N. Karst, parce qu'elles étaient ce que nous avions de plus proche du régime quasistatique d'une part, et d'autre part, parce qu'elles avaient été réalisées sous huit conditions opératoires très variées, permettant d'éprouver la sensibilité de notre bilan hydrique.
Autour de chacun des neufs points composant chacune de ces huit courbes, N. Karst a procédé à une SIE potentiostatique. Nous avons donc à disposition 72 spectres d'impédance, correspondant aux mesures sur lesquelles nous avons le plus éprouvé notre modèle QS.
C'est donc naturellement sur ces données dynamiques petit signal que nous utiliserons notre modèle d'impédance au départ.

Chaque spectre, quand il sera exposé isolément, sera repéré par le courant auquel il a été fait, ainsi que par les conditions opératoires ($\langle T_{FC}^{hyp} \rangle = T_a^{hyp}$ ; $HR_a$) dans lesquelles il a été obtenu (Cf. Chapitre III).
Lorsque nous évoquerons l'ensemble des 9 spectres d'une courbe réalisée à conditions opératoires données, nous évoquerons chaque spectre à l'aide du symbole "$\mathcal{S}_k$", dont l'indice sera en lien avec la tension DC imposée. Les points de tension étant les mêmes pour toutes les courbes, nous pouvons d'ores et déjà préciser cette notation dans le Tableau IV-2.

| ***Tension (V)*** | ***OCV*** | ***0.8*** | ***0.7*** | ***0.6*** | ***0.5*** | ***0.4*** | ***0.3*** | ***0.2*** | ***0.15*** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\boldsymbol{\mathcal{S}_k}$ | $\mathcal{S}_0$ | $\mathcal{S}_1$ | $\mathcal{S}_2$ | $\mathcal{S}_3$ | $\mathcal{S}_4$ | $\mathcal{S}_5$ | $\mathcal{S}_6$ | $\mathcal{S}_7$ | $\mathcal{S}_8$ |

**Tableau IV-2: Dénomination des spectres d'impédance pour les mesures N. Karst**

### IV.2.1.2. Paramètres à extraire pour UN spectre $\mathcal{S}_k$

Pour une courbe QS donnée, autour de chaque point de fonctionnement $\mathcal{P}_k$ a été tracé un spectre $\mathcal{S}_k$, que nous souhaitons modéliser par le $Z_{FC}^k$ développé au-dessus.
Ainsi, pour chaque point de fonctionnement $\mathcal{P}_k$, nous sommes à ce stade censés extraire un jeu de paramètres $\mathcal{J}_k$.
Au sujet de ce jeu de paramètres, plusieurs choses sont à noter.
Premièrement, dans l'aspect prospectif de la démarche qui est la nôtre vis-à-vis du modèle d'impédance, nous n'avons pas intégré les dépendances mathématiques des $I_{lim}^{X,k}$ à $s_k$. Cela rendrait problématique une extraction directe des paramètres $D_X^{eff,k}$ $\delta_X^{eff,k}$ , et $S_X^{eff,k}$, ceux-ci étant amenés à varier d'un point de fonctionnement à un autre. Nous extrairons donc directement les $I_{lim}^{X,k}$ définissant les $R_{diff}^{X,k}$, et la vérification de la cohérence avec le modèle QS se fera en y injectant directement les $I_{lim}^{X,k}$ obtenus par l'extraction petit signal.
Un autre point concerne les $C_{diff}^{X,k}$. Leur définition mathématique, découlant du calcul d'impédance, leur prête une proportionnalité à $1/R_{diff}^{X,k}$ (Cf. Annexe B). Or les analyses menées dans [Fon05] ont tendu à démontrer qu'en réalité, $C_{diff}^{O_2,k}$ variait peu. Cette hypothèse n'a jusqu'à présent jamais été mise en défaut dans les travaux de modélisation menés au LAPLACE, c'est pourquoi elle est maintenue dans le modèle utilisé.

Nous verrons cependant que pour le cas de la µPEMFC, les situations de grande sécheresse la mettront à mal. En attendant d'en arriver là, $C_{diff}^{O_2,k}$ et $C_{diff}^{H^+,k}$ seront au départ pris constants, seront extraits directement en tant que paramètres, et seront jusqu'à nouvel ordre notés $C_{diff}^{X}$ .

Pour avoir accès à toutes les impédances du modèle hors équilibre, nous n'avons donc dans ce cadre besoin que de $I_k$, le courant QS associé à $\mathcal{P}_k$, de $I_n$, et du jeu de paramètres $\mathcal{J}_k$ du Tableau IV-3.

| ***Elément modélisé*** | ***Paramètres*** | ***Nom*** | ***unités*** |
|---|---|---|---|
| Inductance HF | $L_{élec}$ | Inductance | H |
| Conduction protonique dans la membrane, résistivité électronique | $R_{élec,k}$ | Résistance électrique | Ω |
| Activation $\left(R_{act}^{k}\right)$ | $\alpha$ | Coefficient de transfert équivalent | ∅ |
| Double couche $\left(Z_{f\|dc}^{k}\right)$ | $C_{dc}$ | Condensateur de double couche | F |
| | $\mathcal{N}_{dc}$ | Puissance non entière associée à l'impédance de double couche | ∅ |
| Diffusion de l'$O_2$ $\left(Z_{diff}^{O_2,k}\right)$ | $I_{lim}^{O_2,k}$ | Courant limite de diffusion de l'$O_2$ à $\mathcal{P}_k$ | A |
| | $\beta_{O_2}$ | Coefficient de transfert corrigé pour l'$O_2$ | ∅ |
| | $C_{diff}^{O_2}$ | Capacité de diffusion de l'$O_2$ | F |
| | $\mathcal{N}_{O_2}$ | Puissance non entière associée à l'$O_2$ | ∅ |
| Diffusion des $H^+$ $\left(Z_{diff}^{H^+,k}\right)$ | $I_{lim}^{H^+,k}$ | Courant limite de diffusion des $H^+$ à $\mathcal{P}_k$ | A |
| | $\beta_{H^+}$ | Coefficient de transfert corrigé pour les $H^+$ | ∅ |
| | $C_{diff}^{H^+}$ | Capacité de diffusion des $H^+$ | |
| | $\mathcal{N}_{H^+}$ | Puissance non entière associée aux $H^+$ | ∅ |

**Tableau IV-3: Paramètres à extraire pour le modèle d'un spectre $\mathcal{S}_k$**

### IV.2.1.3. Cas particulier du $\mathcal{S}_0$ tracé à l'OCV

Nous avons établi en Annexe B qu'à *l'équilibre thermodynamique*, c'est-à-dire à $I_f = 0$A, $R_{act}^{eq}$ pouvait être définie par :

$$R_{act}^{eq} = \frac{RT_{eq}}{n\mathcal{F}I_0} \qquad \textbf{(IV-4)}$$

Les impédances de diffusion sont, quant à elles, théoriquement quasi nulles. Nous pourrions alors penser que le spectre d'impédance du $\mathcal{S}_0$, tracé à l'OCV, pourrait potentiellement donner accès à $I_0$ pour la courbe considérée.

Cependant, notons bien qu'à l'OCV, selon notre modèle, nous ne sommes pas à $I_f = 0$, mais à courant *mesuré* nul, soit $I_{FC} = 0$, c'est-à-dire à $I_f = I_n$ (c'était même tout l'intérêt de l'introduction de $I_n$ au Chapitre III). Le calcul qui avait mené à la relation (IV-4) n'est donc plus valable. Néanmoins, au Chapitre III, nous avions fait l'hypothèse, vérifiée *a posteriori*, que $I_n$ était assez grand pour que la simplification de Tafel soit valable. Si nous restons sur cette ligne, alors nous avons immédiatement, comme décrit en Annexe B :

$$R_{act}^0 = \frac{RT_0}{\alpha n \mathcal{F} I_n} \qquad \textbf{(IV-5)}$$

L'extraction réalisée sur le spectre $\mathcal{S}_0$ d'une courbe QS pourrait donc dans l'idéal donner une bonne approximation de $I_n$, mais aussi de $C_{dc}$. En effet, ces deux grandeurs physiques devraient y être très prépondérantes, les autres impédances étant alors pratiquement éteintes. Si c'est bien le cas, alors le résultat de cette extraction devrait donner un $I_n$ et $C_{dc}$ de référence, que nous pourrions injecter directement dans les modèles des $\mathcal{S}_{k\geq 1}$ à condition opératoire donnée.

## IV.2.1.4. La méthode d'extraction "Multi spectres"

Jusqu'à présent, nous avons constamment rappelé à travers nos notations le fait que le modèle petit signal de la µPEMFC, tel qu'il a été développé, tient au calcul d'une impédance $Z_{FC}^k$, qui n'est valable que pour *un* point de fonctionnement quasistatique $\mathcal{P}_k$. Ce modèle ne devrait donc pouvoir être paramétré qu'à partir du spectre $\mathcal{S}_k$ tracé autour de $\mathcal{P}_k$.
En réalité, nous avons pu établir que certains paramètres étaient indépendants de $\mathcal{P}_k$ (il s'agira de tous les paramètres du Tableau IV-3 dans l'indice ou l'exposant desquels " $k$" n'intervient pas).
Ajoutons à cela que, très souvent, les $I_{lim}^{X,k}$ sont considérés constants. Sans pour l'instant contester la validité, dans certains cas, d'une telle assertion, cela devrait achever de légitimer l'approche d'extraction la plus courante : les paramètres du modèle sont considérés acquis, et donc le composant, modélisé correctement sur toute sa plage de fonctionnement, à partir du moment où ils permettent de faire correspondre le modèle à la mesure sur un unique spectre. Généralement, ce spectre de référence est celui qui est tracé autour du point milieu de la gamme de fonctionnement nominale (tel que $I_{FC} = I_{FC}^{nom}/2$).

Le gros problème posé par cette méthode est le fait que, même dans le cas de $I_{lim}^{X,k}$ constants, la correspondance entre modèle et mesure sur un unique spectre peut s'obtenir avec une *infinité de jeux de paramètres*, potentiellement très éloignés les uns des autres. C'est ce qui a été constaté dans [Phl09] notamment.
En effet, sur un unique spectre, tracé autour d'un $\mathcal{P}_k$ fixé, toutes les pertes définissant ce point, ainsi que leurs dynamiques, sont propres à ce point. Le spectre $\mathcal{S}_k$ contient donc l'information de l'expression de *certaines* dynamiques de manière assez marquées, mais d'autres phénomènes n'y seront présents qu'à l'état de traces.
Par exemple, un spectre $\mathcal{S}_k$ tracé autour d'un fort courant DC aura de fortes chances de donner accès à des informations dynamiques fiables concernant la diffusion de l'$O_2$, qui sera alors très exacerbée et donc dotée d'une signature forte et dominante dans $\mathcal{S}_k$. En revanche, dans un spectre $\mathcal{S}_k$ tracé autour d'un faible courant DC, l'information dynamique associée à la diffusion de l'$O_2$ (qui ne sera alors pas limitante) sera noyée dans les manifestations dynamiques d'autres phénomènes (diffusion protonique, activation, double couche) alors

beaucoup plus marqués.

En résumé, aucun des spectres tracés au fil d'une courbe de polarisation ne contient à lui seul *toutes* les informations nécessaires à l'extraction de paramètres fiables. Tout du moins, même si ces informations y sont présentes, elles ne seront jamais assez distinctes les unes des autres pour garantir l'unicité et la représentativité du jeu de paramètres extraits.

C'est à ce constat que répond la méthode d'extraction multi spectres (MSP). Celle-ci a été proposée pour la première fois dans la thèse de Vincent Phlippoteau [Phl09]. Mais elle a été murie, développée, et éprouvée par Olivier Rallières dans sa thèse, pour le cas du modèle d'impédance des électrolyseurs PEM. A ce niveau, nous ne faisons ici qu'emprunter les fruits de ce travail en les adaptant à notre problème.
Il s'agit d'extraire un unique jeu de paramètres en s'appuyant sur la correspondance *simultanée* du modèle avec une multitude de spectres, tracés en l'occurrence à différents points de fonctionnement QS $\mathcal{P}_k$. Dans notre cas, nous extrairons tous les paramètres indépendants de $\mathcal{P}_k$ du Tableau IV-3, regroupés dans le Tableau IV-4, en leur imposant de permettre une description simultanée de chacun des $(\mathcal{S}_0, \dots, \mathcal{S}_8)$ de chaque condition opératoire.

| ***Elément modélisé*** | ***Paramètres*** | ***Nom*** | ***unités*** |
|---|---|---|---|
| Inductance HF | $L_{élec}$ | Inductance | H |
| Crossover | $I_n$ | Courant de fuite interne | A |
| Activation $\left(R_{act}^k\right)$ | $\alpha$ | Coefficient de transfert équivalent | ∅ |
| Double couche $\left(Z_{f\parallel dc}^k\right)$ | $C_{dc}$ | Condensateur de double couche | F |
| | $\mathcal{N}_{dc}$ | Puissance non entière associée à l'impédance de double couche | ∅ |
| Diffusion de l'$O_2$ $\left(Z_{diff}^{O_2,k}\right)$ | $\beta_{O_2}$ | Coefficient de transfert corrigé pour l'$O_2$ | ∅ |
| | $C_{diff}^{O_2}$ | Capacité de diffusion de l'$O_2$ | F |
| | $\mathcal{N}_{O_2}$ | Puissance non entière associée à l'$O_2$ | ∅ |
| Diffusion des $H^+$ $\left(Z_{diff}^{H^+,k}\right)$ | $\beta_{H^+}$ | Coefficient de transfert corrigé pour les $H^+$ | ∅ |
| | $C_{diff}^{H^+}$ | Capacité de diffusion des $H^+$ | F |
| | $\mathcal{N}_{H^+}$ | Puissance non entière associée aux $H^+$ | ∅ |

**Tableau IV-4: Paramètres du modèle supposés indépendants de $\mathcal{P}_k$**

● Les $I_{lim}^{X,k}$ et les $R_{élec,k}$ seront extraits indépendamment pour chaque $\mathcal{S}_k$, mais ils devront dans la mesure du possible avoir dans leur ensemble une progression assez continue au fil de $(I_{FC}^0, \dots, I_{FC}^8)$ pour être plausible. Nous remplirons à cet effet des tableaux du type du Tableau IV-5.

| | $\mathcal{S}_0$ | $\mathcal{S}_1$ | $\mathcal{S}_2$ | $\mathcal{S}_3$ | $\mathcal{S}_4$ | $\mathcal{S}_5$ | $\mathcal{S}_6$ | $\mathcal{S}_7$ | $\mathcal{S}_8$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $I_{FC}^{k}$ (A) | 0 | 0.012 | 0.069 | 0.204 | 0.274 | 0.322 | 0.359 | 0.394 | 0.412 |
| $R_{élec,k}$ (Ω) | 0.38 | 0.375 | 0.360 | 0.327 | 0.316 | 0.315 | 0.311 | 0.312 | 0.309 |
| $I_{lim}^{H^+,k}$ (A) | 0.6 | 0.7 | 1.12 | 2.5 | 3.3 | 3.9 | 4 | 3.96 | 3.9 |
| $I_{lim}^{O_2,k}$ (A) | 7 | 5.261 | 0.415 | 0.598 | 0.443 | 0.390 | 0.397 | 0.420 | 0.438 |

**Tableau IV-5: Paramètres dépendants de $\mathcal{S}_k$ extraits à (30°C;70%)**

● $C_{dc}$ sera considérée constante à conditions opératoires fixées, mais prendra différentes valeurs d'une condition à l'autre. Il en sera de même pour $I_n$.

● Pour mémoire, sauf cas spécifiques (que nous développerons le cas échéant), les $C_{diff}^{X}$ sont considérés constants, quels que soient les conditions opératoires, et le point de fonctionnement.

● Pour rappel, $\alpha$ et les $\beta_X$ sont pris à leurs valeurs extraites pour la modélisation QS du Chapitre III.

L'objectif ultime serait de maintenir les paramètres du Tableau IV-4 à la même valeur, quelle que soit la condition opératoire, et donc d'adopter une approche multi spectres *et* multi conditions (MSP/MCD) (l'approche d'extraction du Chapitre III ne pouvait au mieux qu'être multi conditions).
Le but final serait pour résumer de pouvoir représenter le comportement de 72 spectres, réalisés dans des conditions très différentes, avec un unique jeu de paramètres du Tableau IV-4, celui-ci devant être représentatif de la µPEMFC.
Bien entendu, étant donné l'identité forte de la µPEMFC, et la grande variété des conditions testées, la tâche sera plutôt ardue, et mettra en évidence les lacunes du modèle.

## IV.2.1.5. Spécificités de la µPEMFC et méthode MSP/MCD

Bien entendu, là où la méthode MSP donne de très bons résultats sur les PEMFC plus classiques, ou sur les électrolyseurs PEM, nous serons ici confrontés aux fortes particularités de la µPEMFC, qui notamment, et c'est le point clé depuis le départ, laissent très facilement se produire de forts assèchements *in situ*.
Il sera donc d'une part difficile de maintenir un jeu unique de paramètres pour toutes les conditions opératoires (mise à mal de la contrainte MCD), et d'autre part, il sera parfois impossible de maintenir un jeu de paramètres homogène ne serait-ce qu'à l'échelle des 9 spectres d'une condition opératoire : ce sera le cas pour les conditions *très* sèches (mise à mal de la méthode MSP, mettant surtout en lumière les insuffisances du modèle dynamique pour les situations de fort assèchement).

Nous devrons donc procéder par étapes, en allant des situations les moins problématiques, permettant le plus de comparaisons avec le modèle QS, et donnant lieu à un jeu de paramètres les plus homogènes possible, et avancerons pas à pas vers les cas les plus sensibles, mettant en lumière les limites du modèle petit signal tel qu'il a été formulé.

Concrètement, nous commencerons par extraire un jeu de paramètres homogène, pour les 36

spectres réalisés à 30°C, et discuterons ensuite de l'influence de l'absence de $Z_\theta^k$. Puis nous testerons ce jeu de paramètres sur les spectres tracés à 45°C, et verrons qu'à part pour $HR_a = 70\%$, les hypothèses du modèle et l'unicité du jeu de paramètres seront partiellement remises en question. Nous essaierons alors de proposer une solution aux problèmes, ouvrant des pistes pour de futurs travaux de modélisation.

## IV.2.2. Extraction du jeu de paramètres pour les spectres tracés à 30°C

Nous débuterons en imposant les paramètres déjà obtenus en QS : ceux-ci feront office de point de départ dans cette multi extraction très complexe. Ainsi, les $\alpha$ et les $\beta_X$ seront, pour commencer, posés aux valeurs issues des extractions QS du Chapitre III. Cela permettra d'ailleurs de comparer les deux modèles sur une même échelle. Nous pourrons ensuite discuter de la validité de ces valeurs.

Nous allons maintenant extraire les $C_{dc}$ et les $I_n$ à partir des $\mathcal{S}_0$, en considérant que ceux-ci nous en donneront des valeurs représentatives.

### IV.2.2.1. Extraction des $C_{dc}$ et les $I_n$ sur les $\mathcal{S}_0$ de chaque condition

La Figure IV-7 expose les comparaisons modèle/mesure pour les spectres $\mathcal{S}_0$ mesurés à 30°C. Elles résultent des paramètres donnés par le Tableau IV-6.

| | $\langle T_{FC}^{hyp} \rangle =$ 30°C | | | |
|---|---|---|---|---|
| $HR_a$ (%) | *70* | *50* | *30* | *10* |
| $C_{dc}$ ($10^{-2}$ F) | 1.98 | 1.82 | 1.66 | 1.27 |
| $I_n$ ($10^{-4}$A) | 1.25 | 1.19 | 1.23 | 3.18 |

**Tableau IV-6 : $C_{dc}$ et les $I_n$ extraits à partir des $\mathcal{S}_0$ à 30°C**

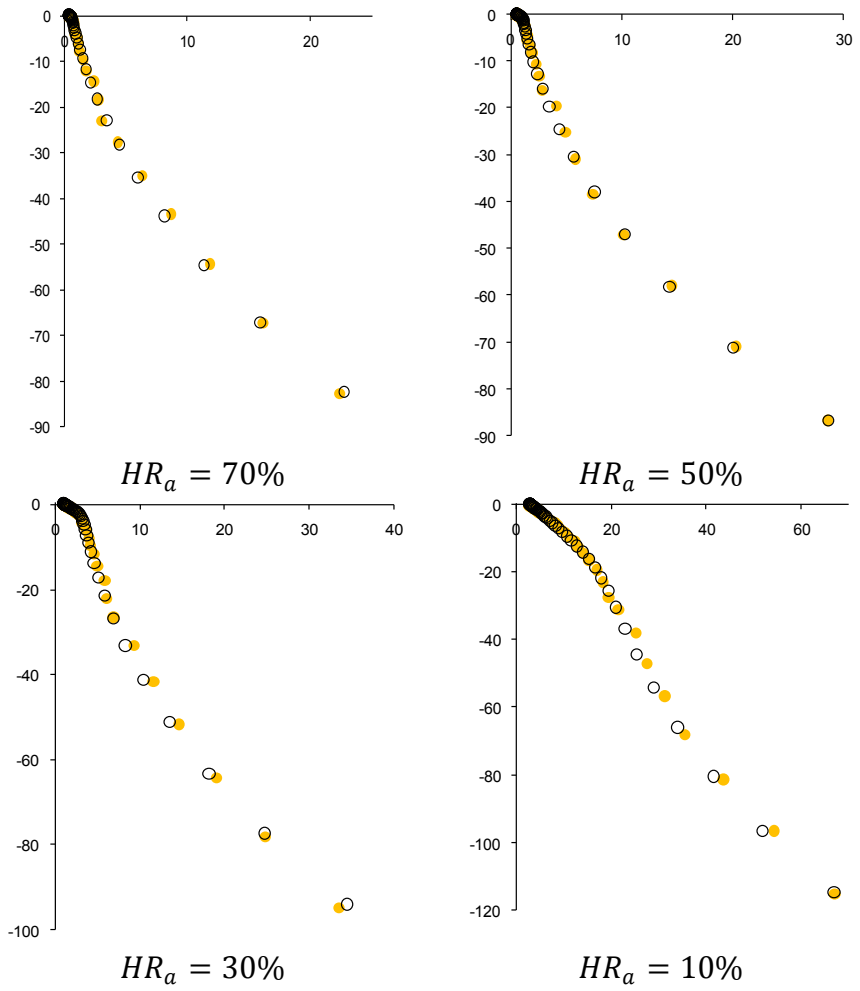



**Figure IV-7 : Comparaison modèle/mesure sur les $S_0$ réalisés à 30°C (● mesure, ○ modèle)**

Nous remarquons que :

● Les $I_n$ sont de l'ordre de $10^{-4}$ A, comme au Chapitre III. En revanche, ils varient légèrement d'une condition à l'autre, sans suivre de tendance particulière. Malgré tout, il semble logique d'obtenir la valeur de $I_n$ la plus élevée pour la condition la plus asséchante. En effet, plus la membrane est sèche, plus elle est poreuse, et plus le phénomène de crossover est accentué.
● Les $C_{dc}$, eux aussi évoluent. La tendance semble dire que, plus les conditions sont asséchantes, plus $C_{dc}$ est faible (Cf. Figure IV-8). Cela peut se comprendre :
$C_{dc}$ représente une accumulation à l'interface électrode/électrolyte de protons côté électrolyte, et d'électrons côté électrode. La capacité de ce condensateur équivalent sera par ailleurs proportionnelle à la surface de cette interface électrostatique. Or pour que des $H^+$ puissent s'accumuler à la surface d'un volume élémentaire d'électrolyte, il faut que celui-ci soit hydraté. Cependant, plus les conditions seront asséchantes, plus le Nafion composant en partie le réseau poreux de la cathode sera sec. Et cette partie de l'électrolyte, très fragmentée, représente potentiellement une très grande surface d'interface, si elle est bien hydratée et donc encline à accueillir les $H^+$. Son assèchement peut donc notablement réduire la surface développée disponible à l'accumulation électrostatique des protons, et donc la valeur de $C_{dc}$.

Il est même probable que $C_{dc}$ soit en fait lié à $I_{FC}^k$, par l'intermédiaire de $s_k$. Globalement

cependant, la valeur unique de $C_{dc}$ extraite pour chaque condition opératoire suffira dans tous les cas à décrire l'ensemble des neufs spectres qu'elle sous-tend. Par ailleurs, $C_{dc}$ a quoiqu'il arrive une valeur classique, de l'ordre de $10^{-2}$F, conforme à ce qui est, ramené à notre surface d'environ 1cm², extrait par [Fon05].

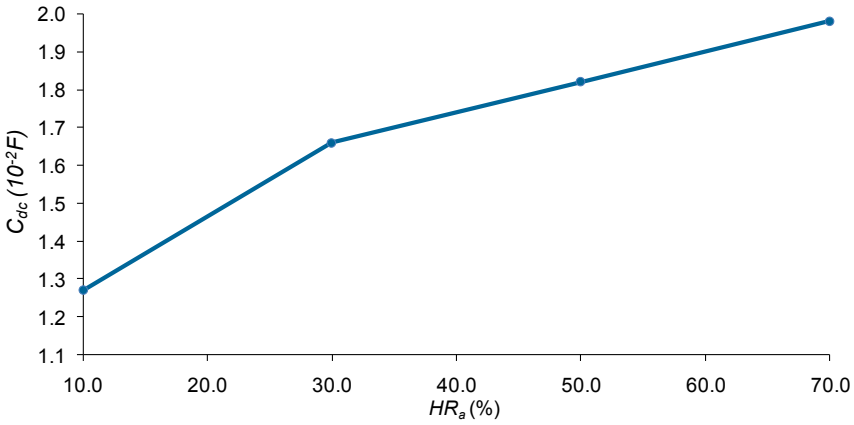



**Figure IV-8 : Evolution de $C_{dc}$ avec $HR_a$ à 30°C**

Nous verrons que la tendance sera confirmée par l'extraction menée sur les $\mathcal{S}_0$ réalisés à 45°C.

### IV.2.2.2. Extraction des autres paramètres

Nous avons, à partir des $C_{dc}$ et des $I_n$ extraits précédemment, extrait un jeu quasi homogène de paramètres du Tableau IV-4, présentés dans le Tableau IV-7.

| ***Elément modélisé*** | ***Paramètres*** | ***Valeurs*** | ***unités*** |
|---|---|---|---|
| Inductance HF | $L_{élec}$ | $10^{-6}$ | H |
| Activation $(R_{act}^k)$ | $\alpha$ | 0.3 [*provenant du QS au Chapitre III*] | ∅ |
| Double couche $(Z_{f\|dc}^k)$ | $\mathcal{N}_{dc}$ | 0.95 | ∅ |
| Diffusion de l'$O_2$ $(Z_{diff}^{O_2,k})$ | $\beta_{O_2}$ | 0.09 [*QS Chap. III*] | ∅ |
| | $C_{diff}^{O_2}$ | 0.005 | F |
| | $\mathcal{N}_{O_2}$ | 0.55 | ∅ |
| Diffusion des $H^+$ $(Z_{diff}^{H^+,k})$ | $\beta_{H^+}$ | 0.1 [*QS Chap. III*] | ∅ |
| | $C_{diff}^{H^+}$ | 0.01 | F |
| | $\mathcal{N}_{H^+}$ | 0.45 | ∅ |

**Tableau IV-7: Paramètres indépendants de $\mathcal{P}_k$ extraits**

Commençons par regarder les résultats obtenus pour (30°C ; 70%). Les paramètres propres à chaque $\mathcal{S}_k$ sont donnés dans le Tableau IV-8. La Figure IV-9 expose la correspondance modèle/mesure pour l'ensemble des $(\mathcal{S}_0, \dots, \mathcal{S}_8)$ réalisés à cette condition opératoire. La Figure IV-10 expose, quant à elle, un zoom autour des hautes fréquences.

| | $\mathcal{S}_0$ | $\mathcal{S}_1$ | $\mathcal{S}_2$ | $\mathcal{S}_3$ | $\mathcal{S}_4$ | $\mathcal{S}_5$ | $\mathcal{S}_6$ | $\mathcal{S}_7$ | $\mathcal{S}_8$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $I_{FC}^{k}$ (A) | 0 | 0.012 | 0.069 | 0.204 | 0.274 | 0.322 | 0.359 | 0.394 | 0.412 |
| $R_{élec,k}$ (Ω) | 0.38 | 0.375 | 0.360 | 0.327 | 0.316 | 0.315 | 0.311 | 0.312 | 0.309 |
| $I_{lim}^{H^+,k}$ (A) | 0.6 | 0.7 | 1.12 | 2.5 | 3.3 | 3.9 | 4 | 3.96 | 3.9 |
| $I_{lim}^{O_2,k}$ (A) | 7 | 5.261 | 0.415 | 0.598 | 0.443 | 0.390 | 0.397 | 0.420 | 0.438 |

**Tableau IV-8: Paramètres dépendants de $\mathcal{S}_k$ extraits à (30°C;70%)**

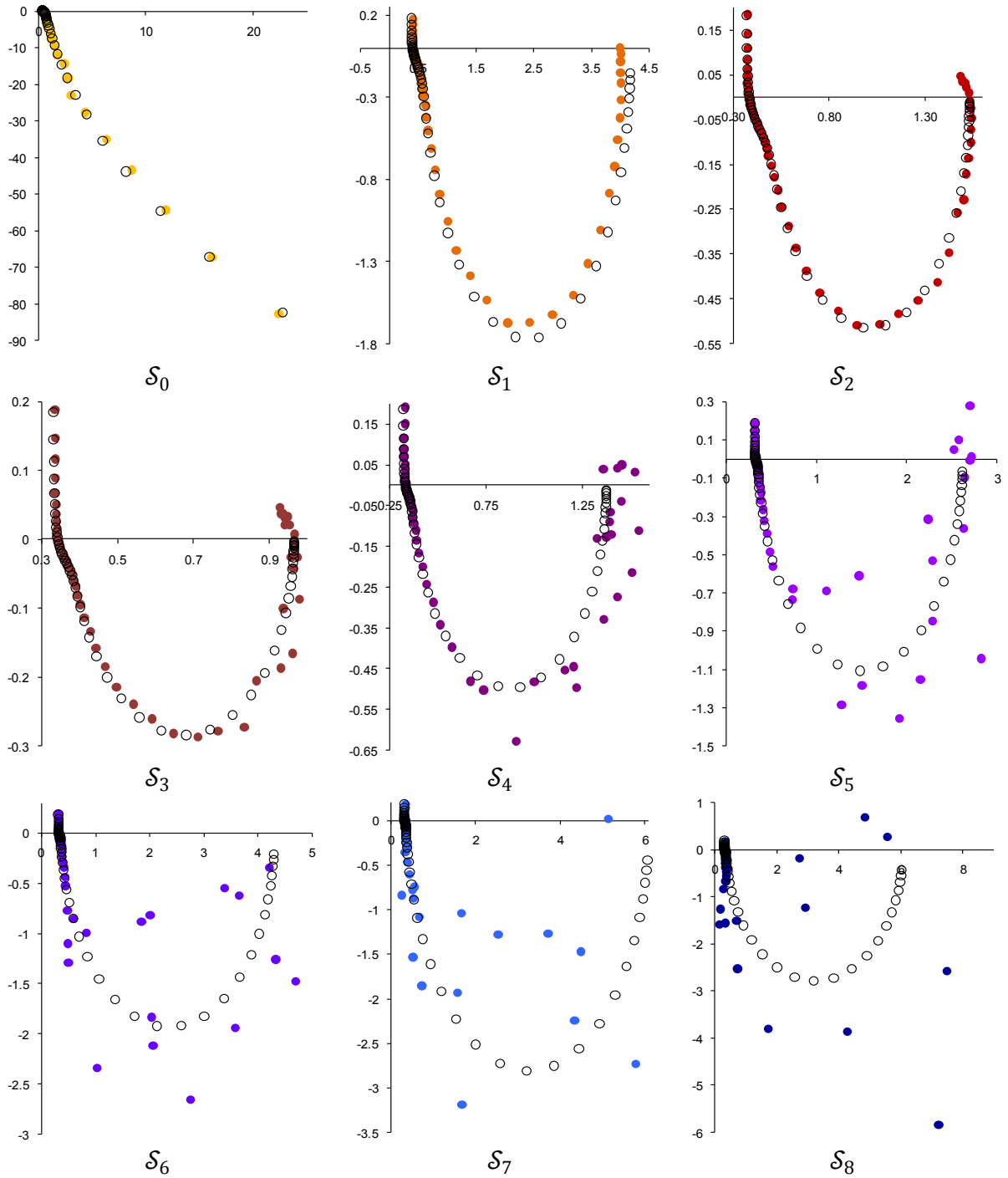



**Figure IV-9 : Comparaison des modèle/mesure à (30°C;70%) (● mesure, ○ modèle)**

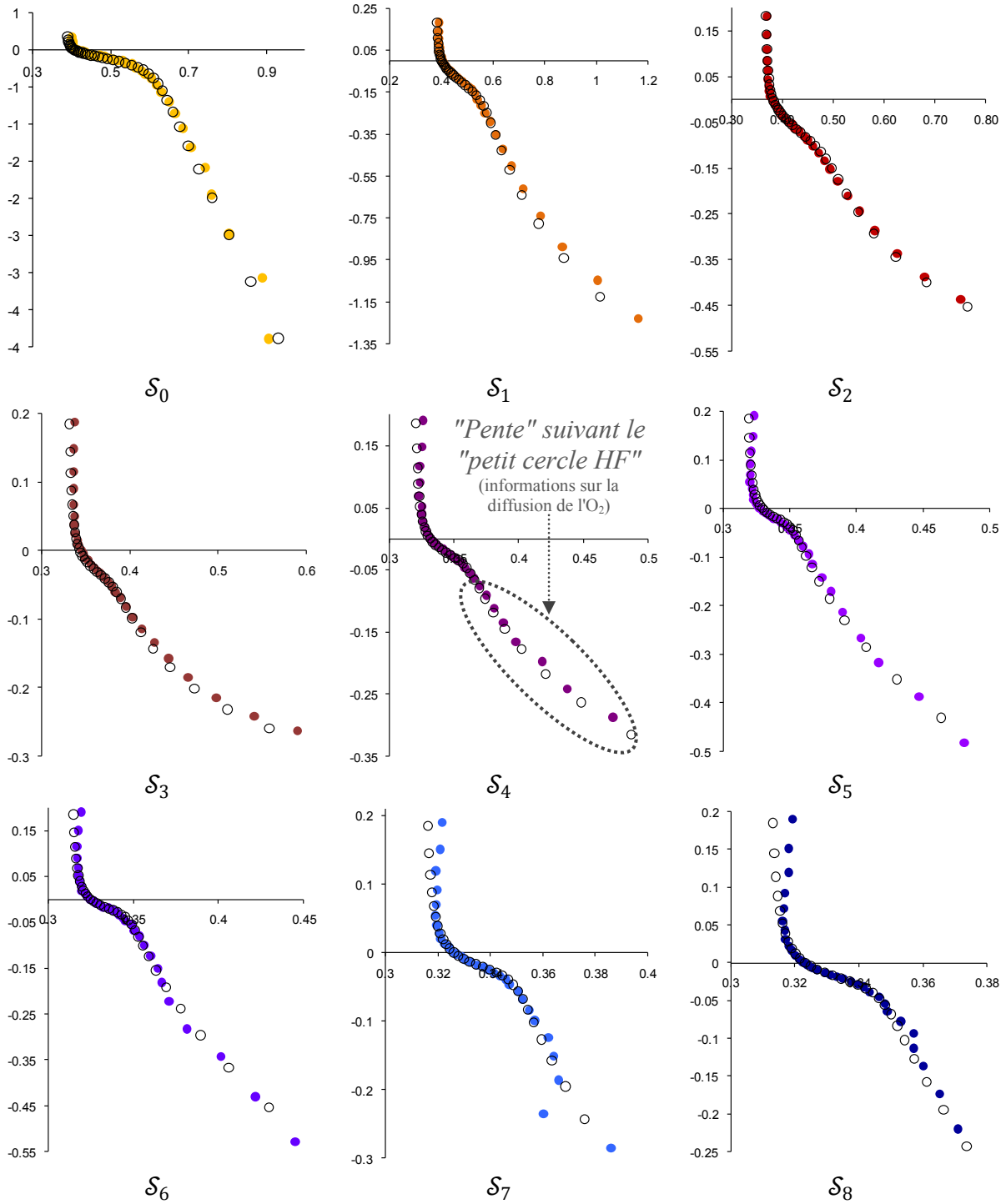



**Figure IV-10 : Comparaison des modèle/mesure à (30°C;70%), Zoom HF (● mesure, ○ modèle)**

Deux premières remarques peuvent être faites sur les mesures :

● Les spectres tracés par N. Karst sont très stables dans les HF. Le petit cercle HF est donc très bien défini (Figure IV-10).

● Les spectres sont en revanche très instables sur les MF-BF aux fortes densités de courant (Figure IV-9, $\mathcal{S}_{k\geq 4}$). N. Karst attribue dans [Kar09] cette dispersion à un impact

déstabilisateur des limitations dues à la diffusion de l'$O_2$. Ce constat d'instabilité BF est classique, et son explication est souvent celle-ci. Ajoutons à cela que la production d'$H_2O$ n'est de plus pas maîtrisée en potentiostatique. Les fluctuations de l'hydratation cathodique en résultant pourraient ainsi être responsables des instabilités sur la diffusion d'$O_2$. Nous verrons à ce titre que les 72 spectres dont nous disposons seront d'autant plus stables en BF que la condition opératoire sera sèche (et donc la diffusion de l'$O_2$ peu limitante).

Quoiqu'il en soit, ces deux remarques nous amènent à dire que :

● Le taux de confiance accordé aux paramètres $(C_{diff}^{H^+}, \mathcal{N}_{H^+}, I_{lim}^{H^+,k})$, relatifs à la diffusion protonique (qui s'exprime à travers le petit cercle HF) est élevé.

● Les paramètres $(C_{diff}^{O_2}, \mathcal{N}_{O_2}, I_{lim}^{O_2,k})$, relatifs à la diffusion de l'$O_2$ doivent être considérés avec grande prudence.

On peut légitimement, à propos de ce dernier point, se demander pourquoi l'information de la diffusion de l'$O_2$ serait présente sur tous les spectres. En effet, aux basses densités de courant, c'est la dynamique du couplage activation/double couche qui devrait l'emporter. Mais la constante de temps liée aux phénomènes de diffusion de l'$O_2$ n'est pas si facilement discernable de $\tau_{act}$, comme en témoignera le Tableau IV-9. Cela rejoint ce qui avait été constaté dans la thèse de G. Fontès [Fon05], où la notion de "diffusion rapide" avait été introduite, en réponse au fait que $\tau_{act}$ ne suffisait pas à décrire les phénomènes aux MF. Malgré tout, grâce à l'approche MSP, il semble possible de séparer ces phénomènes pourtant assez imbriqués dynamiquement.
Même si cela est délicat à percevoir, nous avons de plus constaté que la "pente" suivant le "petit cercle HF" (Figure IV-10, $\mathcal{S}_4$) contenait une partie de l'information concernant la diffusion de l'$O_2$, particulièrement lorsque la densité de courant augmente.
C'est pourquoi il est possible malgré tout d'identifier les $(C_{diff}^{O_2}, \mathcal{N}_{O_2}, I_{lim}^{O_2,k})$, les résultats restant à prendre avec précautions au regard de la stabilité des mesures disponibles.

***En résumé, Nous pensons que la tendance donnée par le modèle est tout à fait correcte (comme cela sera constaté au IV.2.4, où aucun problème d'instabilité ne sera rencontré – mode galvanostatique) grâce à l'approche multispectres.***

Nous avons ici exposé en détails le cas de la condition opératoire (30°C;70%), mais le niveau de correspondance mesure/modèle, avec le jeu de paramètres du Tableau IV-7 sera de la même qualité à (30°C;50%), et à (30°C;30%). A (30°C;10%), nous commencerons à éprouver les limites de description de ces paramètres et du modèle, que nous expliciterons clairement avec les conditions les plus sèches dans la suite. Ces résultats peuvent être consultés à l'Annexe C, où les graphiques du type de la Figure IV-9 sont exposés, ainsi que les zooms aux hautes fréquences lorsque nécessaires, pour tous les autres spectres tracés à 30°C, ces figures étant assorties des paramètres dépendants de $\mathcal{S}_k$.

### IV.2.2.3. Analyse des résultats

● ***Influence de $I_n$ sur les spectres aux basses densités de courant :***

$I_n$ peut avoir une influence forte aux basses densités de courant. En effet, rappelons que :

$$R_{act}^{k} = \frac{RT_0}{\alpha n \mathcal{F}(I_k + I_n)} \quad \textbf{(IV-6)}$$

Un élément, semblant anodin mais se répétant sur toutes les séries de spectres, parfois de manière très marquée, peut être relevé, et il concerne le $\mathcal{S}_1$de la Figure IV-9 (réalisé aux basses densités de courant). Nous remarquons que la correspondance modèle/mesure n'est pas parfaite. Elle peut donner l'impression de pouvoir être réglée simplement par un ajustement léger des paramètres. Tel que le modèle est conçu, à un courant aussi bas (environ 10mA), les acteurs les plus importants concernant le rayon du "grand cercle" sont $\alpha$ et $I_n$, à travers $R_{act}^{k}$. Si nous gardons le parti d'un $\alpha$ constant, pour corriger le $\mathcal{S}_1$, il nous faut augmenter $I_n$ (***facteur 7 à 10***) spécifiquement pour ce spectre. Ce constat peut paraître anodin, mais n'est pas propre à la condition (30°C;70%), et concerne parfois $\mathcal{S}_1$ *et* $\mathcal{S}_2$ (Cf. Annexe C). Il sera de plus beaucoup plus marqué lors des extractions réalisées sur les mesures LAPLACE. Cependant, une augmentation aussi ciblée et aussi forte, aux bas courants, du $I_n$, paraît peu probable. Une possibilité est donc que nous soyons ici en présence d'une preuve d'un problème causé par l'absence de $Z_{\theta}^{k}$. *Si nous avions adapté* $I_n$ à chaque point de fonctionnement (nous ne l'avons pas fait), le $R_{act}^{k}$ identifié en résultant serait alors biaisé, et ne correspondrait pas au $R_{act}^{k}$ réel :

$$R_{act\,\text{identifi é}}^{k} = R_{act\,\text{réel}}^{k} + R_{\theta\,\text{manquant}}^{k} \quad \textbf{(IV-7)}$$

**En conclusion**, il semble bien manquer un phénomène "$\theta$". Cela aurait un sens dans ce domaine de densité de courant, où l'activation est prédominante. En effet, comme cela est décrit en Annexe C, $\theta$ représente pour nous un intermédiaire manquant au niveau de la description du mécanisme réactionnel.

● ***Incertitudes sur les paramètres identifiés pour l'$O_2$ :***

- Comme nous l'avons dit, les mesures sont instables aux BF, ce qui limite la validité de ces paramètres. En revanche, ces mêmes instabilités pourraient nous confirmer que la diffusion de l'$O_2$ a bien, dans ces conditions, un impact du premier ordre.

- L'impédance $Z_{\theta}^{k}$, soupçonnée manquante, pourrait de plus avoir été compensée lors de l'identification des paramètres. Rappelons en effet que $Z_{\theta}^{k}$ devrait être en série avec $Z_{diff}^{O_2,k}$ (Figure IV-5), le tout étant sous $C_{dc}$. Si l'on s'en réfère à la Figure IV-11, on réalise qu'un paramétrage adéquat de la diffusion de l'$O_2$ pourrait tout à fait absorber l'information dynamique devant être contenue par $Z_{\theta}^{k}$.

- Nous avons de plus négligé l'impact de la convection naturelle à l'extérieur de la µPEMFC, en considérant $C_{O_2}^{surf,k}$ constante à la surface de la cathode (hypothèse de Nernst, Cf. Annexe C), qui peut/doit pourtant avoir un impact sur la diffusion de l'$O_2$.

● ***Informations sur la dynamique des phénomènes*** :

$C_{diff}^{O_2}$, $C_{diff}^{H^+}$ et $C_{dc}$ sont tels que les constantes de temps des phénomènes qu'ils décrivent sont cohérentes entre elles. Le Tableau IV-9 résume les valeurs de ces constantes de temps, telles que :

$$\tau_{diff}^{X} = R_{diff}^{X} C_{diff}^{X} \text{ et } \tau_{act} = R_{act} C_{dc} \quad \textbf{(IV-8)}$$

| | $\mathcal{S}_0$ | $\mathcal{S}_1$ | $\mathcal{S}_2$ | $\mathcal{S}_3$ | $\mathcal{S}_4$ | $\mathcal{S}_5$ | $\mathcal{S}_6$ | $\mathcal{S}_7$ | $\mathcal{S}_8$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\boldsymbol{\tau_{act}}$ ($10^{-3}$ s) | 81.3 | 71.2 | 12.5 | 4.22 | 3.14 | 2.67 | 2.40 | 2.19 | 2.09 |
| $\boldsymbol{\tau_{diff}^{O_2}}$ ($10^{-3}$ s) | 0.104 | 0.138 | 2.10 | 1.84 | 4.3 | 10.7 | 19.2 | 28.3 | 28.1 |
| $\boldsymbol{\tau_{diff}^{H^+}}$ ($10^{-3}$ s) | 2.18 | 1.90 | 1.24 | 0.569 | 0.431 | 0.365 | 0.359 | 0.366 | 0.374 |

**Tableau IV-9: Constantes de temps de phénomènes dynamiques à (30°C;70%)**

La plupart du temps, la diffusion protonique est de loin le phénomène le plus rapide, ce qui correspond à ce que l'on attend. La diffusion de l'$O_2$, est globalement la plus lente, surtout lorsqu'elle s'exprime (aux courants les plus forts). Les phénomènes d'activation/double couche sont entre les deux. Notons que la diffusion de l'$O_2$, aux faibles courants, est ce qu'il y a de plus rapide. Numériquement, ceci est causé par les très faibles valeurs de $C_{diff}^{O_2}$. Celles-ci pourraient être expliquées par le fait que, comme nous le verrons, les paramètres associés à l'$O_2$ portent en réalité la compensation due à l'absence de $Z_\theta^k$. Une autre possible explication pour cette faible valeur pourrait être qu'elle découle d'une compensation de l'erreur commise sciemment lors de la résolution de l'équation de Fick dynamique. Enfin, cela peut tout simplement illustrer le fait que la cathode de la µPEMFC est très fine, et que, lorsqu'elle contient peu d'eau, la diffusion du dioxygène y est très rapide lorsque celle des protons est plus difficile, et que la qualité d'activation n'est pas encore trop sollicitée.

Nous avons à ce stade un jeu de paramètres cohérent et homogène, qui pourrait nous laisser penser que le modèle utilisé est suffisant : nous arrivons à représenter toutes les impédances le définissant sans trop de problèmes, avec un unique jeu de paramètres pour 36 spectres. Les paramètres dépendants de $\mathcal{S}_k$ ont été extraits en respectant la condition de continuité que nous nous étions imposée. Pour mettre à mal ce constat, et révéler les défauts du modèle petit signal, nous allons devoir étudier ce que disent ses paramètres une fois injectés dans le modèle QS qui, grâce à la construction développée à l'Annexe B, lui est intimement lié.

## IV.2.2.4. Injection des paramètres dans le modèle QS à 30°C

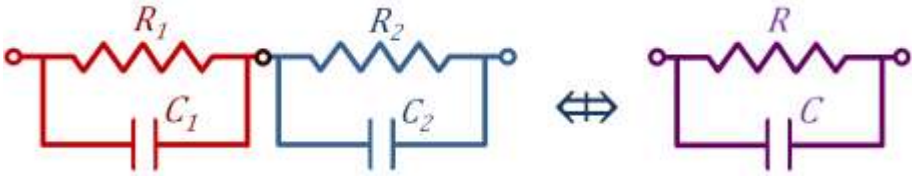
Nous avons volontairement fait en sorte que les impédances soient formulées avec les mêmes paramètres que le modèle QS, ce qui permet d'effectuer des comparaisons. Concrètement, $\alpha$ et les $\beta_X$ sont conservés, $I_{lim}^{O_2,k}$ et $I_{lim}^{H^+,k}$ seront respectivement injectés dans $\eta_{diff}^{O_2}$ et $\eta_{diff}^{H^+}$, et les $R_{élec,k}$, dans $\eta_\Omega$. Nous conserverons le $I_0^0(30°C)$ du Chapitre III.

***Avant d'exposer les résultats, tentons de poser le cadre dans lequel nous sommes :***

● Dans le cadre du modèle purement QS du Chapitre III, certains indices nous avaient laissé supposer qu'il manquait une perte $\eta_\theta$ au modèle QS. Son absence se répercutait de manière floue sur les paramètres de $\eta_{diff}^{H^+}$ et sur $I_0^0$. Plus précisément, il nous avait semblé que ce $\eta_\theta$ devait participer à la description des effets de la sécheresse sur les performances, en complément de $\eta_{diff}^{H^+}$. Nous devrions donc nous attendre à ce que les $\eta_{diff}^{H^+}$ tracés au Chapitre III aient été surestimés, pour compenser le rôle qu'aurait du avoir $\eta_\theta$ s'il avait été présent. Les $\eta_{diff}^{O_2}$ donnaient, quant à eux, une impression de bonne robustesse, permettant une description

homogène des pertes par diffusion de l'$O_2$.

● D'autre part, dans le cadre du modèle d'impédance MSP, $Z_\theta^k$, si elle était présente, devrait être directement en série avec $Z_{diff}^{O_2,k}$ et $R_{act}^k$ sous l'influence de $C_{dc}$ (Cf. Figure IV-6). $Z_{diff}^{H^+,k}$ est par construction découplée de cela, et a pu être paramétrée "sereinement", avec un bon niveau de confiance sur les $I_{lim}^{H^+,k}$, grâce aux petits cercles HF, la plupart du temps assez nets.
*Si* $Z_\theta^k$ n'est en réalité pas négligeable, son absence devrait donc avoir été portée dans l'extraction du IV.2.2.2 par un biais sur les paramètres définissant les $Z_{diff}^{O_2,k}$, et en particulier par les $I_{lim}^{O_2,k}$, puisque nous avons par ailleurs conservé les paramètres d'activation constants (Cf. Eq.(IV-7)). Nous n'aurions alors presque rien vu (mise à part la légère singularité constatée sur le $S_1$ de la Figure IV-9), à cause du fait que $Z_\theta^k$ peut elle aussi être représentée en première approximation et la plupart du temps (Annexe B), par un $R_\theta^k//C_\theta^k$ (Cf. Figure IV-6). En effet, deux circuits R//C en série peuvent se comporter comme un seul :




$$\{R = R_1 + R_2\,;C = C_1C_2/(C_1 + C_2)\}$$

**Figure IV-11 : Illustration de la transformation de deux R//C en série en un seul R//C**

En résumé, si $Z_\theta^k$ n'est en réalité pas négligeable, l'extraction petit signal réalisée au IV.2.2.2 nous aura donné :

● Des $I_{lim}^{H^+,k}$ réalistes, qui, injectés dans le modèle QS, devraient donner des $\eta_{diff}^{H^+}$ plus faibles que ceux que nous avions obtenus au Chapitre III.

● Des $I_{lim}^{O_2,k}$ sous estimés (pour obtenir des $R_{diff}^{O_2,k}$ permettant de compenser le rôle qu'aurait du avoir un $R_\theta^k$) qui, injectés dans le modèle QS, devraient donner lieu à une surestimation de $\eta_{diff}^{O_2}$ dans l'absolu. D'autre part, ces $\eta_{diff}^{O_2}$ issus de MSP contiendront des $I_{lim}^{O_2,k}$ qui physiquement, n'en sont pas (ils compensent mathématiquement l'absence de $R_\theta^k$), et devraient de fait ne pas avoir la forme attendue, car dans ce cas, *ce sont eux qui contiendront l'information de l'absence de* $\eta_\theta$.

Ce dernier point est d'ailleurs tout l'intérêt de cette comparaison entre le modèle QS pur, et le modèle QS issu de MSP : les carences du modèle ne vont pas s'exprimer de la même manière, ce qui va nous permettre de mettre les choses en perspective. Dans le premier cas, $\eta_{diff}^{H^+}$ était surestimé et $\eta_{diff}^{O_2}$ bénéficiait d'un assez bon niveau de confiance, dans le deuxième cas, ce sera l'inverse. "Les deux sources de paramètres sont comparables à deux sources de lumière éclairant le même objet sous deux angles différents" (Cf. I.3.1.5).

La Figure IV-12, la Figure IV-13, la Figure IV-14 et la Figure IV-15 détaillent les pertes QS obtenues à partir du MSP, et les comparent aux pertes QS obtenues au Chapitre III. $\alpha$ et $I_0^0$ étant les même qu'alors, $\eta_{act}$ restera inchangée, et sera toujours la perte largement dominante. Dans un souci de lisibilité, et son affichage n'apportant pas grand-chose, $\eta_{act}$ n'apparaît pas

dans ces graphes.

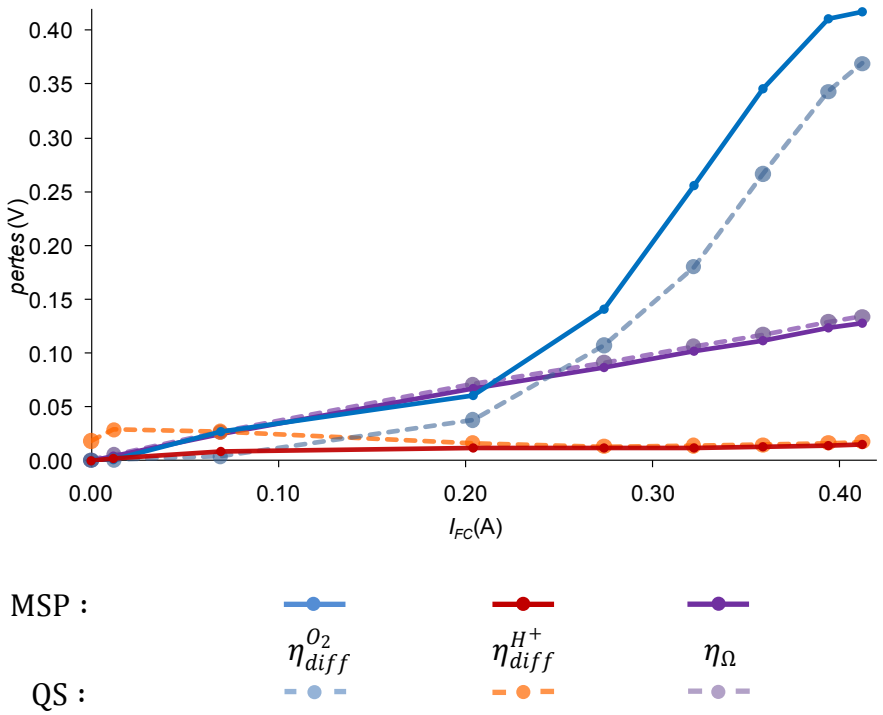



**Figure IV-12 : Comparaison des pertes QS extraites via les modèles QS et PS (30°C,70%)**

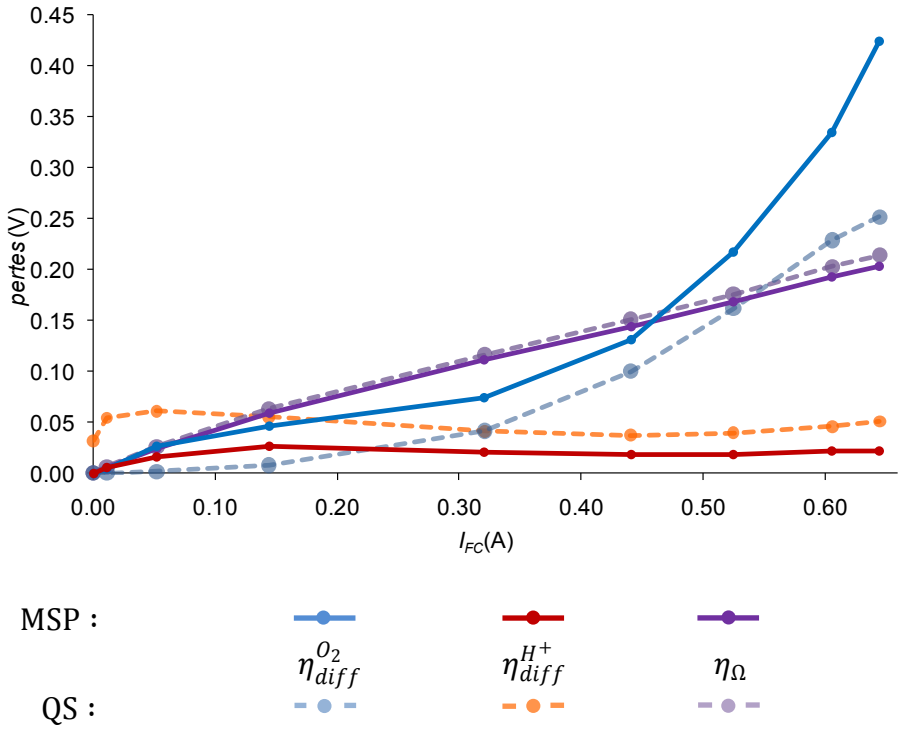



**Figure IV-13 : Comparaison des pertes QS extraites via les modèles QS et PS (30°C,50%)**

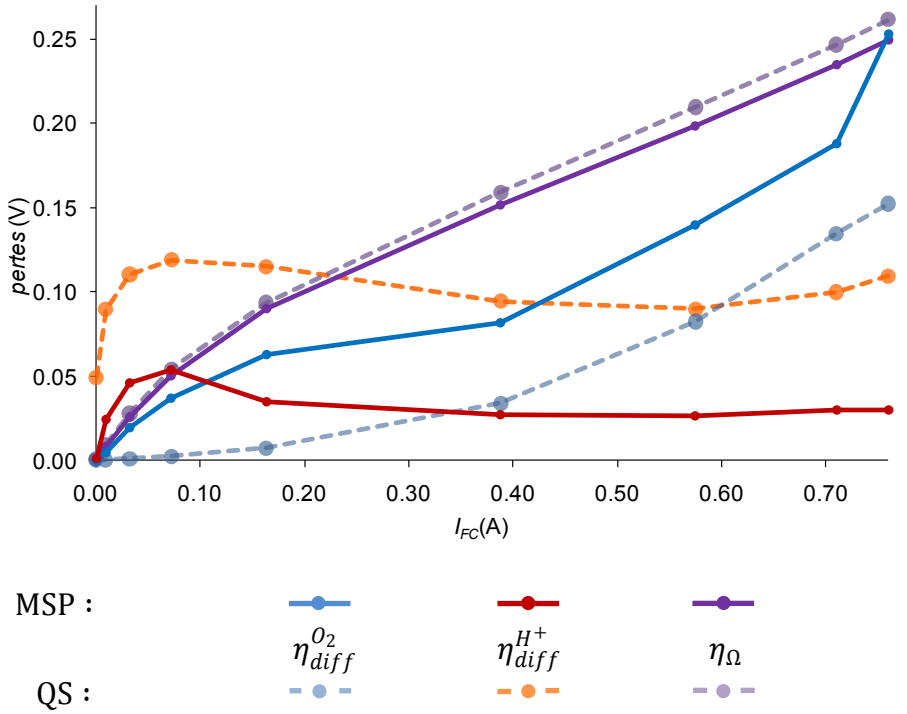



**Figure IV-14 : Comparaison des pertes QS extraites via les modèles QS et PS (30°C,30%)**

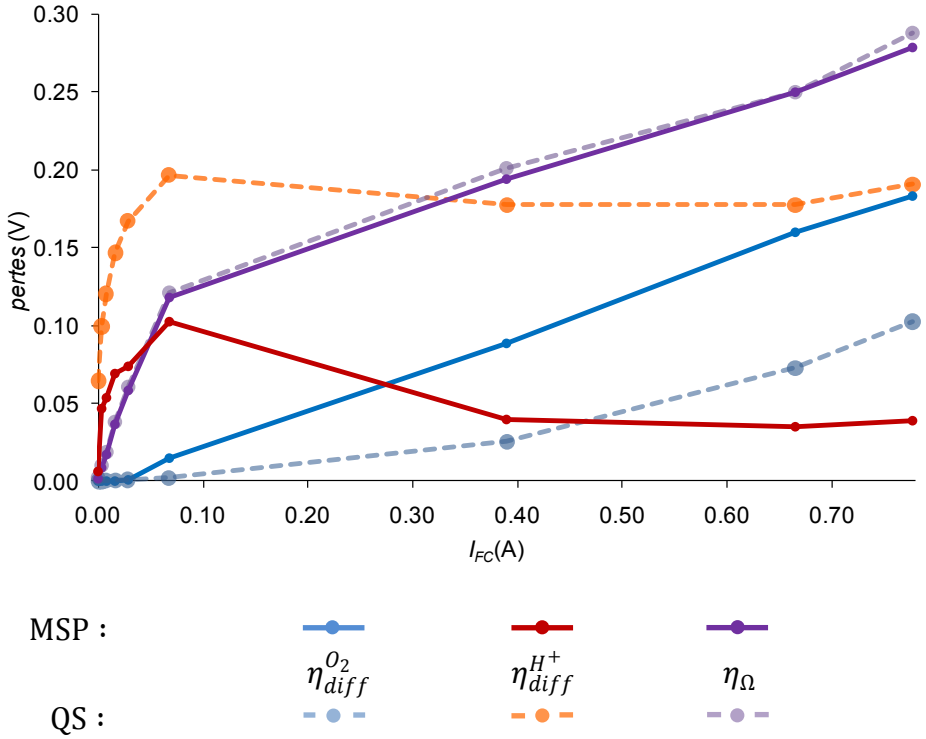



**Figure IV-15 : Comparaison des pertes QS extraites via les modèles QS et PS (30°C,10%)**

Notons tout d'abord que les petites modifications de $R_{élec,k}$, induites par la modélisation d'impédance fine des autres phénomènes, ne changent pas grand chose aux pertes associées, par rapport à ce qui avait été donné au Chapitre III en utilisant un $R_{élec,k}$ simplement pris au croisement des spectres avec l'axe des réels.

Pour le reste, les remarques formulées au début du paragraphe, et les figures ci-dessus,

pourraient montrer la nécessité d'un $Z_\theta^k$ dans le modèle petit signal, et par extension celle d'un $\eta_\theta$ dans le modèle QS.

● ***Pertes par diffusion de l'$O_2$ :***

De manière générale, les pertes par diffusion de l'$O_2$ sont surestimées par rapport ce qu'elles étaient dans la modélisation purement QS, comme prévu. Leurs valeurs aux fortes densités de courant sont cependant à prendre avec précautions, étant données les réserves émises sur les $I_{lim}^{O_2,k}$ extraits.
En revanche, et surtout pour (30°C; 70%, 50%, 30%), aux *bas courants*, on remarque que la pente des $\eta_{diff}^{O_2}$ est nettement positive à $I_{FC}$=0 A , que ces pertes sont très rapidement non négligeables, qu'elles observent par la suite une croissance continue, et que le phénomène s'amplifie avec la sécheresse : plus celle-ci est grande, et moins on reconnait en $\eta_{diff}^{O_2}$ les traits caractéristiques de pertes dues à la diffusion de gaz. Cela pourrait signifier que les $I_{lim}^{O_2,k}$ issus de l'extraction MSP sont mathématiquement fortement biaisés, notamment aux basses densités de courant.
La tendance de distorsion, dans cette zone, de $\eta_{diff}^{O_2}$, semble être rompue à (30°C; 10%). Ce peut être le signe d'un "essoufflement" du modèle petit signal tel que nous l'avons décrit, c'est-à-dire avec les paramètres *constants* du Tableau IV-7 (Cf. Annexe C pour les courbes modèle/mesure). La nullité de $\eta_{diff}^{O_2}$ en dessous de 10mA peut aussi être la signature de la singularité aux bas courants notée plus haut.

***Pour résumer, aux bas courants, pour faire correspondre le modèle PS à la mesure, nous avons eu à imposer des $I_{lim}^{O_2,k}$ trop faibles, et donc à biaiser le $R_{diff}^{O_2,k}$ identifié. Nous sommes donc ici probablement dans le cas déjà évoqué pour l'activation à l'Eq.* (IV-7) :**

$$\boldsymbol{R_{diff_{\text{identifié}}}^{O_2,k} = R_{diff_{\text{réel}}}^{O_2,k} + R_{\theta_{\text{manquant}}}^{k}} \qquad \textbf{(IV-9)}$$

***Nous avons voulu conserver constants les paramètres d'activation, ce sont donc ceux de la diffusion d'$O_2$ qui auront potentiellement corrigé la possible absence de $Z_\theta^k$.***

Les pertes par diffusion protoniques $\eta_{diff}^{H^+}$ sont, quant à elles, données plus faibles qu'elles n'avaient été prévues par le modèle quasistatique pur. En revanche, les $I_{lim}^{H^+,k}$ issus du MSP, bénéficiant d'un bon degré de confiance, permettent de définir des $\eta_{diff}^{H^+}$ ayant la *même allure* et la *même progression* avec la sécheresse. La NDR y est présente. Or cette allure et cette progression avaient été obtenues grâce à la façon dont nous avions fait dépendre $I_{lim}^{H^+}$ de $s$ au Chapitre III.
La Figure IV-16 détaille ces pertes. Le point que nous venons d'évoquer est très important, parce qu'il nous permet de dire que :

- ***Le modèle ne peut se passer d'une description de la diffusion protonique*** (celle-ci n'est pas un artefact prenant la place de pertes, par exemple, dues à l'électrosorption).
- ***La description faite au Chapitre III des $\eta_{diff}^{H^+}$ est cohérente avec celle qu'impose l'analyse petit signal.*** Il y a de fortes chances pour que notamment, la forme mathématique de leur dépendance à s, issue d'un raisonnement physique, ne soit pas très éloignée d'une forme juste. En d'autres termes, nous venons d'apporter un élément important, tendant à consolider la voie

originale empruntée par les travaux menés au Chapitre III.

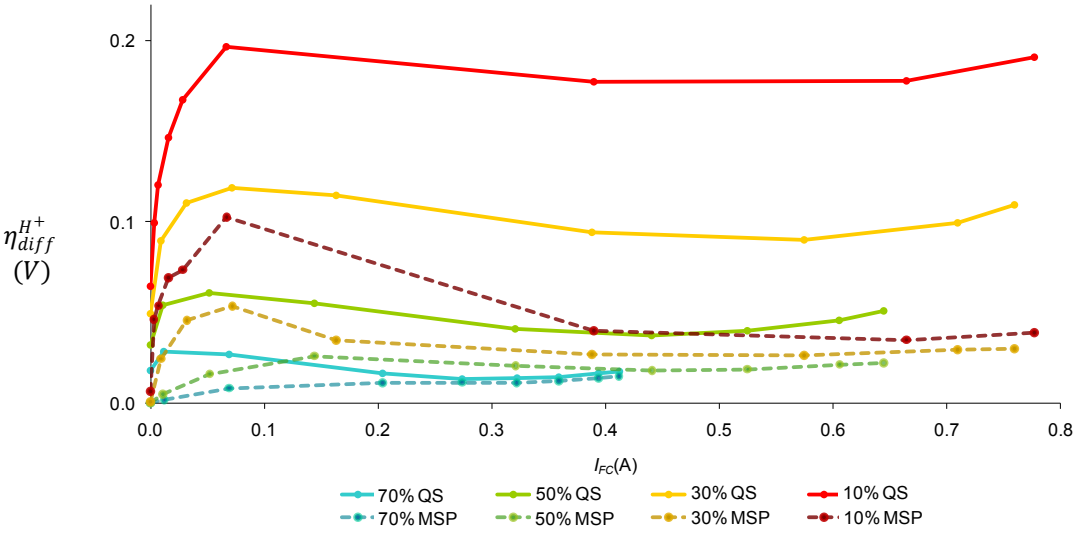



**Figure IV-16 : Comparaison des pertes diffusives protoniques QS pur/issues de MSP 30°C**

Ainsi, il semblerait que le modèle ne puisse se passer d'une perte $\eta_\theta$. L'indice le plus sûr de cette absence est le fait que les pertes par diffusion protonique ne peuvent, à elles seules, rendre compte des variations infligées par l'assèchement des conditions opératoires à la pente aux bas courants. $\eta_\theta$ serait alors complémentaire de $\eta_{diff}^{H^+}$, en *ajoutant* à la description, sans mettre à mal, les bases de modélisation exposées au Chapitre III. En petit signal, l'ajout de l'impédance associée pourrait permettre de rendre à la diffusion gazeuse l'usage de ses paramètres, et donc son sens physique.

La Figure IV-17 compare la mesure avec les courbes QS modélisées via les paramètres issus du MSP.
Nous voyons que le modèle QS ainsi paramétré n'est plus assez sensible à la sécheresse, et on retrouve la surestimation des pertes par diffusion de l'$O_2$ (Figure IV-17).

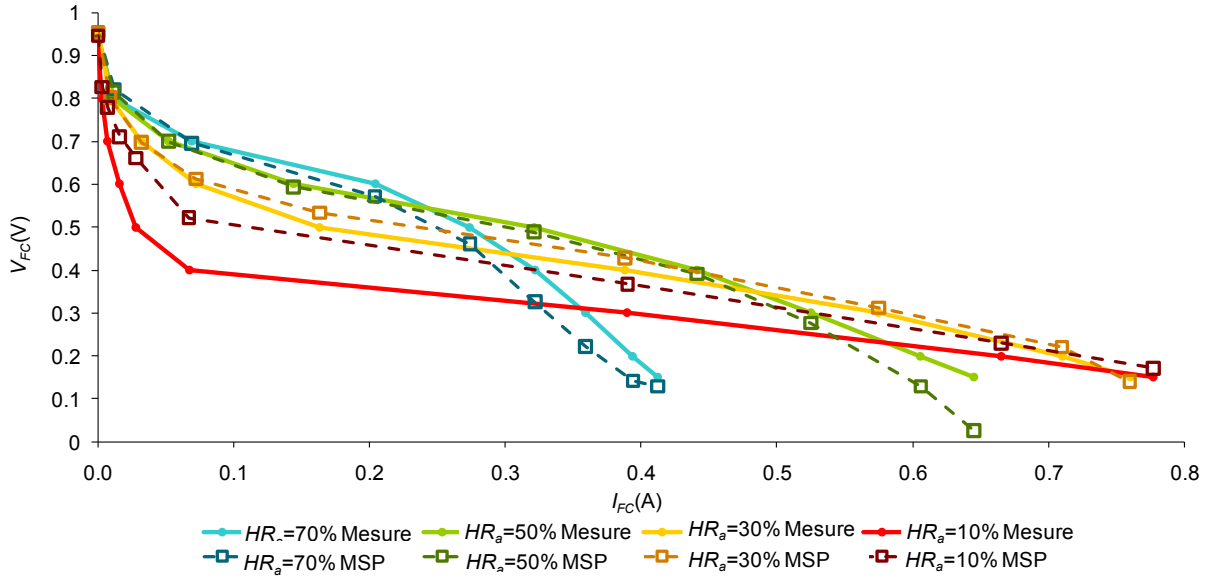



**Figure IV-17 : Comparaison modèle QS issu de MSP/Mesures QS à 30°C**

Nous aurions pu penser que la présence déguisée des informations concernant $\eta_\theta$, prises dans $I_{lim}^{O_2,k}$, aurait pu donner de meilleurs résultats. Il est cependant primordial de noter que la loi définissant $\eta_{diff}^{O_2}$ découle de la description physique d'un phénomène de diffusion de gaz. Sa forme mathématique est donc probablement assez éloignée de celle qu'aurait eue $\eta_\theta$ si nous l'avions décrite, et n'est de fait pas apte à retranscrire correctement les informations cachées contenues par le $I_{lim}^{O_2,k}$. Ce dernier, qui plus est, contient l'information de manière très déformée, car il est hautement probable que le $Z_\theta^k$ manquant, et notamment son $R_\theta^k$, procède lui aussi d'une forme mathématique très différente de celle du $R_{diff}^{O_2,k}$.

***Pour conclure, il est impossible d'aller plus loin sans une description propre et poussée de $\eta_\theta$, potentiellement attribuée à une étape d'électrosorption (éventuellement des protons à la cathode). La seule contrainte concernant cette perte est qu'elle doit être très sensible, d'une manière où d'une autre, au contenu en eau de la cathode. Cette description pourrait nous donner accès à un $Z_\theta^k$, et autoriser les comparaisons plus concrètes.***
***Elle pourrait bien entendu résoudre notre problème, ou tout aussi bien aboutir à la conclusion que les hypothèses proposées ci-dessus sont fausses, et que $Z_\theta^k$ ne peut expliquer la déformation des $I_{lim}^{O_2,k}$. Cela pourrait alors nous diriger vers la nécessité d'une résolution précise de la dynamique petit signal de la diffusion de l'$O_2$.***

Nous allons maintenant étudier des spectres tracés à 45°C.

## IV.2.3. Comportement des spectres tracés à 45°C

Comme nous l'avons évoqué plus haut, les spectres à 45°C vont commencer à montrer les limites, déjà entrevues à (30°C;10%) du modèle d'impédance tel que nous l'avons décrit.
Commençons par extraire les $C_{dc}$ et les $I_n$ à partir des $S_0$.

### IV.2.3.1. Extractions des $C_{dc}$ et des $I_n$ sur les $S_0$ de chaque condition

| | $\langle T_{FC}^{hyp} \rangle =$ 45°C | | | |
|---|---|---|---|---|
| $HR_a$ (%) | *70* | *50* | *30* | *10* |
| $C_{dc}$ ($10^{-2}$ F) | 1.56 | 1.48 | 1.37 | 1.13 |
| $I_n$ ($10^{-4}$A) | 2.03 | 1.33 | 1.17 | 1.4 |

**Tableau IV-10: $C_{dc}$ et les $I_n$ extraits à partir des $S_0$ à 45°C**

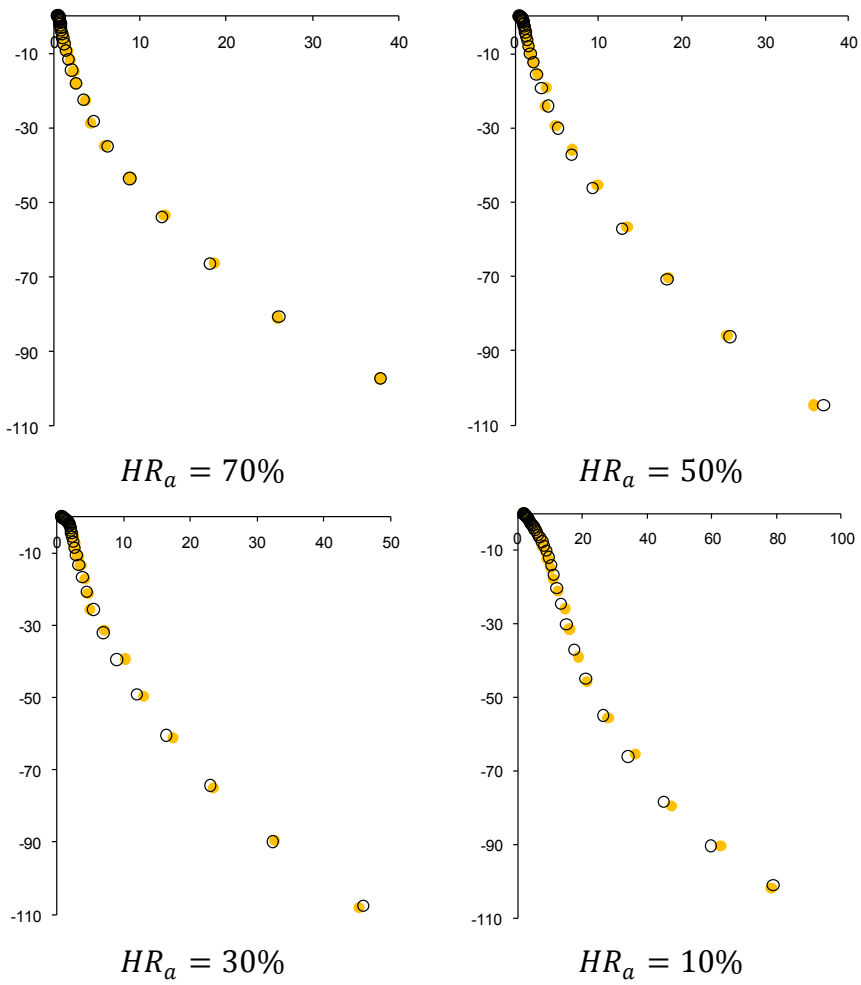



**Figure IV-18 : Comparaison modèle/mesure sur les $S_0$ réalisés à 45°C (● mesure, ○ modèle)**

Le constat sur les paramètres est le même que pour les extractions réalisées à 30°C. Nous pouvons reporter la variation de $C_{dc}$ avec $HR_a$ dans la Figure IV-19, et la comparer avec celle obtenue à 30°C. Nous constatons alors que la tendance de diminution de celle-ci avec l'augmentation de la sécheresse est vérifiée.

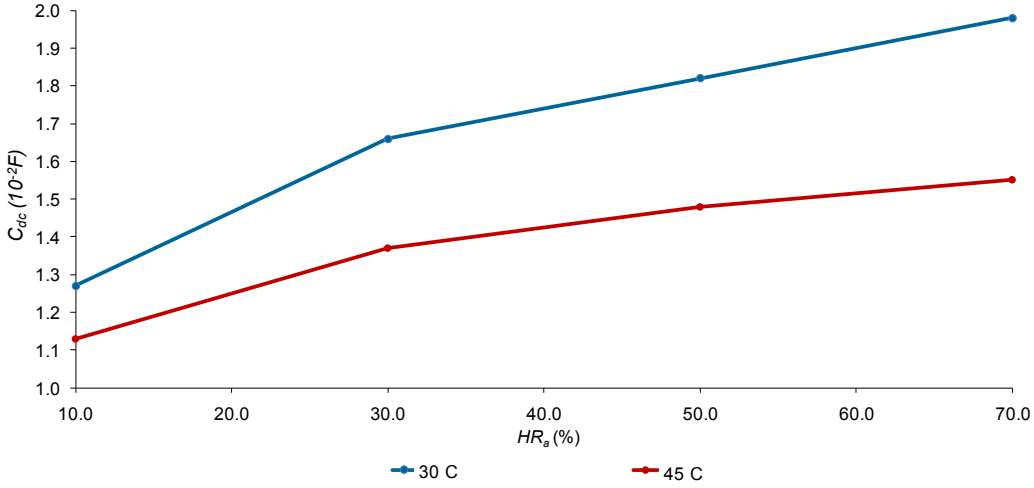



**Figure IV-19 : Evolution de $C_{dc}$ avec $HR_a$ à 30°C et 45°C**

### IV.2.3.2. Extractions des autres paramètres, limites du modèle

Notre objectif est de conserver un unique jeu de paramètres "supposés fixes", quelles que soient les conditions opératoires. En complément des $C_{dc}$ et $I_n$ donnés par le Tableau IV-10, nous conserverons donc les paramètres "constants" extraits à 30°C, donnés par le Tableau IV-7. La Figure IV-20 montre le résultat pour (45°C;70%).

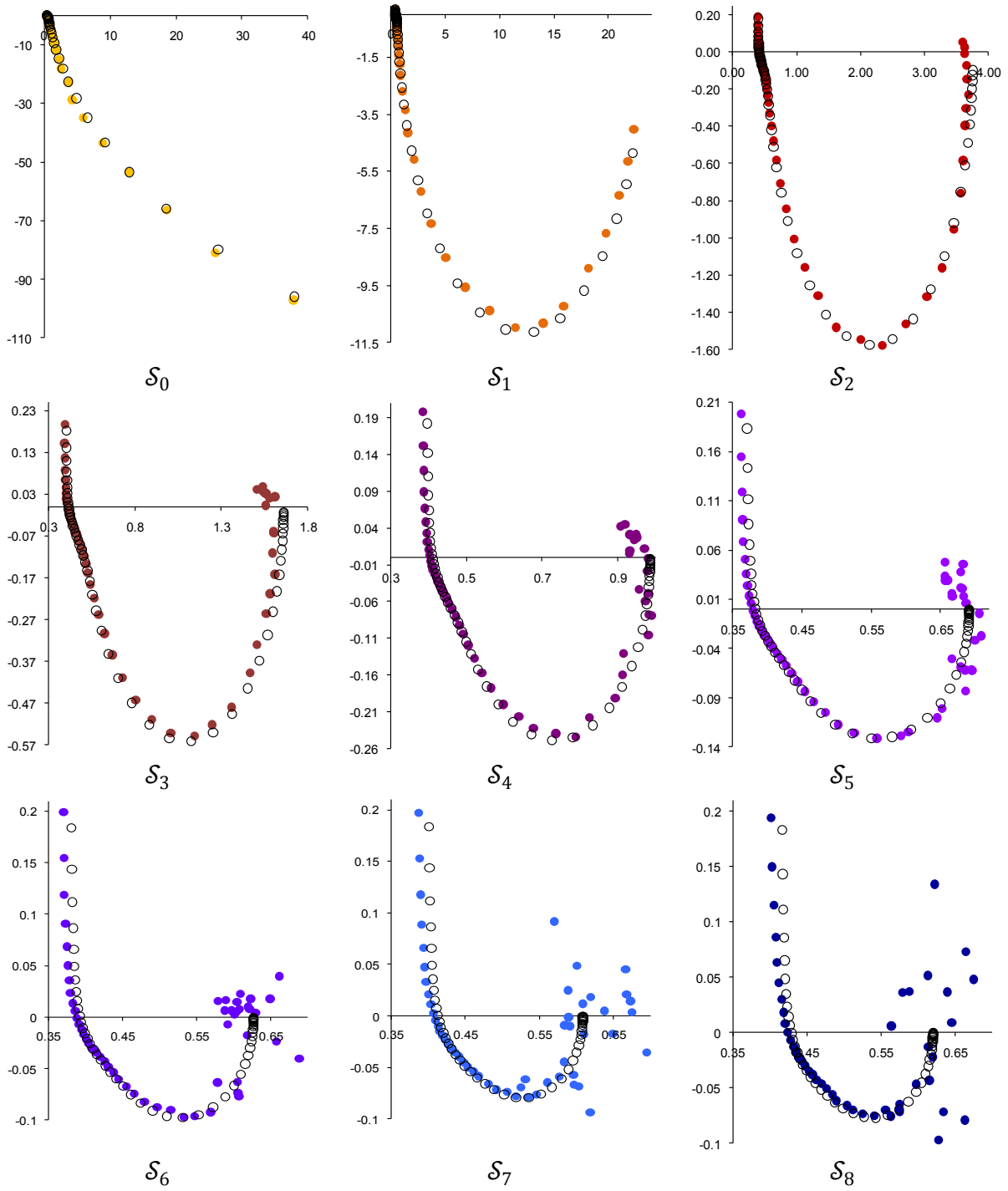



**Figure IV-20 : Comparaison des modèle/mesure à (45°C;70%) (● mesure, ○ modèle)**

| | $\mathcal{S}_0$ | $\mathcal{S}_1$ | $\mathcal{S}_2$ | $\mathcal{S}_3$ | $\mathcal{S}_4$ | $\mathcal{S}_5$ | $\mathcal{S}_6$ | $\mathcal{S}_7$ | $\mathcal{S}_8$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $I_{FC}^{k}$ (A) | 0 | 0.004 | 0.019 | 0.075 | 0.184 | 0.365 | 0.545 | 0.698 | 0.75 |
| $R_{élec,k}$ (Ω) | 0.38 | 0.38 | 0.390 | 0.395 | 0.390 | 0.365 | 0.375 | 0.395 | 0.41 |
| $I_{lim}^{H^+,k}$ (A) | 0.8 | 0.95 | 1 | 1.2 | 1.6 | 2.4 | 2.7 | 2.7 | 2.5 |
| $I_{lim}^{O_2,k}$ (A) | 1 | 0.017 | 0.2 | 0.360 | 0.790 | 1.5 | 2 | 2.6 | 2.9 |

**Tableau IV-11: Paramètres dépendants de $\mathcal{S}_k$ extraits à (45°C;70%)**

A propos de la mesure, nous pouvons remarquer sur la Figure IV-20 que la stabilité des spectres aux MF-BF/fortes densités de courant est bien plus grande qu'elle ne l'était à (30°C;70%) (Figure IV-9). Cela tend à confirmer l'hypothèse selon laquelle les perturbations des spectres alors observées étaient dues à la diffusion d'$O_2$, ici facilitée par la plus grande sécheresse des conditions opératoires. Les paramètres $(C_{diff}^{O_2}, \mathcal{N}_{O_2}, I_{lim}^{O_2,k})$ jouissent dès lors, ici, d'un niveau de confiance plus élevé qu'au IV.2.2.2.

***Par ailleurs, le modèle se comporte très bien, avec le même jeu de "paramètres supposés constants" (Tableau IV-7) qu'à 30°C. Les identifications faites au IV.2.2.2, ainsi que la cohérence globale du modèle, s'en retrouvent par conséquent renforcées.***

Cependant, le couple (45°C;70%) correspond tout de même à une situation relativement humide. En étudiant l'Annexe C, nous pouvons constater qu'à 45°C, plus on abaisse l'humidité de l'air ambiant, plus il est difficile de faire correspondre le modèle à la mesure avec le jeu de paramètres constants du Tableau IV-7. Ce constat est justement à son apogée à (45°C;10%), condition la plus sèche de toutes.
La Figure IV-21 compare la mesure au modèle pour les paramètres du Tableau IV-7. Le Tableau IV-12 donne les valeurs des paramètres dépendants de $\mathcal{P}_k$, tant bien que mal ajustés.

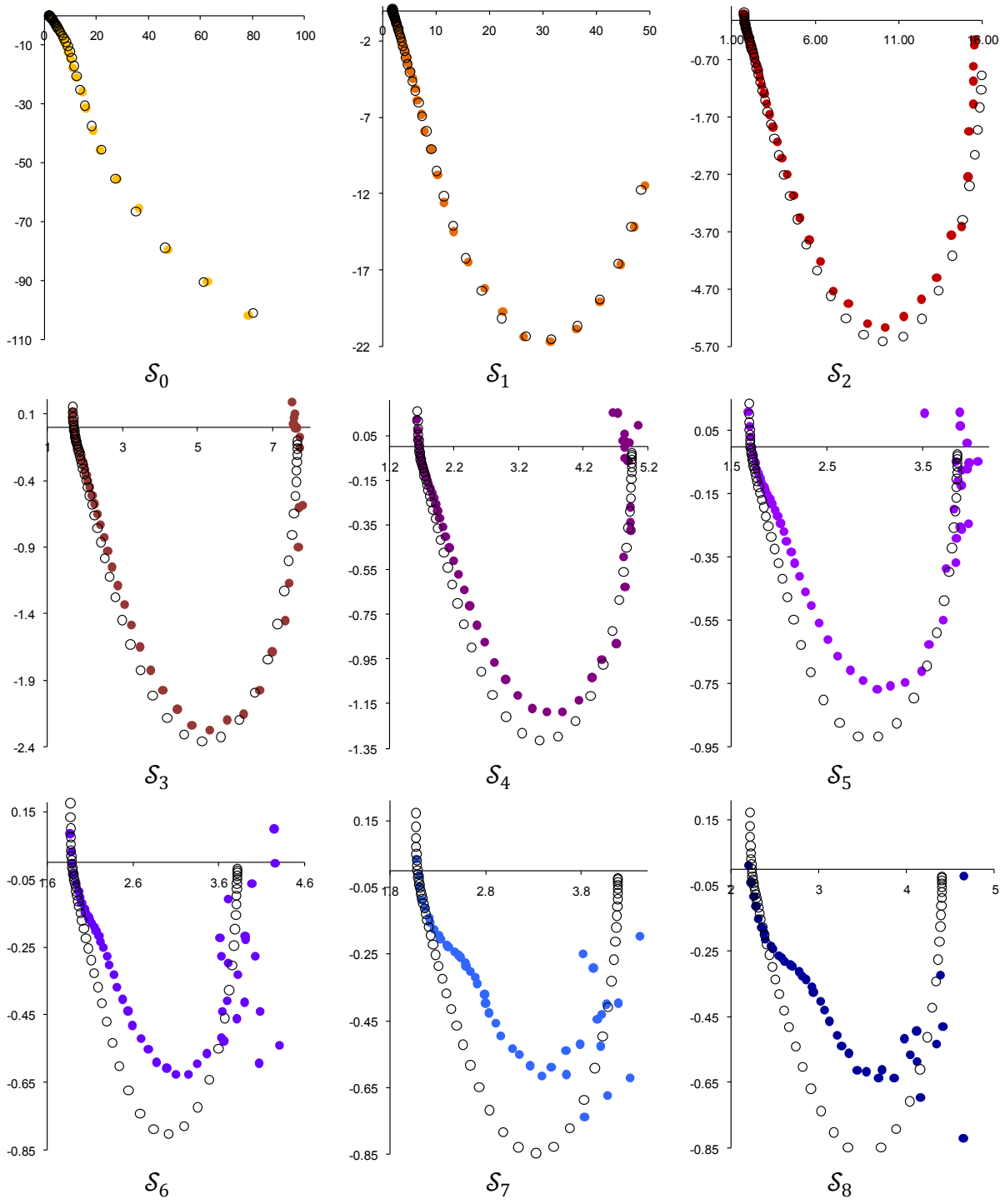



**Figure IV-21 : Comparaison des modèle/mesure à (45°C;10%) (● mesure, ○ modèle), $C_{diff}^{X}$ constant et indépendants de $\mathcal{P}_k$**

| | $\mathcal{S}_0$ | $\mathcal{S}_1$ | $\mathcal{S}_2$ | $\mathcal{S}_3$ | $\mathcal{S}_4$ | $\mathcal{S}_5$ | $\mathcal{S}_6$ | $\mathcal{S}_7$ | $\mathcal{S}_8$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $I_{FC}^{k}$ (A) | 0 | 0.001 | 0.005 | 0.015 | 0.034 | 0.061 | 0.085 | 0.1 | 0.104 |
| $R_{élec,k}$ (Ω) | 1.75 | 1.75 | 1.68 | 1.63 | 1.6 | 1.67 | 1.85 | 2.05 | 2.2 |
| $I_{lim}^{H^+,k}$ (A) | 0.017 | 0.021 | 0.03 | 0.07 | 0.12 | 0.45 | 0.45 | 0.37 | 0.35 |
| $I_{lim}^{O_2,k}$ (A) | 1 | 0.03 | 2 | 0.3 | 0.40 | 0.20 | 0.23 | 0.23 | 0.23 |

**Tableau IV-12: Paramètres dépendants de $\mathcal{S}_k$ extraits à (45°C;10%)**

Il est important de noter qu'il nous a été impossible de trouver un jeu de paramètres du Tableau IV-12 qui permette de mieux faire fonctionner le modèle à partir des extractions du Tableau IV-7, et plus généralement et surtout, *à partir un jeu de paramètres constants*. Plus précisément, le problème vient du fait que visiblement, une trop grande sécheresse rend caduque l'hypothèse, prise au IV.2.1.2, de $C_{diff}^{X}$ invariants. Nous avons par la suite tenté de faire varier ces derniers avec le point de fonctionnement $\mathcal{P}_k$.
Le Tableau IV-13 présente tous les paramètres dépendants de $\mathcal{P}_k$. Seules les valeurs des $C_{diff}^{X,k}$ ont été supposées nouvellement variables avec le point de fonctionnement. Insistons bien sur le fait que, dans tous les développements précédents, ces capacités de diffusion étaient constantes ($C_{diff}^{H^+,k} = 10mF$ ; $C_{diff}^{O_2,k} = 5mF$). Comme nous pouvons le voir sur la Figure IV-22, le modèle se comporte très bien avec ces nouvelles hypothèses.

| | $\mathcal{S}_0$ | $\mathcal{S}_1$ | $\mathcal{S}_2$ | $\mathcal{S}_3$ | $\mathcal{S}_4$ | $\mathcal{S}_5$ | $\mathcal{S}_6$ | $\mathcal{S}_7$ | $\mathcal{S}_8$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $I_{FC}^{k}$ (A) | 0 | 0.001 | 0.005 | 0.015 | 0.034 | 0.061 | 0.085 | 0.100 | 0.104 |
| $R_{élec,k}$ (Ω) | 1.75 | 1.75 | 1.7 | 1.63 | 1. | 1.67 | 1.85 | 2.05 | 2.2 |
| $I_{lim}^{H^+,k}$ (A) | 0.017 | 0.021 | 0.03 | 0.07 | 0.11 | 0.45 | 0.45 | 0.37 | 0.35 |
| $I_{lim}^{O_2,k}$ (A) | 1 | 0.03 | 2 | 0.3 | 0.35 | 0.2 | 0.23 | 0.23 | 0.23 |
| $C_{diff}^{H^+,k}$ $(mF)$ | 10 | 10 | 10 | 8 | 4 | 2.8 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| $C_{diff}^{O_2,k}$ $(mF)$ | 5 | 9 | 10 | 10 | 30 | 42 | 48 | 48 | 48 |

**Tableau IV-13 : Paramètres dépendants de $\mathcal{S}_k$ extraits à (45°C;10%)**

Nous pouvons remarquer, au passage, que les variations de $C_{diff}^{H^+,k}$ permettent de modéliser le comportement des spectres, mais aussi qu'ils améliorent la réponse du modèle aux très hautes fréquences, problématique avec des paramètres constants (Figure IV-21).
En résumé, là où sur des PEMFC plus classiques, il avait pu être supposé dans [Fon05] que les $C_{diff}^{X}$ étaient constants, ici, la propension de la µPEMFC à s'assécher profondément tend à impliquer la nécessité de reconsidérer la relation donnée en Annexe B :

$$C_{diff}^{X,k} = \frac{\delta_X^{eff,k\,2}}{D_X^{eff,k} R_{diff}^{X,k}} \qquad \textbf{(IV-10)}$$

Celle-ci pourrait alors devenir primordiale dans les situations de grande sécheresse. Cependant, nous n'avons pu, dans le temps imparti, tester une Eq. (IV-10) modifiée en ce sens sur le modèle. En effet, cela impliquerait, pour aller au bout des choses et vraiment statuer sur la validité de la relation, de faire varier $\delta_X^{eff,k}$ et $D_X^{eff,k}$ avec le $s_k$ QS, ce qui rend l'opération, étant donné le format des modèles, très longue à mettre en œuvre. La réponse pourrait de plus se trouver ailleurs, dans une liaison plus directe de $C_{diff}^{X,k}$ à $s_k$, sans lien fort avec $R_{diff}^{X,k}$.

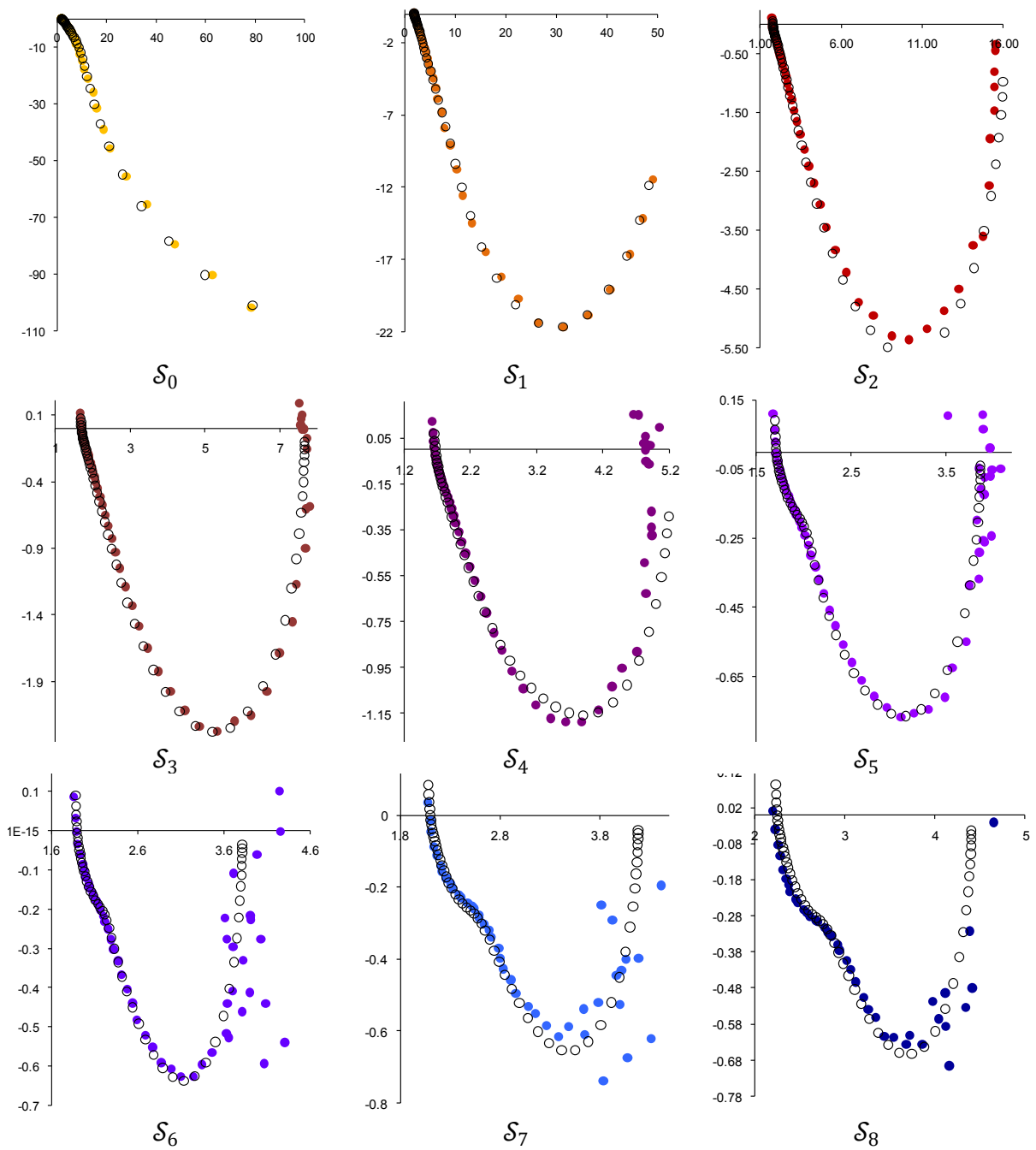



**Figure IV-22 : Comparaison des modèle/mesure à (45°C;10%) (● mesure, ○ modèle); $C_{diff}^{X}$ variables**

Par ailleurs, chacun des $I_{lim}^{X,k}$ extraits dans le Tableau IV-13 est très lié aux valeurs de $C_{diff}^{X}$ arbitrairement imposées. Le nombre de paramètres mis en jeu ne permet ici plus manuellement, en l'absence d'un modèle pour ces condensateurs, de statuer avec précision sur la validité des $C_{diff}^{X}$, et donc des $I_{lim}^{X,k}$, quels qu'ils soient. Leur injection dans le modèle QS ne permettrait par conséquent pas de tirer des conclusions aussi claires que celles qui ont été formulées à 30°C au IV.2.2.4, et n'apporterait pas grand-chose de concret, aussi n'y procéderons-nous pas.

Nous pouvons tout de même constater sur la Figure IV-22 qu'à (45°C;10%), le "grand cercle"

aux forts courants, principalement défini par la valeur de $I_{lim}^{O_2,k}$, est ici loin d'être négligeable, alors que dans de telles conditions opératoires, les pertes par diffusion d'$O_2$ sont fatalement quasi nulles. Une nouvelle fois, cela renforce l'idée qu'il nous manque un $Z_\theta^k$, en série avec $Z_{diff}^{O_2,k}$ sous la double couche. En conséquence, les paramètres identifiés pour $Z_{diff}^{O_2,k}$ compensent en partie ce manque, aussi bien pour les paramètres statiques que dynamiques ($\tau_{diff}^{O_2}$ et $\tau_\theta$ sont peut-être très proches).

## IV.2.4. Extraction du jeu de paramètres pour les spectres tracés au LAPLACE (Cond1, Cond2, Cond3)

### IV.2.4.1. Contexte de l'extraction

Nous avions aussi tracé des spectres d'impédance au fil des courbes UBF 50µHz, exposées à la fin du Chapitre III, et réalisées dans les conditions opératoires Cond1, Cond2 et Cond3, rappelées dans le Tableau IV-14.

| | *Cond1* | *Cond2* | *Cond3* |
|---|---|---|---|
| $\langle \boldsymbol{T_{FC}^{hyp}} \rangle$(°C) | 35 | 41 | 40 |
| $\boldsymbol{T_a}$ (°C) | 27.8 | 34 | 25 |
| $\boldsymbol{HR_a}$ (%) | 63 | 66.5 | 49 |

**Tableau IV-14 : Résumé des conditions opératoires appliquées lors de la cartographie fréquentielle fort signal du LAPLACE**

Ces courbes présentaient un comportement hystérétique marqué, notamment aux Cond1 et Cond3. Avec les outils du Chapitre III, et en séparant le traitement des branches tracées à courant croissant (BCC) et décroissant (BCD), nous avions pu attribuer à $s$ la dynamique UBF sous-tendue par ces hystérésis. Celle-ci se répercutait alors très principalement sur $\eta_{diff}^{H^+}$, $\eta_{diff}^{O_2}$ étant presque négligeable. Rappelons en effet que nous n'étions volontairement pas allés haut en courant, ni bas en tension, justement afin d'éviter d'éveiller de trop forts problèmes de diffusion de l'$O_2$, qui se seraient exprimés par de fortes non linéarités (avec le recul, il aurait sans doute été plus judicieux de faire en sorte d'avoir l'information concernant ces pertes).

Notre objectif sera ici d'extraire un unique jeu de paramètres du Tableau IV-4, parvenant à faire décrire au modèle les spectres tracés sur chacune des six branches (trois BCC, trois BCD).

Pour une courbe UBF donnée, nous verrons si nous retrouvons, via l'analyse MSP, des $I_{lim}^{H^+,k}$ BCD supérieurs aux $I_{lim}^{H^+,k}$ BCC, et donc l'hystérésis de $\eta_{diff}^{H^+}$ conjecturée à la fin du Chapitre III.

Etant donnée la structure de notre logiciel d'extraction, nous ne pourrons traiter que 9 spectres pour chaque branche (alors que nous en avons en pratique 20, ceux-ci étant très proches les uns des autres). Cela nous fait 54 spectres à traiter. Un autre point pratique important est qu'ici, nous ne disposons pas de spectres tracés à l'OCV. Nous ne pouvons donc aussi facilement donner une valeur à $C_{dc}$ et $I_n$. Nous les paramétrerons donc pour chaque condition en choisissant le meilleur compromis. Nous verrons que cela soulèvera quelques questions. En tous les cas, $\mathcal{S}_0$ désignera ici simplement le spectre tracé au courant DC le plus bas.

***Les spectres sont, nous le rappelons, tracés en mode galvanostatique***, comme en témoigne le Tableau IV-15.

| ***Courant (mA)*** | ***6*** | ***10*** | ***20*** | ***50*** | ***70*** | ***100*** | ***150*** | ***175*** | ***200*** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\boldsymbol{\mathcal{S}_k}$ | $\mathcal{S}_0$ | $\mathcal{S}_1$ | $\mathcal{S}_2$ | $\mathcal{S}_3$ | $\mathcal{S}_4$ | $\mathcal{S}_5$ | $\mathcal{S}_6$ | $\mathcal{S}_7$ | $\mathcal{S}_8$ |

**Tableau IV-15: Dénomination des spectres d'impédance pour les mesures LAPLACE**

### IV.2.4.2. Extraction de paramètres

La Figure IV-23 montre l'exemple des résultats obtenus sur les spectres BCC de la Cond1, avec le jeu de paramètres du Tableau IV-17 constants, et les paramètres dépendants de $\mathcal{P}_k$ du Tableau IV-18. La Figure IV-24 et le Tableau IV-19 traitent, quant à eux, des résultats pour la BCD à la Cond1. Les valeurs de $C_{dc}$ et $I_n$ sont données par le Tableau IV-16.
Les zoom HF, moins intéressants ici, sont disponibles en Annexe C, de même que les résultats précis concernant la Cond2 et Cond3.

| | ***Cond1*** | ***Cond2*** | ***Cond3*** |
|---|---|---|---|
| $\boldsymbol{C_{dc}}$ ($10^{-2}$ F) | 2.5 | 2.3 | 1.8 |
| $\boldsymbol{I_n}$ ($10^{-3}$A) | 4 | 4 | 2 |

**Tableau IV-16: $\boldsymbol{C_{dc}}$ et les $\boldsymbol{I_n}$ extraits pour les mesures LAPLACE**

| ***Elément modélisé*** | ***Paramètres*** | ***Valeurs*** | ***Unités*** |
|---|---|---|---|
| Induction HF | $L_{élec}$ | $6{,}7.10^{-7}$ | H |
| Activation $\left(R_{act}^k\right)$ | $\alpha$ | 0.25 [*QS Chap. III*] | ∅ |
| Double couche $\left(Z_{f\|dc}^k\right)$ | $\mathcal{N}_{dc}$ | 0.95 | ∅ |
| Diffusion de l'$O_2$ $\left(Z_{diff}^{O_2,k}\right)$ | $\beta_{O_2}$ | 0.09 [*QS Chap. III*] | ∅ |
| | $C_{diff}^{O_2}$ | 0.005 | F |
| | $\mathcal{N}_{O_2}$ | 0.55 | ∅ |
| Diffusion des $H^+$ $\left(Z_{diff}^{H^+,k}\right)$ | $\beta_{H^+}$ | 0.2 [*QS Chap. III*] | ∅ |
| | $C_{diff}^{H^+}$ | 0.013 | F |
| | $\mathcal{N}_{H^+}$ | 0.52 | ∅ |

**Tableau IV-17: Paramètres indépendants de $\boldsymbol{\mathcal{P}_k}$ extraits**

Le point le plus marquant des mesures réalisées concerne la très grande stabilité des spectres tracés, comparé à ce qui avait été obtenu plus haut pas N. Karst. Nous montons moins haut en courant, et savons que cela implique moins de pertes par diffusion de l'$O_2$, lesquelles ont été désignées comme en grande partie responsables de l'instabilité des spectres au IV.2.2.2.

***Néanmoins, nous pensons que cette stabilité accrue peut aussi être imputée au mode de contrôle galvanostatique dans lequel nous nous trouvons ici (rappelons que les mesures de N. Karst sont faites en potentiostatique). En maîtrisant la production d'eau, il est très probable que nous empêchions l'hydratation de fluctuer en permanence, et donc de rendre chaotique le phénomène de diffusion d'$O_2$.***

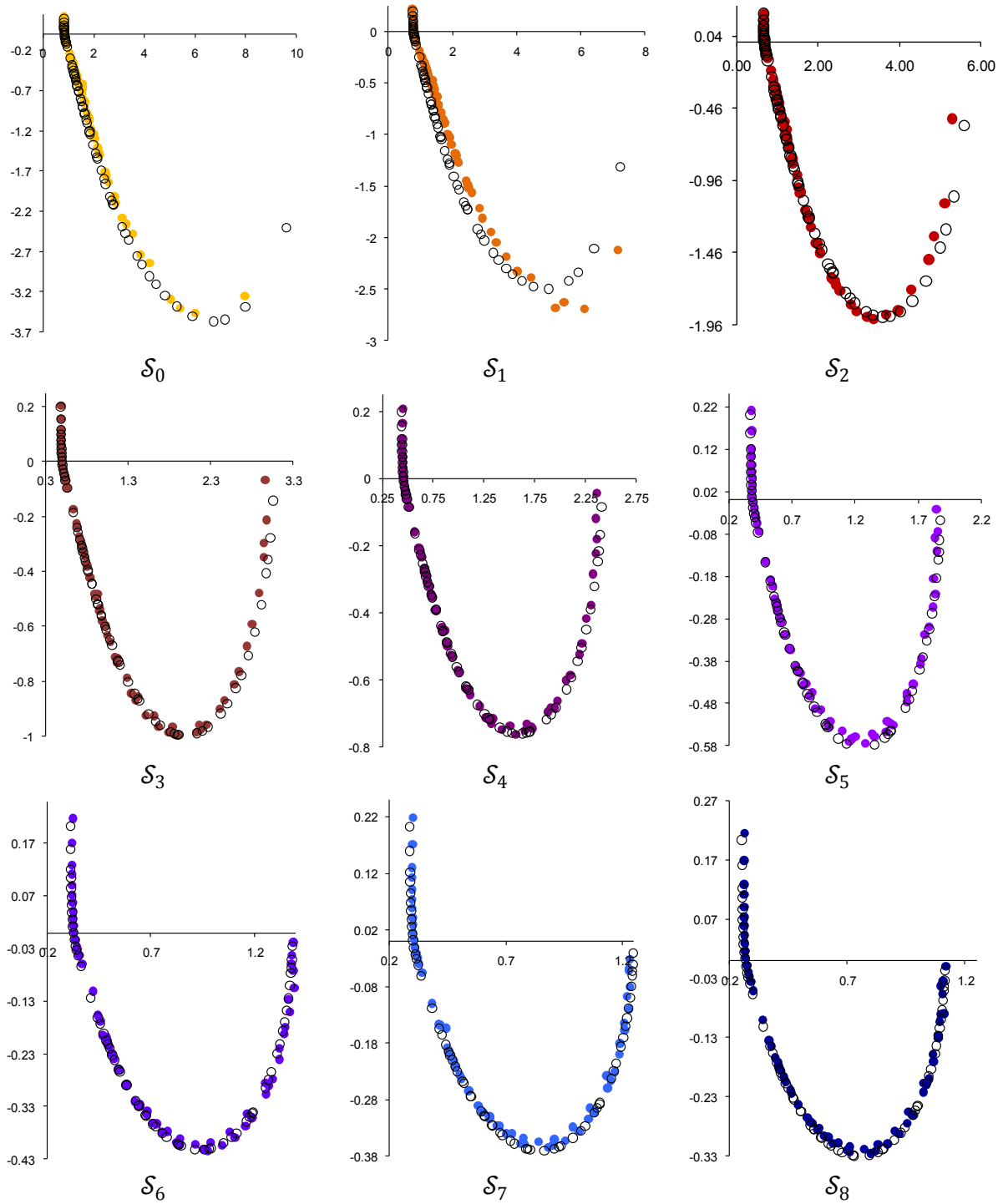



**Figure IV-23 : Comparaison des modèle/mesure Cond1/BCC (● mesure, ○ modèle)**

| | $\mathcal{S}_0$ | $\mathcal{S}_1$ | $\mathcal{S}_2$ | $\mathcal{S}_3$ | $\mathcal{S}_4$ | $\mathcal{S}_5$ | $\mathcal{S}_6$ | $\mathcal{S}_7$ | $\mathcal{S}_8$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $I_{FC}^{k}$ (mA) | 6 | 10 | 20 | 50 | 70 | 100 | 150 | 175 | 200 |
| $R_{élec,k}$ (Ω) | 0.800 | 0.750 | 0.640 | 0.475 | 0.430 | 0.360 | 0.304 | 0.280 | 0.245 |
| $I_{lim}^{H^+,k}$ (A) | 0.025 | 0.036 | 0.048 | 0.097 | 0.131 | 0.176 | 0.260 | 0.296 | 0.338 |
| $I_{lim}^{O_2,k}$ (A) | 2 | 2.000 | 2.000 | 2.200 | 1.500 | 1.850 | 1.500 | 1.600 | 1.500 |

**Tableau IV-18: Paramètres dépendants de $\mathcal{S}_k$ extraits à la Cond1/BCC**

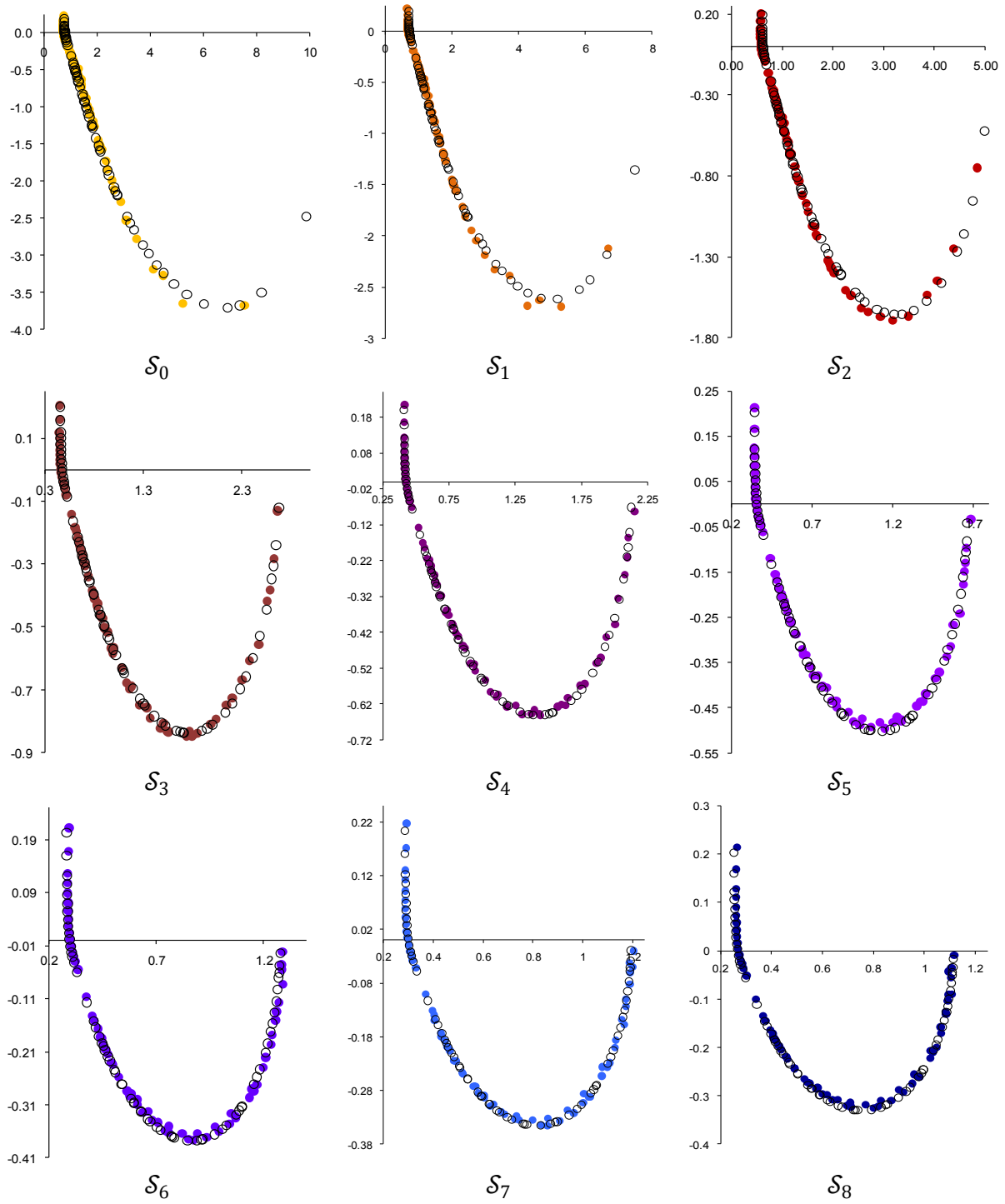



**Figure IV-24 : Comparaison des modèle/mesure Cond1/BCD (● mesure, ○ modèle)**

| | $\mathcal{S}_0$ | $\mathcal{S}_1$ | $\mathcal{S}_2$ | $\mathcal{S}_3$ | $\mathcal{S}_4$ | $\mathcal{S}_5$ | $\mathcal{S}_6$ | $\mathcal{S}_7$ | $\mathcal{S}_8$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $I_{FC}^{k}$ (mA) | 6 | 10 | 20 | 50 | 70 | 100 | 150 | 175 | 200 |
| $R_{élec,k}$ (Ω) | 0.731 | 0.693 | 0.588 | 0.450 | 0.400 | 0.335 | 0.275 | 0.280 | 0.245 |
| $I_{lim}^{H^+,k}$ (A) | 0.024 | 0.034 | 0.054 | 0.110 | 0.145 | 0.195 | 0.275 | 0.310 | 0.338 |
| $I_{lim}^{O_2,k}$ (A) | 2 | 2.000 | 2.200 | 2.100 | 1.900 | 1.700 | 1.500 | 1.500 | 1.500 |

**Tableau IV-19: Paramètres dépendants de $\mathcal{S}_k$ extraits à la Cond1/BCD**

Le modèle se comporte globalement très bien.
Les $C_{dc}$ extraits sont du même ordre de grandeur que pour les extractions précédentes ($10^{-2}$F), et suivent la même tendance (plus la condition opératoire est sèche, plus ils sont faibles).
Les $I_n$ sont en revanche plus élevés ($10^{-3}$A contre $10^{-4}$A pour les spectres de N. Karst). En effet, les spectres les plus aptes à en fournir une valeur sont ceux réalisés aux plus bas courants (ici, $\mathcal{S}_0$et $\mathcal{S}_1$). Or, ces valeurs de courant (6mA et 10mA), correspondent au points pour lequel nous avions remarqué une singularité au IV.2.2.2 (Cf. le $\mathcal{S}_1$de la Figure IV-9), qui pouvait alors être corrigée, ou compensée, par une augmentation de $I_n$, à raison d'un facteur 7 à 10. Il semblerait donc que nous soyons ici dans le même cas de figure.
D'autre part, l'hypothèse selon laquelle cette singularité aux bas courants serait en fait due à l'absence de $Z_\theta^k$ et de sa description physique semble se confirmer : une simple augmentation du $I_n$ permet d'obtenir un spectre ayant à peu près la bonne courbure, mais pose un problème de correspondance modèle/mesure aux BF sur $\mathcal{S}_0$et $\mathcal{S}_1$ à la Figure IV-23, et est insuffisante à la Figure IV-24. Or il est *impossible* de corriger ces problèmes de correspondance simplement en l'état actuel des choses : dans cette zone de courant, il est probable que les carences du modèle ne puissent même pas être dissimulées en biaisant les éléments dont il procède.
La forte valeur de $I_n$ ne serait donc qu'un artefact. Celui-ci ayant peu d'impact au delà de $\mathcal{S}_2$, nous le garderons à cette valeur compromis, faute de mieux.

Pour le reste, on remarque que les petit cercles HF sont beaucoup moins marqués que sur les spectres tracés par N. Karst : Les poids respectifs de $I_{lim}^{H^+,k}$ et de $I_{lim}^{O_2,k}$ dans leur action sur l'impédance globale sont donc plus durs à distinguer. La confiance accordée aux triplets $(C_{diff}^{H^+}, \mathcal{N}_{H^+}, I_{lim}^{H^+,k})$ et $(C_{diff}^{O_2}, \mathcal{N}_{O_2}, I_{lim}^{O_2,k})$ doit donc être mesurée, même si nous savons par la manipulation "manuelle" que l'équilibre entre $I_{lim}^{H^+,k}$ et $I_{lim}^{O_2,k}$ ne peut être très éloignée de ce que donnent le Tableau IV-18 et le Tableau IV-19 : le premier doit avoir plus d'influence que le second pour que cela fonctionne.
Enfin, avec ces valeurs, la correspondance du modèle au-dessus de 20mA est bonne. Cela sera le cas pour les trois conditions opératoires (Cf. Annexe C).

### IV.2.4.3. Injection des paramètres dans le modèle QS

La Figure IV-25, la Figure IV-26, et la Figure IV-27 exposent respectivement les résultats de l'injections des paramètres issus de MSP dans le modèle QS, et comparent le résultat avec les pertes hystérétiques qui avaient été données à la toute fin du Chapitre III. Comme pour ce qui a été fait au IV.2.2.2, nous avons conservé les valeurs de $\alpha$, $\beta_X$, et $I_0^0$ qui avaient alors été proposées. Encore une fois, par soucis de lisibilité, les pertes d'activation, largement majoritaires, et identiques à celles obtenues au Chapitre III, ne sont pas représentées.

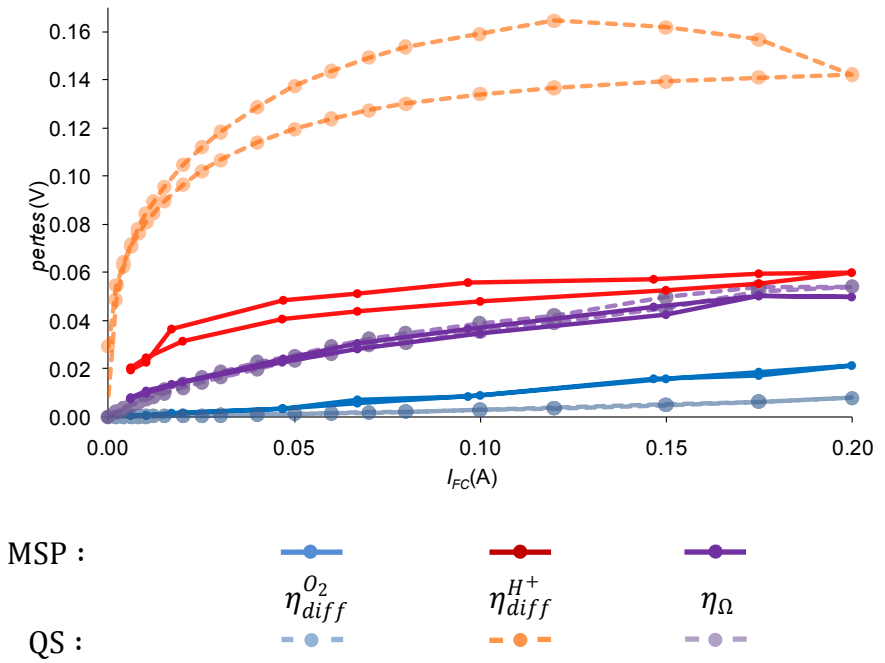



**Figure IV-25 : Comparaison des pertes QS extraites via les modèles QS et PS ; Cond1**

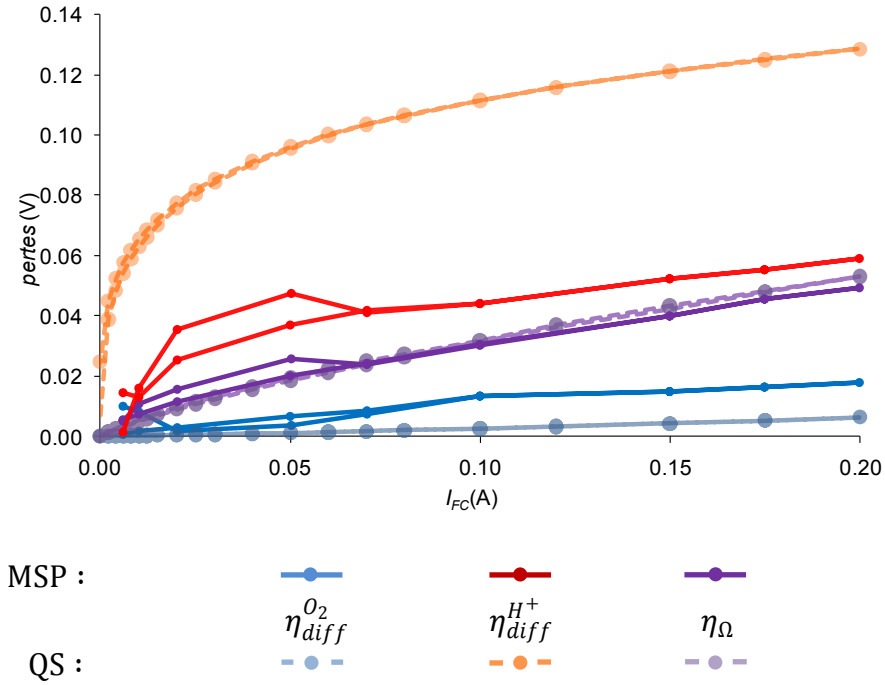



**Figure IV-26 : Comparaison des pertes QS extraites via les modèles QS et PS ; Cond2**

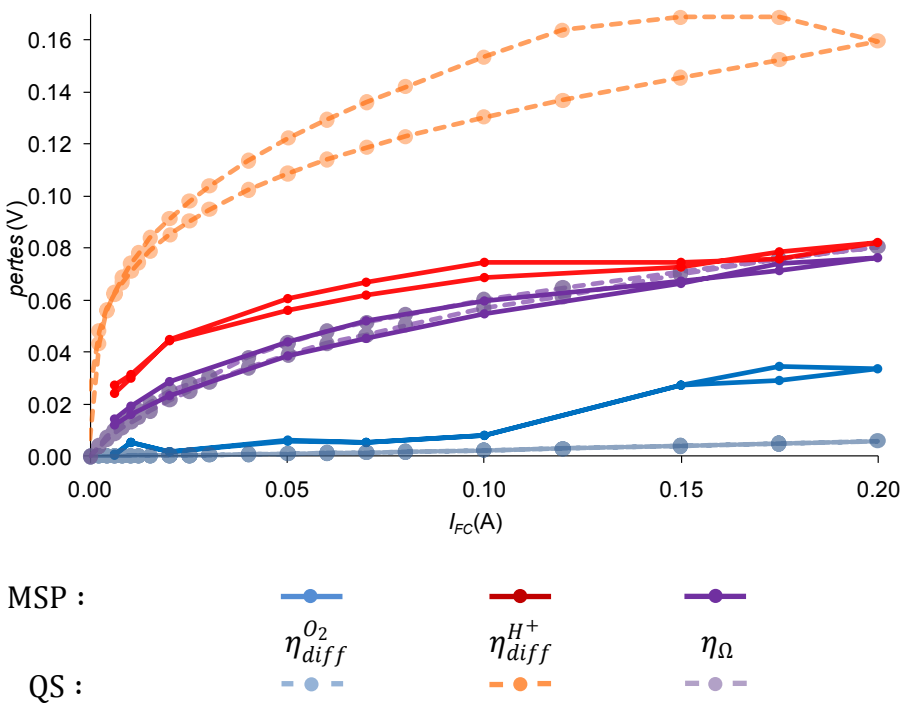



**Figure IV-27 : Comparaison des pertes QS extraites via les modèles QS et PS ; Cond3**

Le premier constat porte sur l'irrégularité relative des pertes $\eta_{diff}^{H^+}$ et $\eta_{diff}^{O_2}$ : cela traduit bien la difficulté rencontrée pour équilibrer $I_{lim}^{H^+,k}$ et $I_{lim}^{O_2,k}$ dans l'extraction MSP. Au vu de ce qui a été constaté au IV.2.2.4, il y a peu de chances pour que $\eta_{diff}^{O_2}$ représente réellement les pertes par diffusion de l'$O_2$, même si son allure ne dit pas formellement le contraire.
Nous pouvons à ce titre constater que le $\eta_{diff}^{H^+}$ résultant des paramètres MSP est globalement inférieur à celui qui avait été prévu par le modèle QS. Nous remarquons par ailleurs que les spectres contiennent bien l'information de son hystérésis ($\eta_{diff}^{H^+}$ est inférieure sur la BCD), mais que celle-ci est alors beaucoup trop faible pour expliquer celle des courbes UBF, comme cela est constaté sur la Figure IV-28. Sur cette dernière, le modèle QS issu de MSP n'affiche, au passage, pas de points aux courants inférieurs à 6 mA, puisque c'est la valeur de courant minimale que nous avons utilisée pour nos extractions MSP.

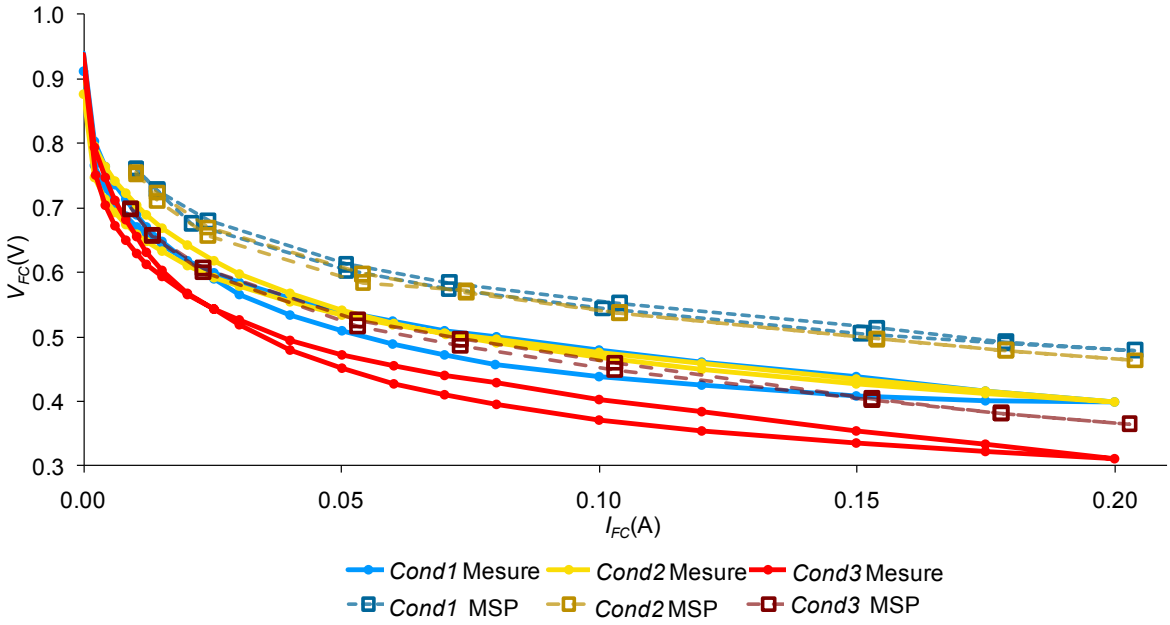



**Figure IV-28 : Comparaison modèle QS issu de MSP/Mesures QS LAPLACE**

Sur la Figure IV-28, nous pouvons voir que les $I_0^0$ ont pu être surestimés au Chapitre III, compensant la surestimation de $\eta_{diff}^{H^+}$. L'offset des courbes peut aussi provenir de l'absence de $\eta_\theta$. En ce qui concerne l'insuffisance de l'hystérésis, elle est très certainement due au fait que l'équilibre entre $I_{lim}^{H^+,k}$ et $I_{lim}^{O_2,k}$ n'est pas parfait, et que celui-ci aurait pu être contraint de manière à facilement résulter en un plus grand écart entre la BCC et la BCD : nous avons vu à la fin du Chapitre III qu'un très faible écart entre $s_{BCC}$et $s_{BCD}$, et donc entre $I_{lim}^{H^+,BCC}$ et $I_{lim}^{H^+,BCD}$ pouvait très fortement impacter $\eta_{diff}^{H^+}$. Il est donc possible que de très légères modifications dans le paramétrage MSP puisse se répercuter favorablement sur cette perte. Il est en effet important de noter que si $\eta_{diff}^{H^+}$ n'est dans l'absolu pas assez hystérétique, les $I_{lim}^{H^+,k}$ extraits des MSP, eux, le sont, comme le montre la Figure IV-29.

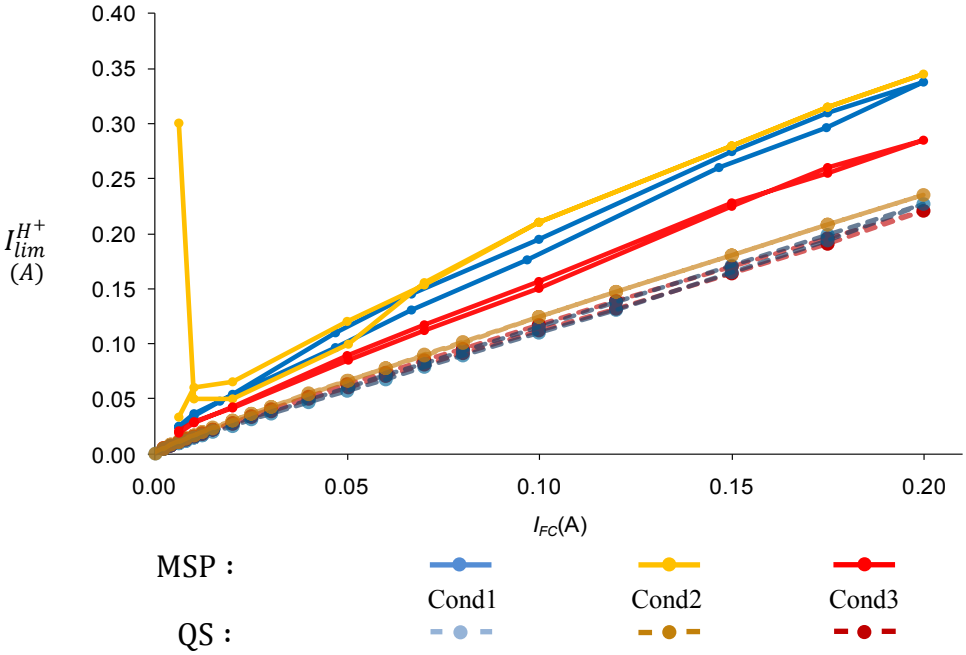



**Figure IV-29 : Comparaison des $I_{lim}^{H^+}$ issus de MSP et issus de QS**

Il s'agit donc avant tout de la valeur de $I_{lim}^{H^+,k}$ par rapport à celle de $I_{FC}$, et donc de l'équilibre entre $I_{lim}^{H^+,k}$ et $I_{lim}^{O_2,k}$. Malheureusement, nos tests en ce sens n'ont pas permis de les paramétrer de manière à obtenir l'hystérésis désirée. Il s'agit peut-être là encore du signe qu'il nous manque un $Z_\theta^k$ sensible aux très basses fréquences, devant lui aussi, une fois paramétré, résulter en un $\eta_\theta$ dynamique aux UBF. Le $\eta_{diff}^{H^+}$ devrait alors ne porter qu'une partie de l'hystérésis.

En résumé, si la clé se situe dans la subtilité de l'équilibre à trouver entre $I_{lim}^{H^+,k}$ et $I_{lim}^{O_2,k}$, ce dernier étant probablement biaisé, il est encore une fois très difficile d'aller plus loin sans un modèle précis de $Z_\theta^k$. Il est de plus probable que nous ayons ici été confrontés de manière non négligeable aux singularités de cette impédance manquante, rendant $Z_{diff}^{O_2}$ inapte à l'imiter, même via un $I_{lim}^{O_2,k}$ modifié.

En conclusion, le résultat de l'extraction sur les courbes UBF 50µHz est mitigé, et montre qu'il aurait fallu d'une part avoir à disposition des mesures aller/retour faites sous des conditions climatiques plus variées (calibrage des $I_{lim}^{H^+,k}$ plus sûr), et d'autre part, posséder une description de $Z_\theta^k$, dont nous savons qu'elle manque au modèle petit signal.

# IV.3. CONCLUSION

Nous avons ici proposé un modèle petit signal de la µPEMFC. Il a pu être éprouvé grâce à la méthode d'extraction MSP développée par O. Rallières, celle-ci s'étant révélée être un outil indispensable pour mettre à jour les qualités et les carences du modèle.
Grâce aux extractions, nous avons pu apporter des éléments confortant les soupçons formulés au Chapitre III : il manque probablement une perte $\eta_\theta$ au modèle QS, celle-ci pouvant être associée à une impédance $Z_\theta^k$, manquant au modèle petit signal. Cette perte devrait alors bien participer à la description des effets sur les performances de l'hydratation de la µPEMFC, et aurait des chances d'être descriptive de phénomènes d'électrosorption restant à préciser. Il nous a été possible de formuler ces hypothèses grâce en grande partie à l'injection des paramètres issus de l'extraction MSP dans le modèle QS. Cette opération a permis de mettre en valeur l'importance du croisement de données.
Le fait qu'au Chapitre III, le modèle QS soit capable de décrire huit conditions opératoires très variées, et soit robuste au passage vers d'autres mesures, réalisées sur d'autres µPEMFC, aurait pu nous laisser croire que ses singularités (portant notamment sur $I_0^0$) relevaient du détail. Nous avons pu montrer ici qu'elles cachaient plus que cela.
Les carences du modèle global, sur lesquelles cette thèse n'a pas eu le temps d'apporter d'éléments précis, ont limité les conclusions de nos travaux sur le petit signal à l'état de pistes de réflexion.
En revanche, plusieurs points très positifs ont pu être relevés. Toute la sensibilité du modèle QS aux conditions opératoires était basée sur une variation des courants limites de diffusion. Les données petit signal pointent elles aussi très clairement dans cette direction.
D'autre part, nous avons montré que la prise en compte d'un transport protonique par diffusion et de son aspect limitant étaient nécessaires au modèle, QS comme PS. Dans ce cadre, nous avons pu vérifier, grâce au croisement des données, que la description qui en avait été faite au

Chapitre III, intégrant une dépendance particulière au contenu cathodique en eau liquide, était qualitativement bonne, et que celle-ci n'était pas un artefact permettant de compenser l'absence d'un $\eta_\theta$, ou la trop grande simplicité d'autres pertes. La cohérence entre l'image QS et l'image PS des pertes par diffusion protonique encourage à poursuivre sur cette voie.
Finalement, nous en revenons toujours à la même conclusion : il semble manquer un élément au modèle, semblant tenir de plus que d'une légère erreur de description d'autres pertes. Dans cette optique, les étapes d'électrosorption ne sont peut-être pas la solution à tous nos problèmes, mais représentent un candidat fort.
Nous allons maintenant, à l'occasion du Chapitre V, utiliser les outils fournis par la modélisation dynamique petit signal, en les mêlant à ceux que nous avons obtenus au Chapitre III pour le régime QS, afin d'étendre notre modèle de la µPEMFC au régime dynamique fort signal.

# CHAPITRE V

## PISTES POUR LA MODELISATION MACROSCOPIQUE DYNAMIQUE FORT SIGNAL D'UNE μPEMFC

# INTRODUCTION

La modélisation fort signal (FS) est l'un des grands axes des travaux menés au LAPLACE, entamés avec la thèse [Fon05] de G. Fontès. Sa raison d'être est le fait, exposé au Chapitre II, qu'une sollicitation fort signal donne une réponse stabilisée de la part de la PEMFC, dont les hystérésis dépendent de la fréquence de la consigne, et sont fortement descriptives de la dynamique des phénomènes physiques impliqués. La Figure V-1 rappelle un extrait de la cartographie fréquentielle fort signal réalisée au LAPLACE sur la µPEMFC aux Cond1.

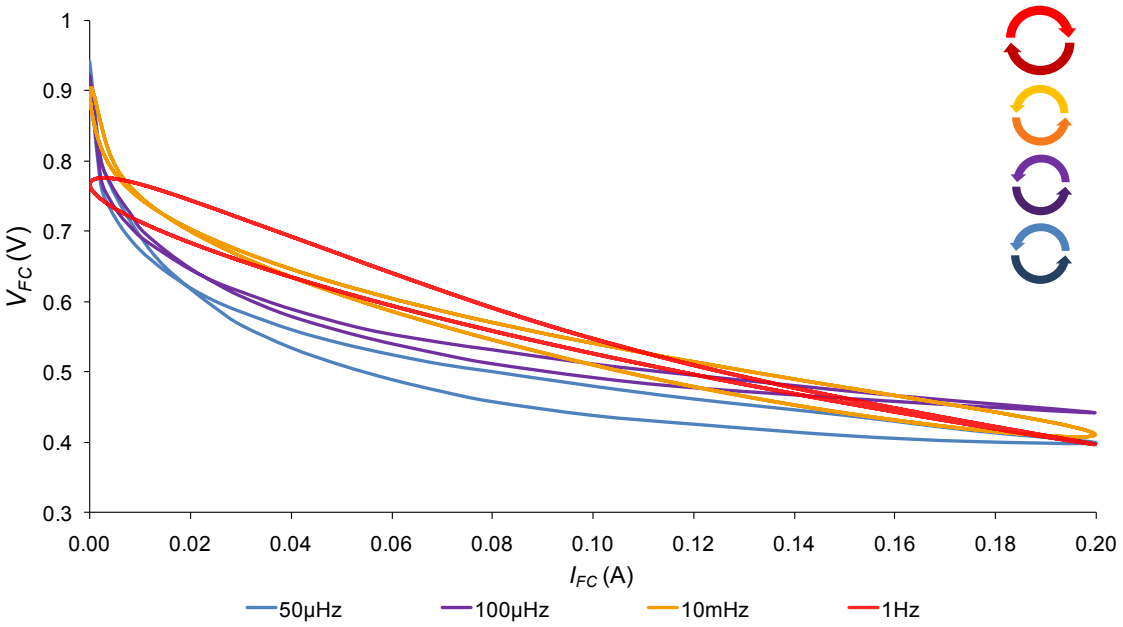



**Figure V-1 : Extrait de la cartographie fréquentielle fort signal Cond1**

Sur le graphe de la Figure V-1, les flèches indiquent le sens de rotation de chaque trajectoire aux forts courants. Nous pouvons noter que l'hystérésis de la courbe réalisée à 1Hz tourne dans le sens des aiguilles d'une montre, à l'inverse des autres. C'est le signe, comme nous le verrons, que cette hystérésis est due au dipôle activation/condensateur de double couche. La courbe à 10mHz fait, quant à elle, état d'un croisement aux alentours de 18mA. Dans [Phl09] et [Tur08], il est supposé que ce type de croisement est associé aux phénomènes de diffusion des gaz.

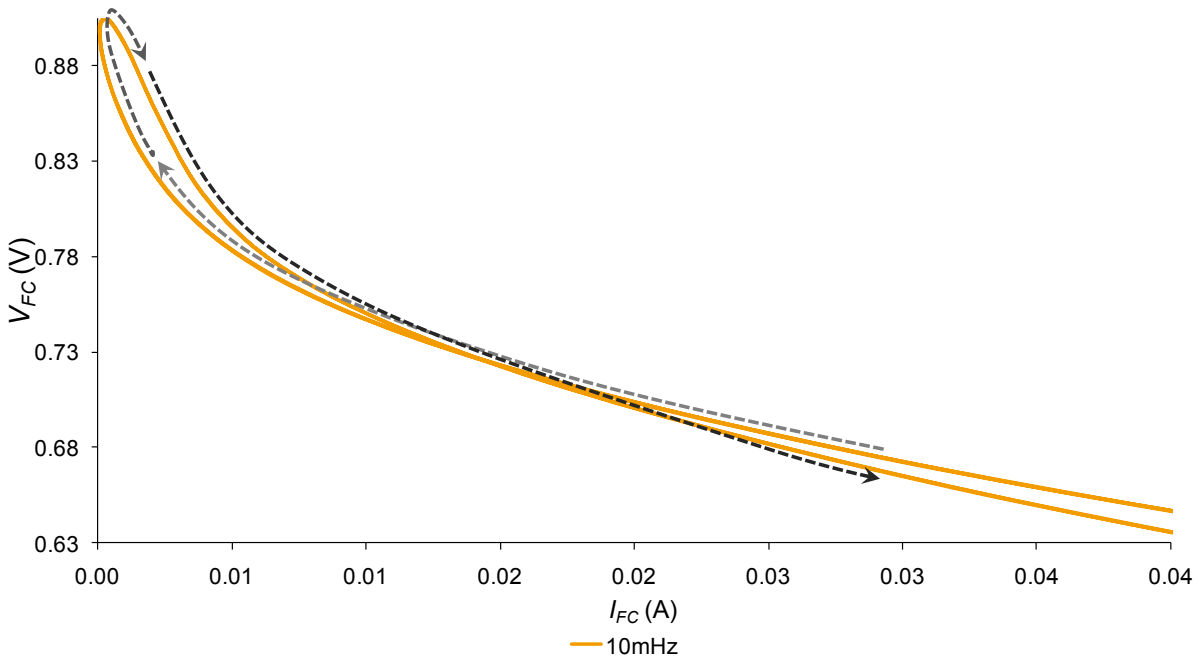



**Figure V-2 : Zoom sur le croisement stabilisé à 10mHz, Cond1**

Dans tous les cas, la réponse de la µPEMFC à 1Hz et 10mHz notamment est ici exposée sur 10 périodes, et suit une trajectoire hystérétique *stabilisée*, caractéristique de la dynamique de certains phénomènes, selon la fréquence étudiée.

Le modèle dont nous parlons, associé à des mesures variées, représente donc un outil de caractérisation potentiellement très puissant. En revanche, en l'état dans lequel il est utilisé dans [Phl09], [Fon05], et [Tur08], il ne peut expliquer certains éléments.
Par exemple, il ne peut résulter en un croisement stabilisé de l'hystérésis. Au mieux, correctement paramétré, il peut donner lieu à un pincement de la courbe, mais la trajectoire de celle-ci ne peut se croiser.
Un autre élément est que ce modèle ne peut expliquer le creusement aux bas courants constaté avec l'abaissement de la fréquence : celui-ci, déjà évoqué au Chapitre II, est flagrant sur la Figure V-1, entre la courbe à 10mHz et celle à 100µHz. Nous avions attribué ce creusement particulier des courbes UBF et QS aux phénomènes d'assèchement, et cela avait été confirmé par la suite. Que le modèle dynamique FS issu de [Fon05] ne puisse modéliser ces effet est donc normal : celui-ci ne prend pas en compte les variations du contenu en eau, ce qui revient à fixer un *s* constant. Dans le cadre des PEMFC plus classiques alors étudiées, cela n'avait pas posé de réel problème puisque, notamment, un balayage à 10mHz était dans sa forme déjà très proche de la courbe QS.

Notre objectif est donc ici d'améliorer le modèle développé dans [Fon05], pour parvenir à représenter la répartition dynamique imposée par les fortes variations du contenu en eau. Nous allons donc, dans cette optique, modéliser la dynamique FS des variations du contenu en eau, afin de pouvoir en injecter les effets dans le modèle dynamique FS de [Fon05].
Nous commencerons par décrire succinctement la philosophie de cette modélisation fort signal.

# V.1. BASES DE MODELISATION FORT SIGNAL

La modélisation fort signal est abondamment détaillée dans [Fon05], ainsi que dans [Phl08], aussi n'y reviendrons-nous pas en détails. Nous pouvons cependant résumer sa philosophie très succinctement, en quatre points :

● Elle est architecturée autour d'une source de tension réversible modélisant la réaction théorique.
● Elle reprend *dans sa forme* le circuit équivalent du modèle petit signal.
● Lors du passage au fort signal, les résistances y sont remplacées par des sources de courant pilotées en tension (il s'agit de rétablir la causalité entre les éléments du circuit, rendant aux condensateurs leur rôle naturel de source de tension).
● Au final, les lois de pilotage des sources de courant correspondent aux équations descriptives de l'activation et de la diffusion, données par le régime *stationnaire*.

Ainsi, le circuit obtenu par la modélisation PS, rappelé Figure V-3, peut être repris tel que la Figure V-4 le propose.

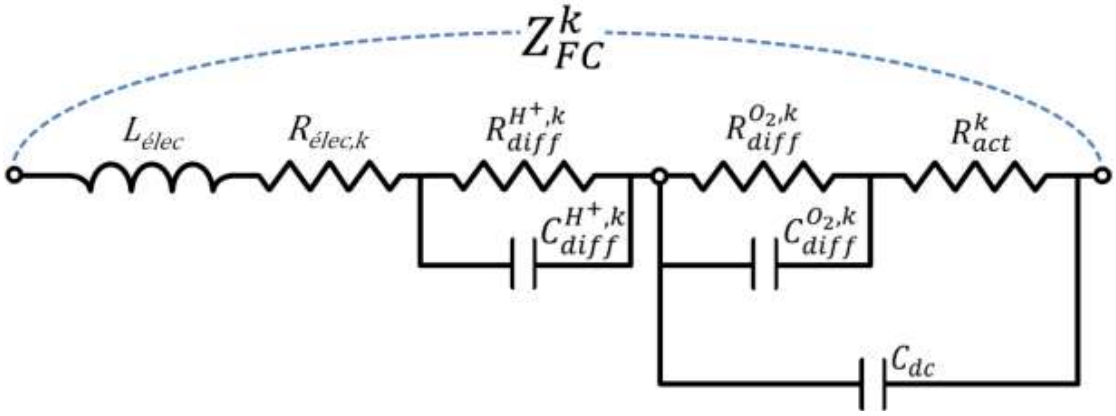



**Figure V-3 : Modèle circuit petit signal de la µPEMFC**

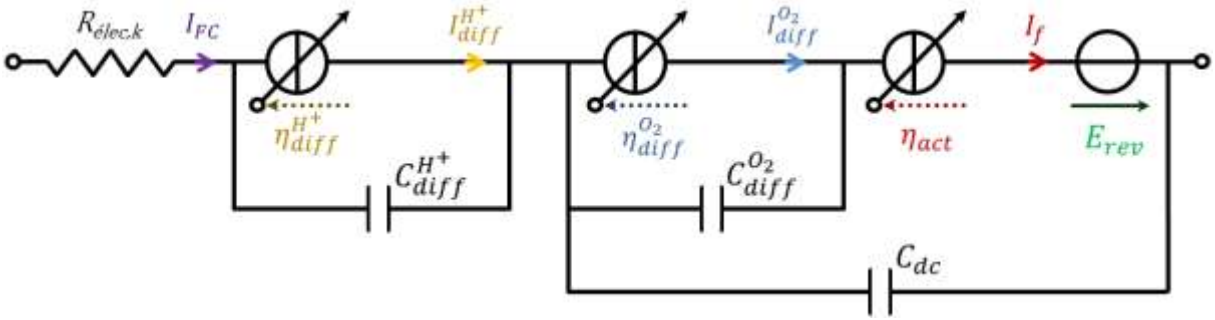



**Figure V-4 : Modèle circuit fort signal de la µPEMFC**

Etant données les fréquences concernées (1Hz au maximum pour nous), $L_{élec}$ est "complètement passante", et a donc été retirée du circuit. Rappelons de plus que la µPEMFC étudiée n'a pas de GDL (Cf. Chapitre II). Ceci implique que, contrairement à ce qui est fait dans [Fon05], le circuit de la Figure V-4 ne fait état que d'une dynamique de diffusion de l'$O_2$ (probablement rapide, comme dit au Chapitre IV), associée à l'AL, là où, dans [Fon05], il avait été indispensable d'imbriquer deux mécanismes de diffusion (AL et GDL) pour que le modèle soit cohérent sur plusieurs fréquences d'excitations. Nous verrons dans la suite que dans notre cas particulier, cette nécessité ne s'est pas faite ressentir (ce qui conforte la qualité

de représentativité physique du modèle).
Les lois définissant le pilotage en tension des sources de courant sont exposées dans le Tableau V-1.

| ***Elément modélisé*** | ***Lois physiques de pilotage*** |
|---|---|
| ***Activation*** (Bulter Volmer) | $I_f = I_0\left(e^{\frac{\alpha n \mathcal{F}}{RT}\eta_{act}} - e^{-\frac{(1-\alpha)n\mathcal{F}}{RT}\eta_{act}}\right)$ |
| ***Diffusion de l'$O_2$*** (Fick stationnaire) | $I_{diff}^{O_2} = I_{lim}^{O_2}\left(1 - e^{\frac{\beta_{O_2} n\mathcal{F}}{RT}\eta_{diff}^{O_2}}\right)$ |
| ***Diffusion des $H^+$*** (Fick stationnaire) | $I_{diff}^{H^+} = I_{lim}^{H^+}\left(1 - e^{\frac{\beta_{H^+} n\mathcal{F}}{RT}\eta_{diff}^{H^+}}\right)$ |

**Tableau V-1 : Définition des dépendances courant/tension**

Nous pouvons noter qu'ici, la loi de Butler Volmer est utilisée sans hypothèse de Tafel, mais aussi *sans* prise en compte de la concentration des espèces, comme cela devrait être le cas. Cela correspond à une loi d'activation "pure", les phénomènes de diffusion étant pris en compte par ailleurs. Là où au Chapitre III, le découplage des pertes était une conséquence mathématique de l'application de la loi de Tafel, ici, il est appliqué d'office, et fait partie des propositions fortes de [Fon05].
Cependant, il est primordial de noter que cette séparation des pertes n'est apparente que dans l'expression *mathématique* de $I_f(\eta_{act})$, prise isolément. En réalité et *physiquement*, diffusion et consommation des espèces sont intimement couplées par le circuit électrique en lui-même, et les lois des mailles/lois des nœuds qu'il doit respecter.
En résumé, les phénomènes physiques sont intimement intriqués dans l'expression finale du modèle, et la compartimentation qui en est faite dans l'expression de ses éléments constitutifs n'est que virtuelle.

Remarquons de plus que physiquement, si nous sollicitons ce circuit à une fréquence suffisamment basse pour éteindre toutes les dynamiques (sollicitation QS), les condensateurs seront tous équivalents à des circuits ouverts. Les sources de courant donneraient alors toutes le même courant, mais la tension à leurs bornes serait égale aux pertes qu'elles décrivent.
Cela nous ramènerait au modèle QS, défini par les mêmes pertes qu'au Chapitre III. Le modèle fort signal est donc, dans sa formulation, capable de faire le lien entre régime dynamique FS et le régime QS.

Ce modèle, tel quel, a fait ses preuves dans [Fon05] et [Phl09], dans le cadre de la modélisation de macro PEMFC $H_2/O_2$ classiques, dans lesquelles les variations du contenu en eau n'étaient pas aussi flagrantes et problématiques.
Nous allons pour cela y intégrer l'influence de la dynamique de $s$, que nous devons commencer par expliciter. Une fois celle-ci définie, et son impact sur le modèle de la Figure V-4 décrit, nous pourrons procéder à quelques simulations.

# V.2. DYNAMIQUE DE $s$

Nous allons maintenant proposer une prise en compte de la dynamique de $s$. A cet effet, supposons que nous soyons à une situation hydrique initiale donnée, définie par $s_0$, correspondant à un courant faradique $I_{f,0}$, et à des conditions opératoires fixées.
Nous imposons alors un nouveau courant faradique $I_f$. Si nous laissons suffisamment de temps à $s$ pour se stabiliser, alors celui-ci atteindra sa valeur quasistatique $s_{QS}(I_f)$, définie et étudiée au Chapitre III. La question que nous cherchons à résoudre ici est : comment $s$ évolue-t-il entre $s_0$ et $s_{QS}(I_f)$ ?
Cela nous ramène aux considérations de l'introduction du Chapitre IV. Pour reprendre le vocabulaire qui avait alors été employé, nous cherchons à connaître le chemin transitoire $\Phi_s$ du phénomène d'hydratation/assèchement (Figure V-5).

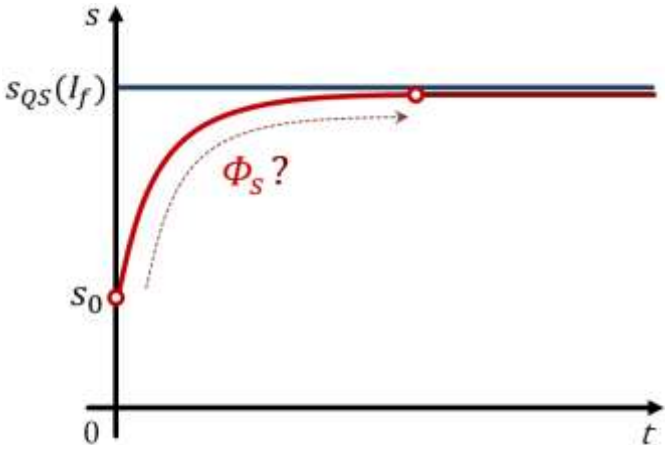



**Figure V-5 : Réponse hypothétique de $s$ à un échelon**

La réponse à cette question nous permettrait par la suite d'intégrer la dynamique de $s$ au modèle dynamique fort signal.

## V.2.1. Equation différentielle définie par le bilan hydrique

### V.2.1.1. Définition de l'équation

Dans le Chapitre III, le calcul du $s$ QS se faisait à partir du bilan hydrique, résolu en régime stationnaire. Reprenons ce bilan molaire à la source :

$$\frac{dn^l_{H_2O}(t)}{dt} = (1+2\xi)J^{prod}_{H_2O}(I_f) - J^{Ev}_{H_2O}(s(t)) \qquad \textbf{(V-1)}$$

**• Nous allons commencer par calculer calculer $J^{Ev}_{H_2O}(s(t))$ :**

Dans [Fon05], les équations de diffusion, données par la résolution de la loi de Fick en stationnaire, sont utilisées pour définir la dynamique FS de la diffusion de l'$O_2$ (Cf. Tableau V-1). Or, notre flux évaporé avait lui aussi été calculé la résolution d'une loi de Fick en stationnaire au Chapitre III. Par analogie, nous définirons donc la dynamique FS de la diffusion de la vapeur d'eau à partir des expressions obtenues en stationnaire. A ce titre, nous

pouvons poser $J_{H_2O}^{Ev}(t)$ :

$$J_{H_2O}^{Ev}(t) = \left\{\frac{D_{H_2O}.\langle S_K\rangle}{\langle\delta_K\rangle}\varepsilon^a\left(C_{H_2O}^{sat} - \left(C_{H_2O,a}^{\infty} + Z_{d\|c}^{eff}J_{H_2O}^{Ev}(t)\right)\right)\right\}s(t)^{b_{H_2O}} \quad \textbf{(V-2)}$$

Cela nous donne :

$$J_{H_2O}^{Ev}(t) = \frac{1}{R_{H_2O}^{Ev}}\frac{s(t)^{b_{H_2O}}}{\left(1 + \mathcal{K}Z_{d\|c}^{eff}s(t)^{b_{H_2O}}\right)} \quad \textbf{(V-3)}$$

Où :

$$\frac{1}{R_{H_2O}^{Ev}} = \mathcal{K}\left(C_{H_2O}^{sat} - C_{H_2O,a}^{\infty}\right) \quad \textbf{(V-4)}$$

Et :

$$\mathcal{K} = \frac{D_{H_2O}.\langle S_K\rangle}{\langle\delta_K\rangle}\varepsilon^a \quad \textbf{(V-5)}$$

L'Eq. (V-3) reste "vraie" dans l'absolu, et n'a rien à voir avec le régime étudié. Elle ne part simplement plus du postulat de l'égalité entre flux évaporé et flux produit.

**• Calculons maintenant $J_{H_2O}^{prod}(I_f)$ :**

Nous savons que $J_{H_2O}^{prod}(I_f)$ est tel que :

$$J_{H_2O}^{prod}(I_f) = \frac{I_f}{2\mathcal{F}} \quad \textbf{(V-6)}$$

Or, ***en stationnaire***, nous avions, à $I_f$ donné :

$$J_{H_2O}^{prod}(I_f) = J_{H_2O}^{Ev}\left(s_{QS}(I_f)\right) \quad \textbf{(V-7)}$$

Soit, en vertu de (V-3) :

$$J_{H_2O}^{prod}(t) = \frac{1}{R_{H_2O}^{Ev}}\frac{s_{QS}(I_f)^{b_{H_2O}}}{\left(1 + \mathcal{K}Z_{d\|c}^{eff}s_{QS}(I_f)^{b_{H_2O}}\right)} \quad \textbf{(V-8)}$$

Dans ce cadre, $(1 + 2\xi)$ était absorbé par $s_{QS}$ via $D_{H_2O}^{0}$ (Cf. Chapitre III; (III.1.2.4)).

D'autre part, nous pouvons exprimer $s$ à partir de $n_{H_2O}^{l}(t)$. En effet, comme dit au Chapitre III, $s$ est par définition le ratio entre le volume d'eau liquide, et le volume total théoriquement disponible dans le réseau poreux de la cathode :

$$s = \frac{V_{liqu}}{V_{tot}} \quad \textbf{(V-9)}$$

Soit :

$$\frac{dn_{H_2O}^{l}(t)}{dt} = C_{H_2O}^{Ev}\frac{ds(t)}{dt} \quad \textbf{(V-10)}$$

Avec

$$C_{H_2O}^{Ev} = \frac{V_{tot}}{M_{H_2O}V_{H_2O}^{m}} \quad \textbf{(V-11)}$$

Où $M_{H_2O}$ et $V_{H_2O}^{m}$ sont respectivement la masse molaire et le volume massique de l'eau liquide. Notons que $C_{H_2O}^{Ev}$ représente dimensionnellement et physiquement le nombre maximal de moles disponibles à l'accumulation d'eau liquide dans la cathode.

Finalement, l'équation différentielle liée au bilan hydrique peut s'écrire :

$$\frac{ds(t)}{dt} = \frac{1}{R_{H_2O}^{Ev} C_{H_2O}^{Ev}} \left( \frac{s_{QS}(I_f)^{b_{H_2O}}}{\left(1 + \mathcal{K} Z_{d\|c}^{eff} s_{QS}(I_f)^{b_{H_2O}}\right)} - \frac{s(t)^{b_{H_2O}}}{\left(1 + \mathcal{K} Z_{d\|c}^{eff} s(t)^{b_{H_2O}}\right)} \right) \qquad \textbf{(V-12)}$$

***Cette équation, associée à des conditions opératoires et à une condition initiale $s_0$, est apte à décrire le comportement temporel de $s$ entre $s_0$ et $s_{QS}(I_f)$, et nous donne donc le chemin transitoire $\Phi_s$ recherché.***

Nous pouvons remarquer qu'avec les ordres de grandeur adoptés pour les grandeurs les définissant, les dénominateurs de l'Eq.(V-12) sont numériquement tels que :

$$1 + \mathcal{K} Z_{d\|c}^{eff} s^{b_{H_2O}} \approx 1 \qquad \textbf{(V-13)}$$

Si cette approximation était faite (ce ne sera pas le cas par la suite), nous pourrions noter qu'un $b_{H_2O} = 1$ ramènerait l'équation à un premier ordre dont la constante de temps, alors définie par $\tau_{H_2O} = R_{H_2O}^{Ev} C_{H_2O}^{Ev}$, serait "isotrope", c'est-à-dire indifférente à une interversion des valeurs de $s_0$ et $s_{QS}(I_f)$. Physiquement, cela signifierait que le contenu en eau évoluerait à la même vitesse dans le sens de l'assèchement où dans celui de l'humidification.

Or dans nos simulations, nous avions $b_{H_2O} = 2.7$. Cela rend en premier lieu l'équation différentielle insoluble analytiquement, du moins à notre connaissance. Cela va aussi avoir pour effet de dissymétriser les constantes de temps, selon que $s_0 > s_{QS}(I_f)$ ou $s_{QS}(I_f) > s_0$. Etudions plus en détails ce comportement, en résolvant numériquement l'Eq.(V-12).

### V.2.1.2. Simulation de l'équation différentielle

Pour procéder à ce calcul, nous avons besoin en premier lieu de donner une valeur à $V_{tot}$. Nous allons à cet effet poser :

$$V_{tot} = \varepsilon \langle \delta_K \rangle \langle S_K \rangle \varphi \qquad \textbf{(V-14)}$$

Dans cette expression, $\varphi$ est un coefficient d'ajustement. Théoriquement, nous devrions avoir $\varphi = 1$, mais nous verrons que cela ne sera pas le cas (cela pourra en partie être dû aux erreurs cumulées sur les estimations de $\varepsilon$, $\langle \delta_K \rangle$, et $\langle S_K \rangle$, difficilement accessibles). Dans les faits, $\varphi = 30$ s'avérera donner de bons résultats.

Tous les autres paramètres nécessaires, c'est-à-dire ceux qui concernent l'évaporation de l'eau (définition de $R_{H_2O}^{Ev}$), sont repris de l'extraction réalisée sur les courbes de N. Karst au Chapitre III (Tableau III-6).

Dans le but de nettement mettre en relief le comportement particulier de l'équation différentielle du bilan hydrique, uniquement pour ce paragraphe, nous allons en surévaluer $V_{tot}$, en posant $\varphi = 100$.

Nous imposons ici directement $(s_0 = 0.05\,;\ s_{QS}(I_{f,0.6}) = 0.6)$, puis la variation inverse, soit $(s_0 = 0.6\,;\ s_{QS}(I_{f,0.05}) = 0.05)$. Le premier couple (états inital ; état final) correspond au déplacement de la situation hydrique d'une situation très sèche vers une situation très hydratée. Ce déplacement se fera grâce à la forte production d'eau imposée par $I_f(s = 0.6)$, et sera freiné par l'évaporation. Le deuxième couple d'états, miroir du premier, décrit le déplacement inverse, c'est-à-dire d'une situation très humide vers une situation très sèche. Le moteur de ce déplacement sera alors l'évaporation de l'eau, et il sera freiné par la faible production imposée par $I_f(s = 0.05)$.

Dans ces conditions, nous résolvons l'équation différentielle numériquement sous Matlab, sur l'intervalle de temps allant de t = 0 à t = 1000s.
La Figure V-6 montre le résultat obtenu pour les deux déplacements.

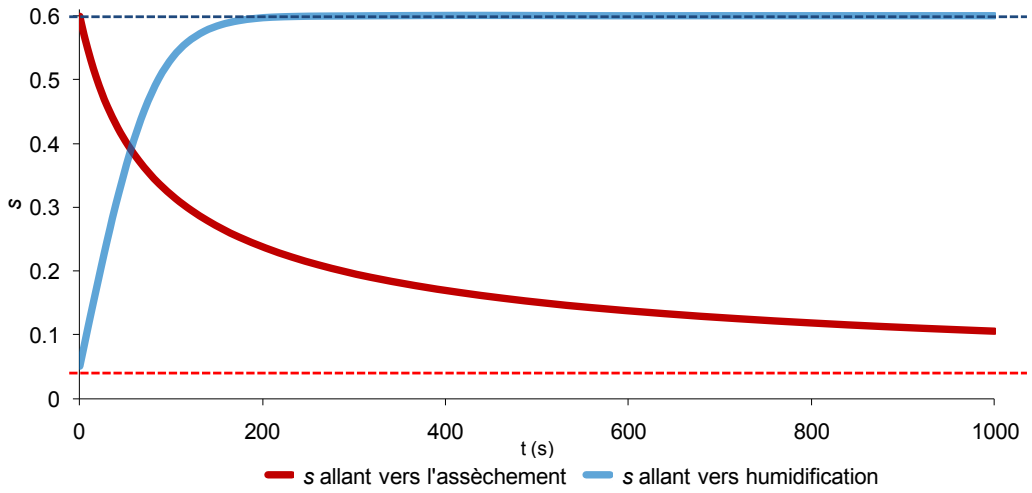



**Figure V-6 : Réponse calculée de $s$ à un échelon dans le sens de l'assèchement, ou dans le sens de l'hydratation**

Ici, la dissymétrie dynamique est volontairement exacerbée pour une meilleure visualisation, mais le constat n'en est pas moins général : $s$ met plus de temps à se stabiliser lorsqu'il se déplace dans le sens de l'assèchement, que lorsqu'il se déplace dans le sens de l'hydratation.
Entre d'autres termes, l'équation différentielle sous-tendue par le bilan hydrique décrit naturellement l'intuition déjà formulée plusieurs fois, et supposant qu'au sein de la cathode, l'évaporation d'un volume d'eau prend plus de temps que sa production.
Cela nous permet d'apporter de solides éléments sur plusieurs points évoqués précédemment.

Le premier concerne les sauts de spectres, exposés au Chapitre II (Cf. II.2.3.2). Ceux-ci nous avaient laissé supposer qu'à conditions opératoires fixées, l'hydratation de la µPEMFC, réalisée via la circulation d'un fort courant, se faisait très rapidement, lorsque son assèchement, laissé à l'évaporation sous un faible courant, pouvait prendre beaucoup plus de temps. Ceci se répercutait très nettement sur un retard de réponse de $R_{élec}$ au passage d'une situation de forte production d'eau à une situation de faible production.
La Figure V-7 rappelle une des mesures de saut de spectres, réalisée sous les conditions opératoires alors notées CondA $(\langle T_{FC}^{hyp} \rangle = 30°C\,; HR_a = 70\%\,;\ T_a = 28°C)$ ; elle met en regard la réponse en courant (presque un créneau) à une alternance 300mV/900mV/300mV, la réponse de $R_{élec}$ à cette sollicitation, et la simulation de la réponse dynamique de $s$ à ce courant, sous ces conditions opératoires, avec $\varphi = 30$ et avec les paramètres d'évaporation

extraits pour cette µPEMFC (la même qui a été utilisée pour les courbes UBF 50µHz du Chapitre III, et les balayages dynamiques FS qui seront exploités ci-après).

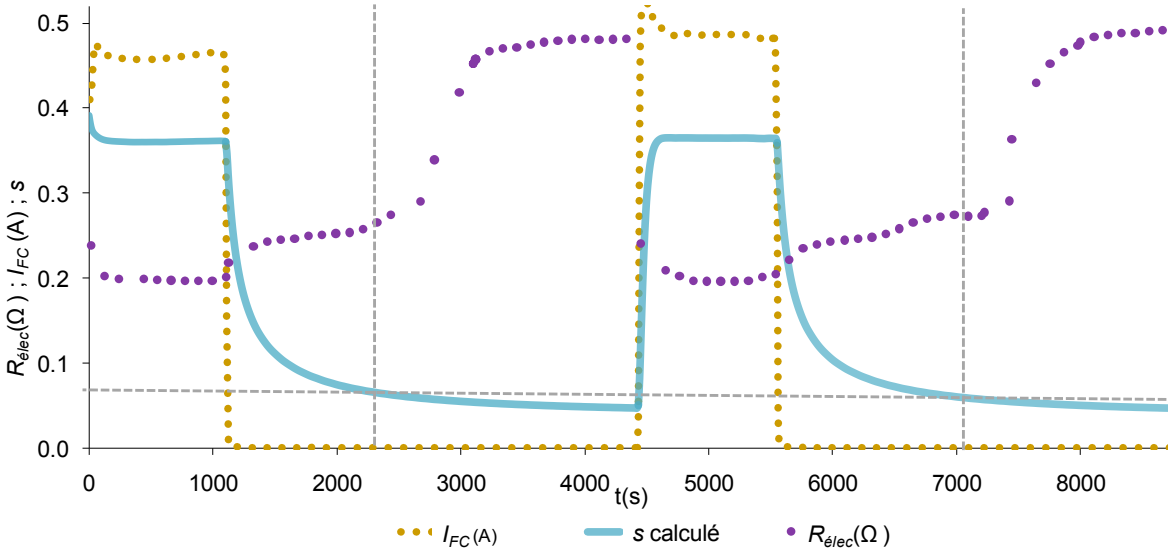



**Figure V-7 : Réponse dynamique calculée de $s$ pour le courant mesuré lors d'un saut de spectres ( CondA [$T_{FC}$=30°C, $T_a$=28°C, $HR_a$=70%], 900mV/300mV)**

Il avait été conjecturé au Chapitre II que le retard de réponse de $R_{élec}$ au courant était le reflet d'un retard de réponse de $s$, mais que le saut en lui-même était lié à l'organisation de l'eau liquide dans le milieu. Le bond serait dû à une cassure généralisée, sous un certain seuil limite de $s$, de la cohésion capillaire de l'eau. Celle-ci se retrouvant morcelée en une myriade de micro gouttelettes, laisserait subitement une grande surface du Nafion en contact avec l'air, précipitant sa résistance protonique vers de hautes valeurs. Or, il est justement intéressant de constater sur la Figure V-7 qu'il y a une corrélation entre le retard de réponse de $s$ et celui de $R_{élec}$, mais aussi qu'il existe un seuil tel que si $s$ lui devient inférieur, le saut de $R_{élec}$ se produit.
Nous pouvons donc sentir ici le fort potentiel de la modélisation de la dynamique de variation du contenu en eau proposée ici. Couplée à un modèle liant $s$ et $R_{élec}$, et prenant en compte l'organisation de l'eau liquide, elle pourrait permettre d'expliquer les sauts de spectres.

Le second point sur lequel l'Eq.(V-12) permet de revenir est la construction d'une dynamique artificielle de $s$, réalisée à la fin du Chapitre III. Nous nous étions alors basés sur l'intuition, inspirée par le comportement de $R_{élec}$ et selon laquelle, sur la branche des courants décroissants (BCD), donc dans le sens de l'assèchement, $s$ diminuait plus lentement qu'il n'augmentait sur la BCC, donc lorsqu'il se déplaçait dans le sens de l'hydratation. Cela nous avait permis de dire que la BCD était sans doute globalement plus hydratée que la BCC, et par conséquent de construire un $s_{BCD} \geq s_{BCC}$, qui, répercuté sur $\eta_{diff}^{H^+}$, permettait d'expliquer l'hystérésis des courbes UBF 50µHz.

Finalement, l'Eq.(V-12) semble être un outil très prometteur pour l'analyse de beaucoup de phénomènes complexes, mis en relief par la µPEMFC et sa propension à l'assèchement. Nous allons maintenant le confronter à l'expérience, afin d'éprouver son efficacité.

### V.2.1.3. Eléments sur les hypothèses formulées en PS

Le modèle utilisé au Chapitre IV supposait que les petites variations de $s$, alors notées $\Delta s_k(t)$, étaient négligeables sur la gamme de fréquences d'un spectre d'impédance, et donc qu'aucune impédance $Z_s^k$ n'avait à être associée à la variation du contenu en eau (Cf. Annexe B). Pour véritablement statuer sur ce point, il faudrait bien entendu procéder à la résolution petit signal de l'équation de diffusion à l'origine du calcul de $J_{H_2O}^{Ev}$, et donc de $s$. Nous pouvons tout de même apporter quelques éléments ici, en simulant la réponse de l'Eq.(V-12) à une oscillation de courant faible amplitude (10% de la valeur DC du courant). Nous nous étudierons pour cela trois points de fonctionnement de la courbe UBF 50µHz (6mA ; 100mA ; 200mA) réalisée aux Cond1 ($\langle T_{FC}^{hyp} \rangle = 35°C$ ; $T_a = 27.8°C$ ; $HR_a = 63\%$ ), et trois points de la courbe de N. Karst (12mA ; 274mA ; 412mA), réalisée à ($\langle T_{FC}^{hyp} \rangle = T_a = 30°C$ ; $HR_a = 70\%$ ). Dans les deux cas, ces points correspondent à une valeur de courant basse, moyenne, et maximale. Les spectres de N. Karst avaient pour fréquence minimale 100mHz, et les nôtres, 500mHz. Nous étudierons donc, dans les cond1, la réponse de $s$ à trois signaux de courants, à 500mHz et à 1Hz. Pour les conditions de N. Karst, nous répéterons l'opération, pour trois autres courants, et pour 100mHz et 1Hz.

***Notons que les oscillations obtenues sur s seront dans ce cas surévaluées, puisqu'à ces fréquences, le courant faradique devrait déjà être filtré au minimum par le condensateur de double couche.***

Pour que les grandeurs soient comparables, elles seront soustraites de leurs valeurs moyennes, et seront exprimées en pourcentage de celle-ci. Ainsi, quelle que soit sa valeur moyenne, l'oscillation en courant, d'une amplitude de 10% de la valeur DC, sera de la forme exposée par la Figure V-8. Notons de plus que nous avons toujours $\varphi = 30$.

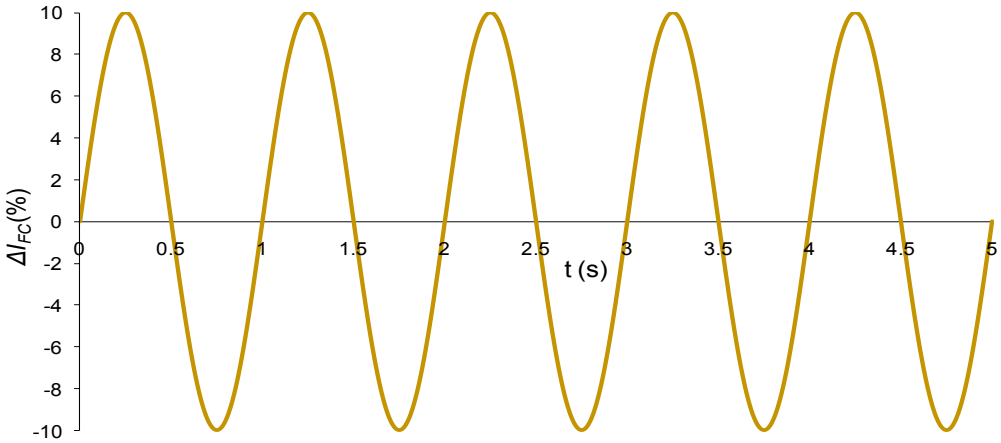



**Figure V-8 : Consigne de courant petit signal à 1Hz, exprimée en pourcentage de la valeur moyenne**

Nos simulations donnent les résultats exposés par la Figure V-9 et la Figure V-10.

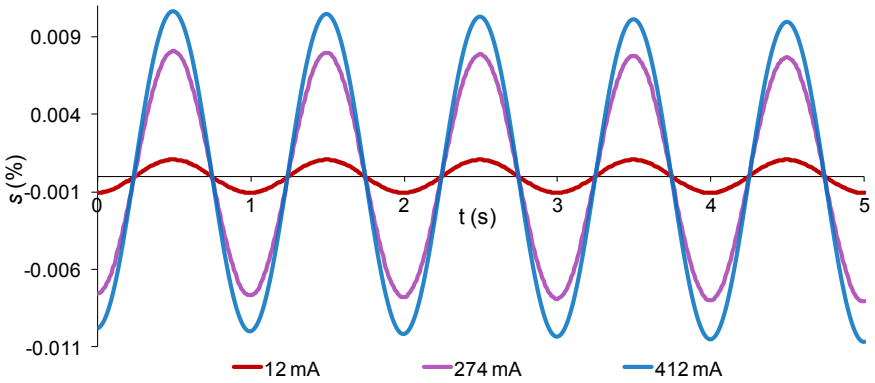



**Figure V-9 : Réponse calculée de $s$ à des courants PS à 500mHz aux Cond1 ($\langle T_{FC}^{hyp} \rangle = 35°C$ ; $T_a = 27.8°C$ ; $HR_a = 63\%$ )**

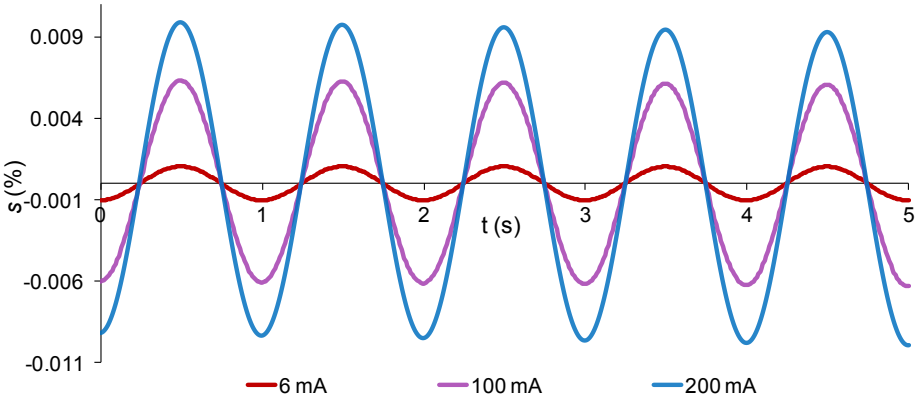



**Figure V-10 : Réponse calculée de $s$ à des courant PS à 1Hz aux Cond1 ($\langle T_{FC}^{hyp} \rangle = 35°C$ ; $T_a = 27.8°C$ ; $HR_a = 63\%$ )**

La première remarque à formuler, quant à ces premiers résultats, est que le transitoire de $s$ s'éteint tout de suite, laissant place à un régime stabilisé. A part cela, nous pouvons d'ores et déjà constater que les variations relatives de $s$ sont très faibles, dans le pire des cas (courant maximal et fréquence minimale), inférieures à 0.01%. Nous pouvons de plus constater qu'elles sont légèrement moins importantes à 1Hz qu'à 500mHz. Cela pointe vers le fait que pour les spectres réalisés aux Cond1, dont la fréquence minimale était de 500mHz, $\Delta s_k(t)$, est négligeable, et donc que l'absence de $Z_s^k$ du modèle n'a pas d'impact. La tendance se confirme pour les conditions ($\langle T_{FC}^{hyp} \rangle = T_a = 30°C$ ; $HR_a = 70\%$ ) de N. Karst (Figure V-11 et Figure V-12).

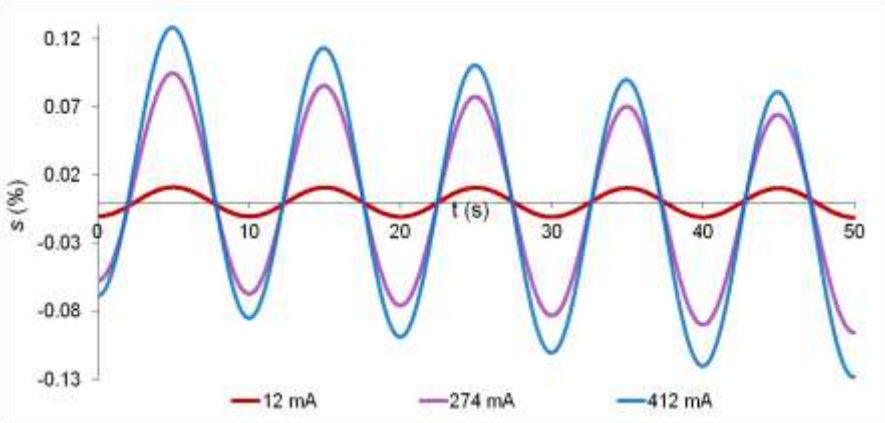



**Figure V-11 : Réponse calculée de $s$ à des courant PS à 100mHz**
**($\langle T_{FC}^{th} \rangle = T_a = 30°C$ ; $HR_a = 70\%$ )**

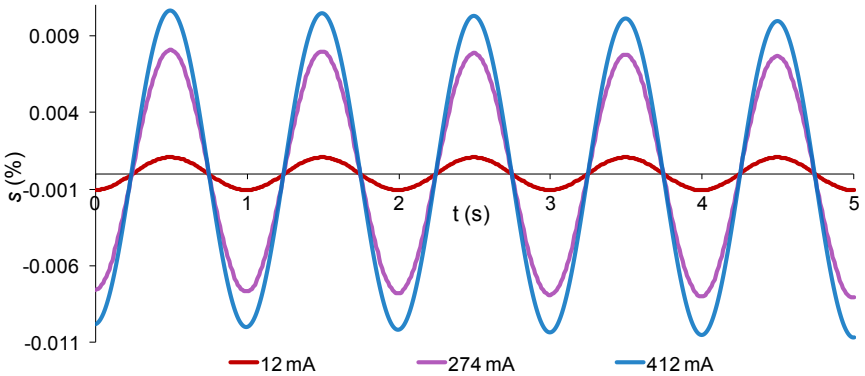



**Figure V-12 : Réponse calculée de $s$ à des courant PS à 1Hz**
**($\langle T_{FC}^{th} \rangle = T_a = 30°C$ ; $HR_a = 70\%$ )**

On remarque ici sur la Figure V-11 qu'à 100mHz, la variation relative de $s$, bien que toujours très faible (0.12% au pire des cas), a augmenté notablement. C'est le signe que l'on s'approche de la gamme de fréquence à laquelle la dynamique de variation du contenu en eau commence à être excitée. Une autre chose est à noter sur cette Figure V-11: il s'agit de la dérive très nette de $s$. Celle-ci est d'autant plus forte que le courant est grand, et est visible sur 5 périodes du signal. Or, ce nombre de périodes mesurées correspond au nombre minimum de périodes classiquement utilisées pour le calcul d'intégration fait par les analyseurs de fonction de transferts dans le but de tracer les spectres d'impédance. La dérive de $s$ pourrait donc contribuer à expliquer la dispersion des spectres de N. Karst aux forts courants et aux basses fréquences (même si elle ne peut la justifier entièrement, puisqu'elle semble déjà beaucoup plus faible à 1Hz, pour le modèle *tel qu'il est paramétré*).

***En résumé, ces éléments semblent appuyer l'hypothèse faite pour le modèle utilisé au Chapitre IV, selon laquelle les petites variations de $s$, $\Delta s_k(t)$, sont négligeables pour toutes les valeurs de courant et pour toutes les fréquences employées pour le tracé des spectres.***

Pour aller un peu plus loin, il faudrait procéder à des simulation à toutes les conditions opératoires dont nous disposons et, pour statuer "définitivement" sur la véracité de notre hypothèse, résoudre en petit signal l'équation de diffusion à l'origine du calcul de $J_{H_2O}^{Ev}$, et donc de $s$.

### V.2.2. Intégration de la dynamique de $s$ dans le modèle global

Nous savons que, dans le cadre du modèle circuit de la Figure V-4, ce sera le courant faradique qui nous permettra de calculer $s$. Nous prélèverons donc $I_f$, calculerons $s$, et injecterons celui-ci dans les $I_{lim}^{O_2}(s)$ et les $I_{lim}^{H^+}(s)$ intervenant dans les lois de pilotage de $I_{diff}^{O_2}$ et de $I_{diff}^{H^+}$ données par le Tableau V-1. Les dépendances $I_{lim}^{X}(s)$ seront celles données par le Chapitre III, et rappelées ci-dessous :

$$I_{lim}^{O_2}(s) = \frac{\varepsilon^a (1-s)^{b_{O_2}}.4\mathcal{F}D_{O_2}.\langle S_K\rangle.C_{O_2}^{Eq}}{Z_{d\|c}^{eff}.\varepsilon^a(1-s)^{b_{O_2}}D_{O_2}.\langle S_K\rangle + \langle\delta_K\rangle} \quad \textbf{(V-15)}$$

$$I_{lim}^{H^+}(s) = \left(\frac{s}{1-s}\right)^{b_{H^+}} \frac{\varepsilon^a \mathcal{F} D_{H^+}\langle S_K^{H^+}\rangle.C_{H^+}^{Eq}}{\langle\delta_K^{H^+}\rangle} \quad \textbf{(V-16)}$$

D'un point de vue circuit, $s$ est en quelque sorte une boîte noire intermédiaire redéfinissant pas à pas les lois de pilotage des sources de courant (Figure V-13).

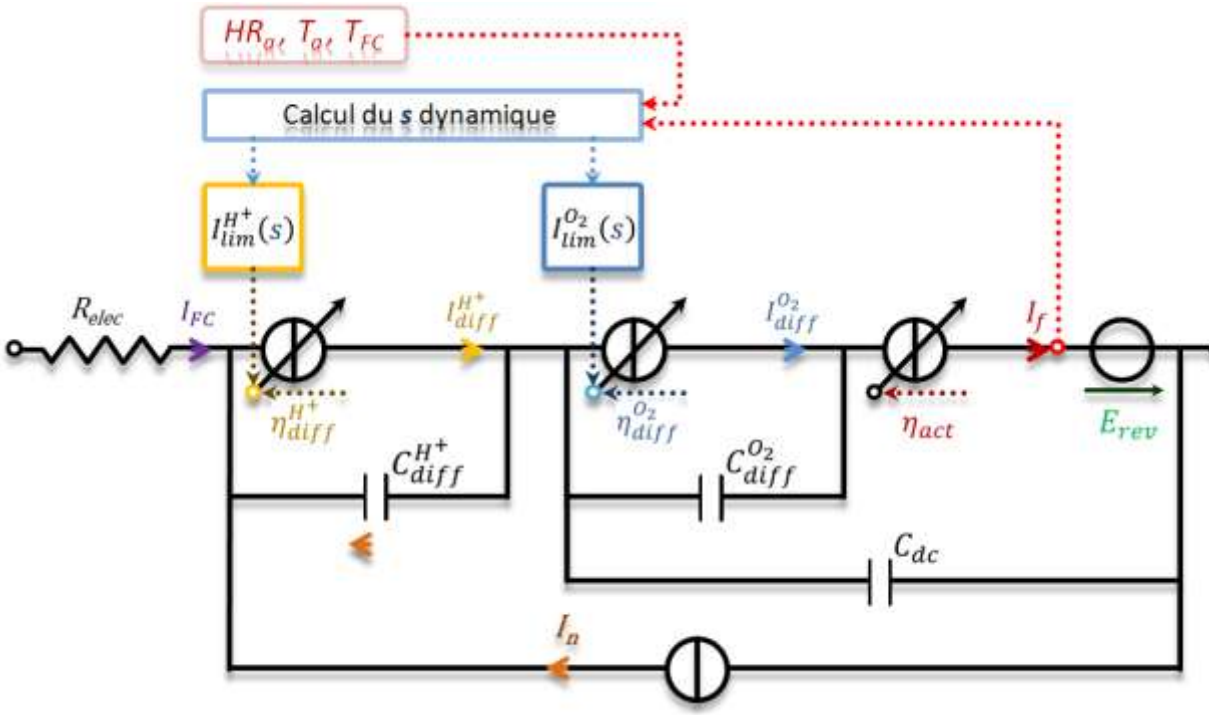



**Figure V-13 : Modèle circuit fort signal de la µPEMFC avec prise en compte de la dynamique de variation du contenu en eau**

A cela il faut ajouter le fait que chaque $s(t)$ calculé est réinjecté dans la boîte de calcul à l'itération suivante en tant que nouvelle condition initiale, permettant de calculer $s(t+1)$ à partir de $I_f\ (t+1)$.

## V.3. SIMULATION FORT SIGNAL

## V.3.1. Considérations sur les paramètres

Nous avons maintenant tous les éléments en main pour simuler le comportement dynamique fort signal de la µPEMFC. Une partie des paramètres à extraire sont les mêmes qu'au régime QS du Chapitre III, une autre provient du modèle petit signal du Chapitre IV. Nous les rappelons dans le Tableau V-2.
Beaucoup de ces paramètres ont déjà été extraits et manipulés tels quels en QS et en PS. Du point de vue de notre modèle, nous sommes ici à la croisée de ces deux régimes : nous souhaitons d'une part, grâce à notre dynamique hydrique, expliquer l'inflexion et l'hystérésis des courbes V(I) UBF, et donc tendre vers les résultats du quasistatique, mais aussi expliquer son évolution avec l'abaissement de la fréquence, ce qui nécessite le concours des éléments dynamiques employés en petit signal (concrètement, des condensateurs).

Or, notre but premier est d'éprouver la cohérence de notre modèle dans sa globalité, quel que soit le régime exploité. Nous allons donc nous servir pleinement des paramètres déjà extraits au régime QS, et au régime PS.
***Le seul paramètre nouveau restant à travailler sera donc φ.***
Si nos conclusions, quant aux carences du modèle, s'avèrent être justes, les problèmes détectés jusqu'ici devraient se répercuter dans ces extractions. Notamment, si nous paramétrons la diffusion de l'$O_2$ à partir des résultats du QS, lesquels avaient paru robustes, alors les paramètres sur lesquels nous risquons de devoir jouer ont des chances d'être $I_0^0$, et ceux qui décrivent la diffusion protonique, ces derniers s'étant révélés sensibles, et en réalité, biaisés en QS, ce dernier point ayant été confirmé par l'analyse petit signal.

| *Elément modélisé* | *Paramètres* | *Nom* | *unités* |
|---|---|---|---|
| Diffusion/convection dans l'atmosphère au voisinage de la cathode | $Z_{d\|c}^{eff}$ | Résistance de diffusion/convection atmosphérique effective | $s.m^{-3}$ |
| Crossover, réactions parasites | $I_n$ | Courant interne | A |
| Evaporation dans le milieu poreux | $D_{H_2O}^0$ | Diffusivité de la vapeur d'eau dans l'air à 298K | $m^2.s^{-1}$ |
| | $b_{H_2O}$ | Coefficient de sensibilité de la vapeur d'eau à la présence d'eau liquide | ∅ |
| | $\varphi$ | Coefficient de correction du volume disponible à l'accumulation d'eau liquide | ∅ |
| Activation | $I_0^0$ | Courant d'échange équivalent à 298K | A |
| | $\alpha$ | Coefficient de transfe t équivalent | ∅ |
| | $C_{dc}$ | Condensateur de double couche | F |
| Diffusion de l'$O_2$ | $D_{O_2}^0$ | Diffusivité de l'$O_2$ dans l'air à 298K | $m^2.s^{-1}$ |
| | $b_{O_2}$ | Coefficient de sensibilité de l'$O_2$ à la présence d'eau liquide | ∅ |
| | $\beta_{O_2}$ | Coefficient de transfert corrigé pour l'$O_2$ | ∅ |
| | $C_{diff}^{O_2}$ | Condensateur équivalent de diffusion de l'$O_2$ | F |
| Diffusion des $H^+$ | $D_{H^+}^0$ | Diffusivité des $H^+$ dans l'eau liquide à 298K | $m^2.s^{-1}$ |
| | $b_{H^+}$ | Coefficient de sensibilité des $H^+$ à la présence d'eau liquide | ∅ |
| | $\beta_{H^+}$ | Coefficient de transfert corrigé pour les $H^+$ | ∅ |
| | $C_{diff}^{H^+}$ | Condensateur équivalent de diffusion des $H^+$ | F |

**Tableau V-2 : Paramètres à extraire pour le modèle dynamique fort signal**

En ce qui concerne la résistance électrique $R_{élec}$, la mesure nous en est donnée au fil de la courbe pour les mesures à 100µHz et 50µHz. En revanche, pour des raisons de limitation hardware évoquées au Chapitre II, ce n'est pas le cas pour les mesures à plus haute fréquence (au-delà de 5mHz). Dans ce cas, nous n'avons accès qu'à des $R_{élec}$ mesurés autour du courant moyen (100mA), dans les douze secondes (emploi d'un multisine HF à 5 harmoniques) suivant et précédent chaque séquence de balayage à une fréquence donnée (pour chaque fréquence, trois séquences de balayage se suivaient). Cependant, nous avions eu un aperçu au

Chapitre II, à l'occasion des tests menés pour isoler la µPEMFC du vent produit par l'enceinte climatique, de la réponse de $R_{élec}$ à un échelon de tension (OCV-400mV), rappelé par la Figure V-14.

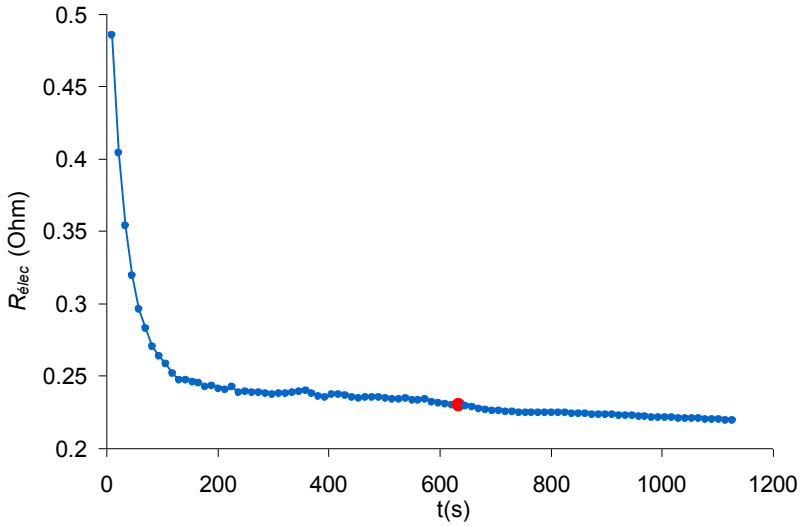



**Figure V-14 : Réponse de $R_{élec}$ à un échelon de tension**

Ce type de réponse, ajoutée à l'expérience acquise par nos manipulations expérimentales, nous permet de supposer que la dynamique de $R_{élec}$ est assez lente, certainement peu éloignée d'ailleurs de celle de $s$. Cela nous conduit naturellement à conjecturer le fait qu'au fil d'un balayage 1Hz, et 10mHz, $R_{élec}$ varie peu, et que sa valeur à 100mA, mesurée très rapidement avant et après la sollicitation FS, est représentative de celle qu'elle avait au cours du balayage. Pour 10 mHz et plus, cette valeur était de 360 mΩ. C'est celle que nous retiendrons dans la suite.

Pour conclure, nous restons ici dans la philosophie qui est la nôtre depuis le départ : le croisement de données. Nous souhaitons contraindre un maximum le modèle, aussi travaillerons-nous sur plusieurs fréquences de fonctionnement *en simultané*. Nous serons donc par la suite dans le cadre d'une extraction *multi fréquences*. Notre but est dans ce cadre de trouver un unique jeu de paramètres du Tableau V-2 pour les quatre fréquences, très réparties sur la gamme explorée par la cartographie, données par la Figure V-1, à savoir 1Hz, 10mHz, 100µHz, et 50µHz. L'idéal aurait été de pouvoir aussi travailler en multi conditions, mais cela n'a pas été possible dans le temps imparti. Nous travaillerons donc sur les Cond1 ($\langle T_{FC}^{hyp} \rangle = 35°C$ ; $T_a = 27.8°C$ ; $HR_a = 63\%$ ).

## V.3.2. Résultats

Le Tableau V-3 donne les paramètres extraits manuellement. Il compare ces paramètres avec leurs valeurs obtenues lors des extractions QS menées au Chapitre III sur la courbe UBF 50µHz réalisée aux Cond1, et/ou des extractions MSP petit signal réalisées dans ce Chapitre sur les spectres de cette même courbe.

| ***Elément modélisé*** | ***Paramètres*** | ***Valeurs*** | | ***Unités*** |
|---|---|---|---|---|
| | | ***Dynamique FS*** | ***Issus de PS ou QS*** | |
| Diffusion/convection dans l'atmosphère au voisinage de la cathode | $Z_{d\|c}^{eff}$ | $1{,}4.10^{5}$ | | $s.m^{-3}$ |
| Crossover, réactions parasites | $I_n$ | $2.10^{-4}$ | | A |
| Evaporation dans le milieu poreux | $D_{H_2O}^{0}$ | $4.10^{-5}$ | | $m^2.s^{-1}$ |
| | $b_{H_2O}$ | 2.70 | | ∅ |
| | $\varphi$ | 30 | | ∅ |
| Activation | $I_0^0$ | **$7.10^{-5}$** | **$6.10^{-5}$** | A |
| | $\alpha$ | 0.25 | | ∅ |
| | $C_{dc}$ | $2{,}5.10^{-2}$ | | F |
| Diffusion de l'$O_2$ | $D_{O_2}^{0}$ | $9.10^{-6}$ | | $m^2.s^{-1}$ |
| | $b_{O_2}$ | 5 | | ∅ |
| | $\beta_{O_2}$ | 0.09 | | ∅ |
| | $C_{diff}^{O_2}$ | 0.005 | | F |
| Diffusion des $H^+$ | $D_{H^+}^{0}$ | **$5{,}5.10^{-5}$** | **$1{,}64.10^{-5}$** | $m^2.s^{-1}$ |
| | $b_{H^+}$ | 2.13 | | ∅ |
| | $\beta_{H^+}$ | **0.07** | **0.2** | ∅ |
| | $C_{diff}^{H^+}$ | 0.013 | | F |

**Tableau V-3 : Paramètres extraits pour le modèle FS, comparaison avec les paramètres équivalents extraits en QS et/ou en PS**

Nous pouvons constater que les paramètres ayant bougé de manière significative sont ceux qui concernent la diffusion protonique, et plus précisément $\beta_{H^+}$ et $D_{H^+}^{0}$. Comme prévu, cette perte, qui sera décisive dans l'obtention de nos résultats, semble manquer de robustesse. Néanmoins, l'ajustement de ses paramètres dans ce sens semblait indispensable pour une cohérence du modèle à toutes les fréquences. Le paramètre $I_0^0$ n'a, quant à lui, que très peu varié, et donc cette variation n'est pas significative. En effet, le jeu de paramètres proposé ici se veut avant tout la preuve d'une certaine robustesse du modèle, hormis sur les points déjà relevés. Il n'est à ce titre pas "optimisé", et est majoritairement défini par des paramètres déjà extraits par ailleurs. Nous verrons de plus qu'un point particulier a rendu l'optimisation du jeu de paramètres difficile en l'état actuel du modèle.
Commençons par étudier en détail les résultats obtenus à 1Hz.

### V.3.2.1. Résultats à 1Hz

La Figure V-15 compare le modèle et la mesure, la Figure V-16 détaille la répartition des pertes.

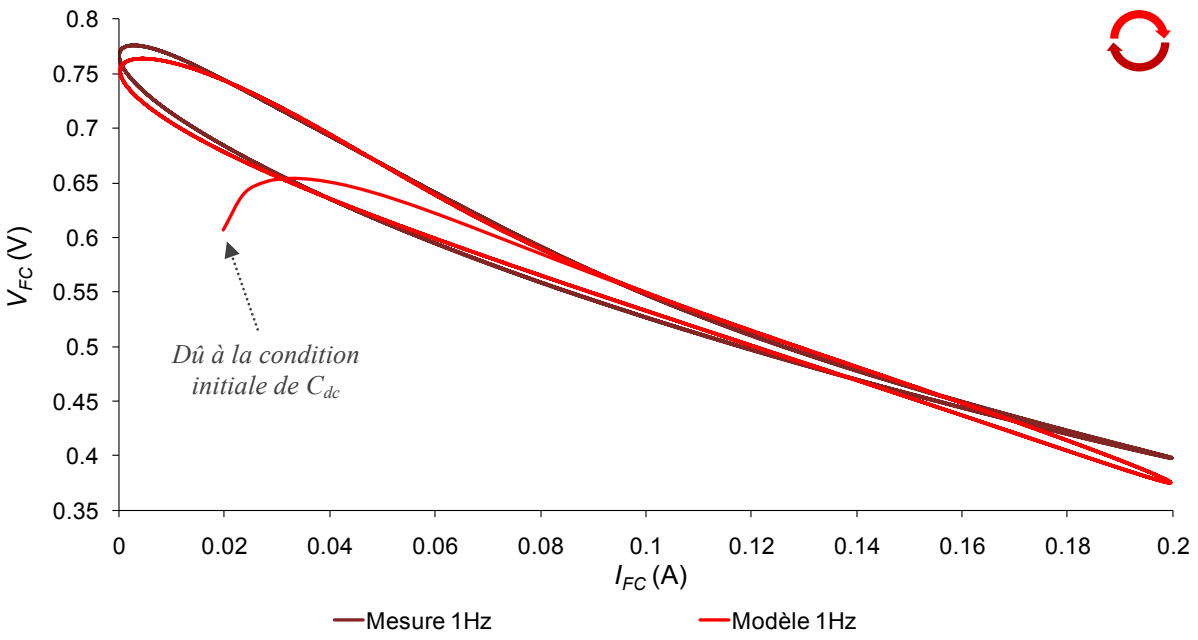



**Figure V-15 : Comparaison modèle/mesure Cond1 ; 1Hz**

La singularité sur la courbe V(I) du modèle est due aux conditions initiales sur le chargement de $C_{dc}$.

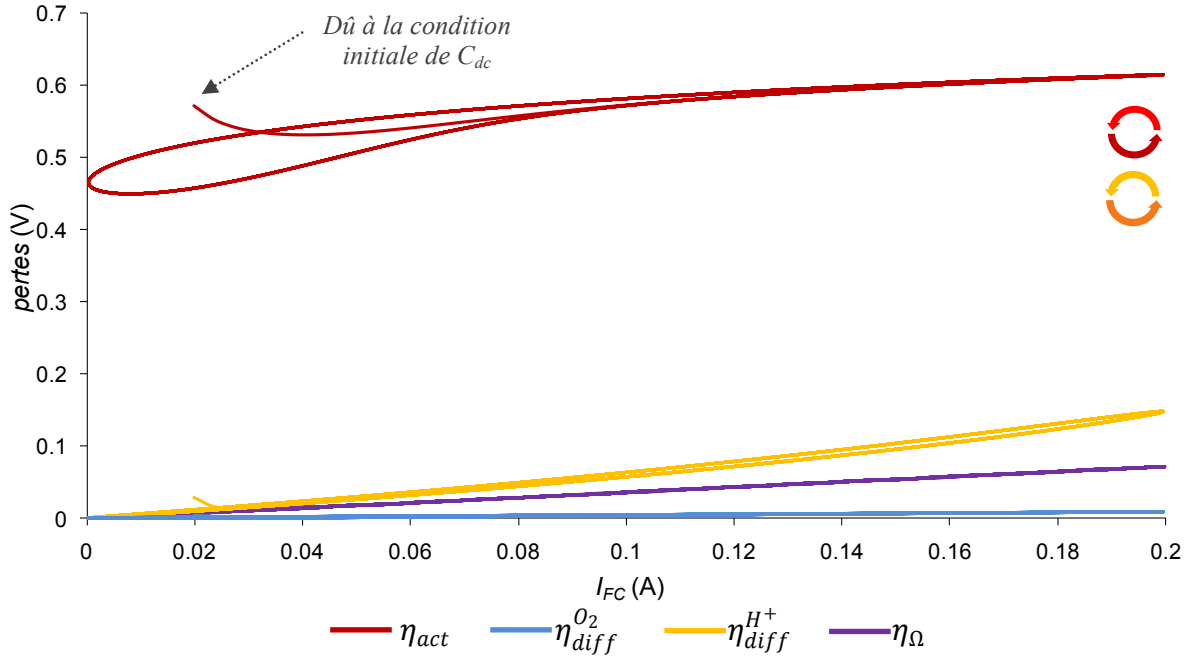



**Figure V-16: Répartition des pertes modélisées Cond1 ; 1Hz**

Sur la Figure V-15 et la Figure V-16, nous pouvons constater que l'hystérésis, alors majoritairement causée par le condensateur de double couche, est globalement respectée, dans la forme *et* dans le sens de rotation (sur la Figure V-16, la trajectoire de $\eta_{act}$ tourne dans le sens *inverse* des aiguilles d'une montre. Une fois $\eta_{act}$ *soustraite* à $E_{rev}$, cela résulte en une courbe V(I) tournant *dans le sens des aiguilles d'une montre*). Cela signifie que la valeur de $C_{dc}$ extraite lors des extractions PS pour ces conditions opératoires était bonne : il y a sur ce

point cohérence entre les deux modèles. Nous remarquons cependant que la courbure du modèle aux forts courants n'est pas restituée : alors que la mesure y fait état d'une légère concavité, le modèle résulte en une courbe rectiligne. C'est l'élément qui a rendu l'optimisation de notre extraction difficile. En effet, en l'état actuel, *aucun* élément du modèle ne peut rendre compte de cette concavité, quel que soit son paramétrage. Dans les discussions qui suivront, nous tâcherons d'apporter des pistes de réflexion à ce sujet.
Hormis $\eta_{act}$, un autre point fondamental est le fait que la pente globale de la mesure est imposée en grande partie par $R_{élec}$ et par $\eta_{diff}^{H^+}$ (donc par $\beta_{H^+}$ et $D_{H^+}^0$), les pertes par diffusion de l'$O_2$ étant toujours négligeables. C'est ce qui a justifié, dans notre extraction, une drastique réduction de $\beta_{H^+}$, celle-ci ayant été d'autant plus forte que nous avons par ailleurs du, comme nous le verrons, augmenter $D_{H^+}^0$ pour les UBF.

La Figure V-17 montre le $s$ calculé pour cette mesure.

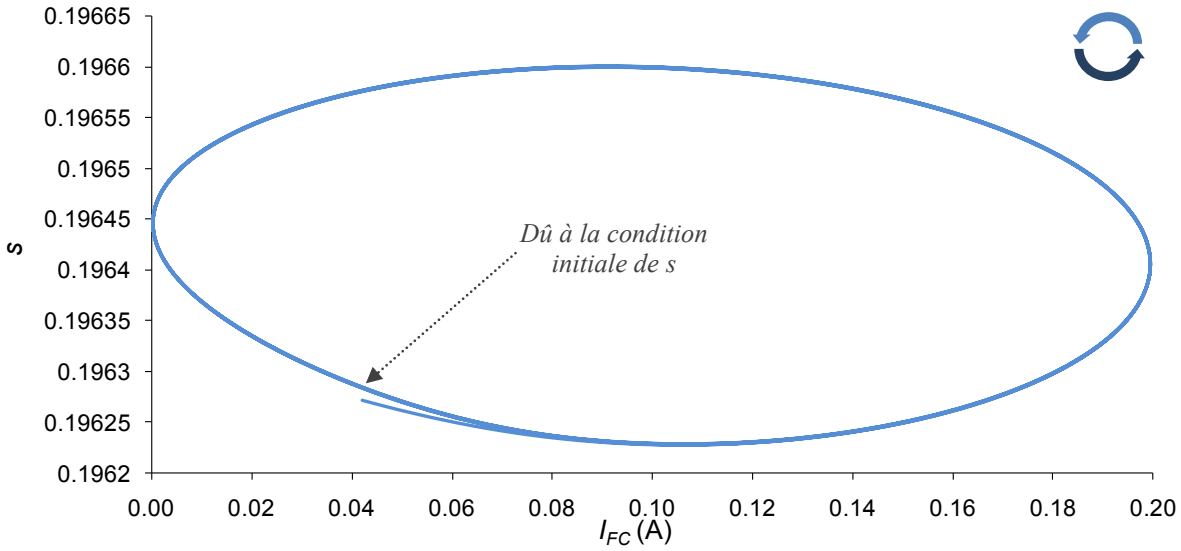



**Figure V-17 : $s$ calculé aux Cond1 ; 1Hz**

Comme prévu, celui-ci varie très peu en amplitude. Nous pouvons, à son sujet, noter qu'il tourne dans le sens inverse des aguilles d'une montre : il y a plus d'eau dans le sens des courants décroissants que dans le sens des courants croissants. Cela nous permet de regarder de plus près la légère hystérésis du $\eta_{diff}^{H^+}$ de la Figure V-16. Celui-ci tourne dans le même sens, ce qui signifie qu'il y a plus de pertes par diffusion protoniques dans le sens des courants décroissants que dans le sens des courants croissants. Si l'hystérésis de $\eta_{diff}^{H^+}$ était *ici* attribuée à celle de $s$, sa trajectoire tournerait dans le sens inverse, la diffusion des protons étant d'autant plus aisée que $s$ est grand. Cela signifie que cette hystérésis est en réalité due à l'influence de $C_{diff}^{H^+}$, et que la dynamique propre de la diffusion des protons s'exprime à 1Hz en fort signal.

### V.3.2.2. Résultats à 10mHz

La Figure V-18 expose la comparaison modèle mesure à cette fréquence, la Figure V-19 donne la répartition des pertes, et la Figure V-21, le $s$ calculé.

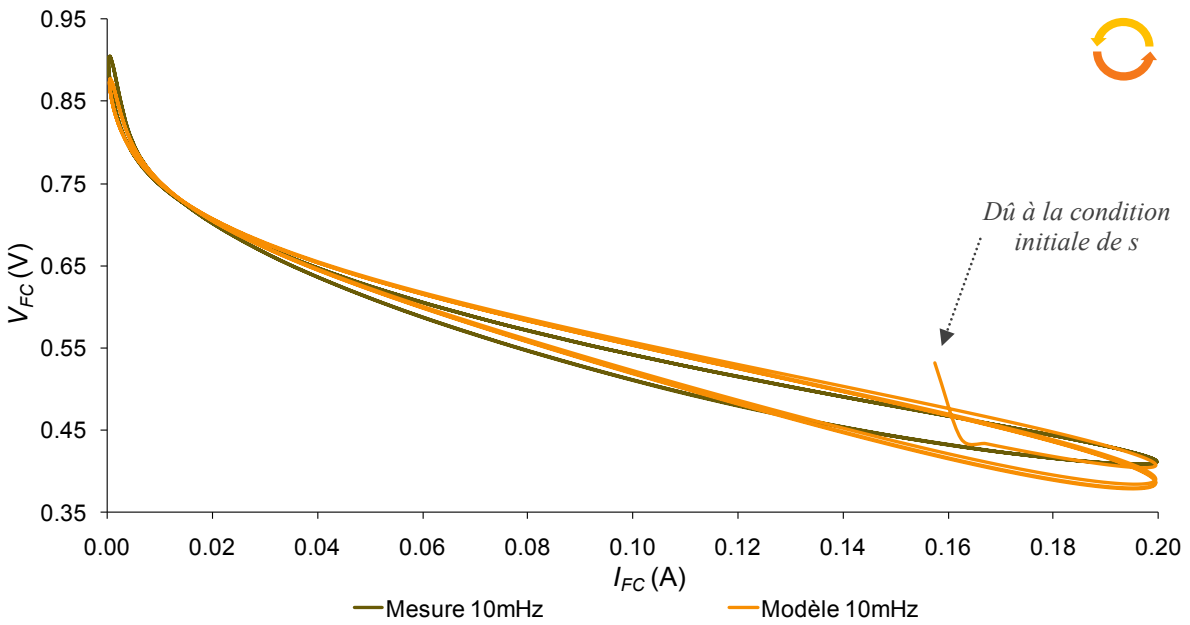



**Figure V-18 : Comparaison modèle/mesure Cond1 ; 10mHz**

Sur la Figure V-18, nous pouvons remarquer une assez bonne correspondance modèle/mesure, pour des paramètres non optimisés. On notera que le modèle ne peut toujours pas restituer la légère concavité, toujours présente ici aux forts courants. L'hystérésis aux forts courants est de plus un peu trop large, ce qui pourrait être ajusté par le paramètre $\varphi$. Elle a changé de sens de rotation par rapport au 1Hz, ce qui est respecté par le modèle. Ici, la singularité sur le modèle est du à l'initialisation de $s$, comme le montre la Figure V-21, et est répercutée sur $\eta_{diff}^{H^+}$, comme on le voit sur la Figure V-19.

Nous pouvons par ailleurs constater que $s$ varie beaucoup plus en amplitude qu'il ne le faisait à 1Hz, signe que sa dynamique est excitée à 10mHz. Cela se reflète sur la forte hystérésis de $\eta_{diff}^{H^+}$, dont le sens de rotation a changé : cette fois-ci, il y a plus de pertes à courants croissants qu'à courants décroissants. Cela signifie qu'elle est maintenant due à $s$, et que $C_{diff}^{H^+}$ n'a plus d'influence.

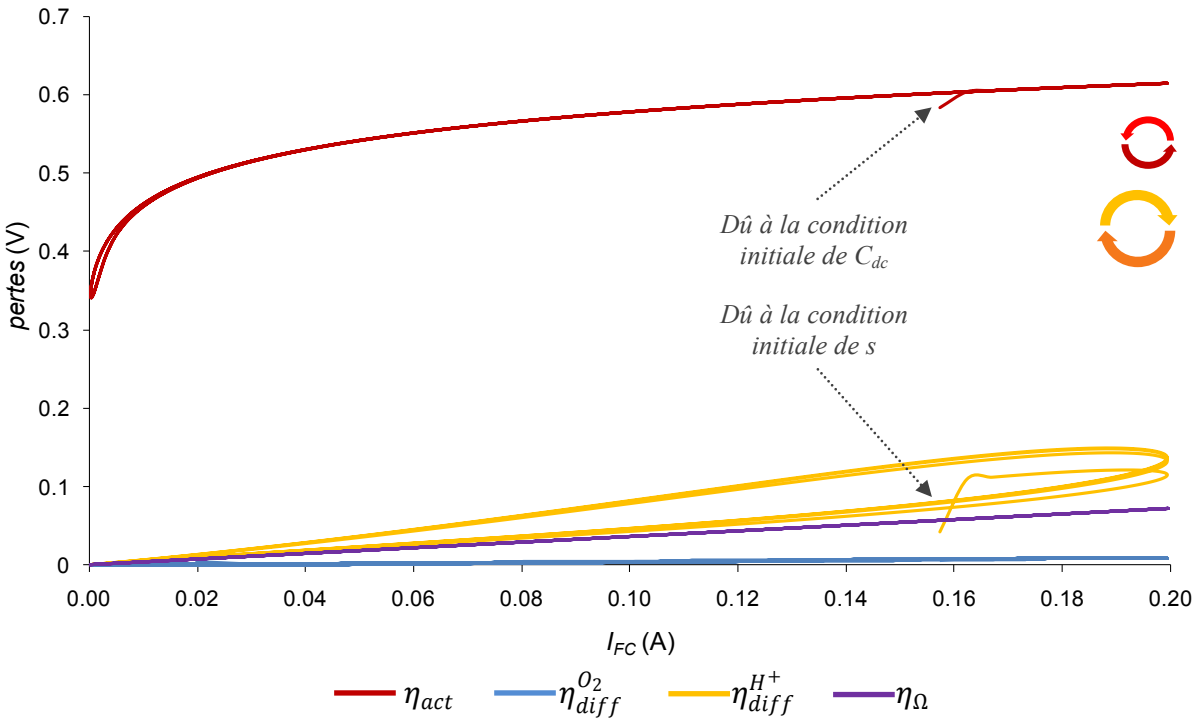



**Figure V-19 : Répartition des pertes modélisées Cond1 ; 10mHz**

Un point très intéressant de cette extraction est qu'elle nous permet de montrer que le modèle peut modéliser et expliquer le croisement *stabilisé* de la mesure à 10mHz. La Figure V-20 montre un zoom aux bas courants de la comparaison modèle/mesure.

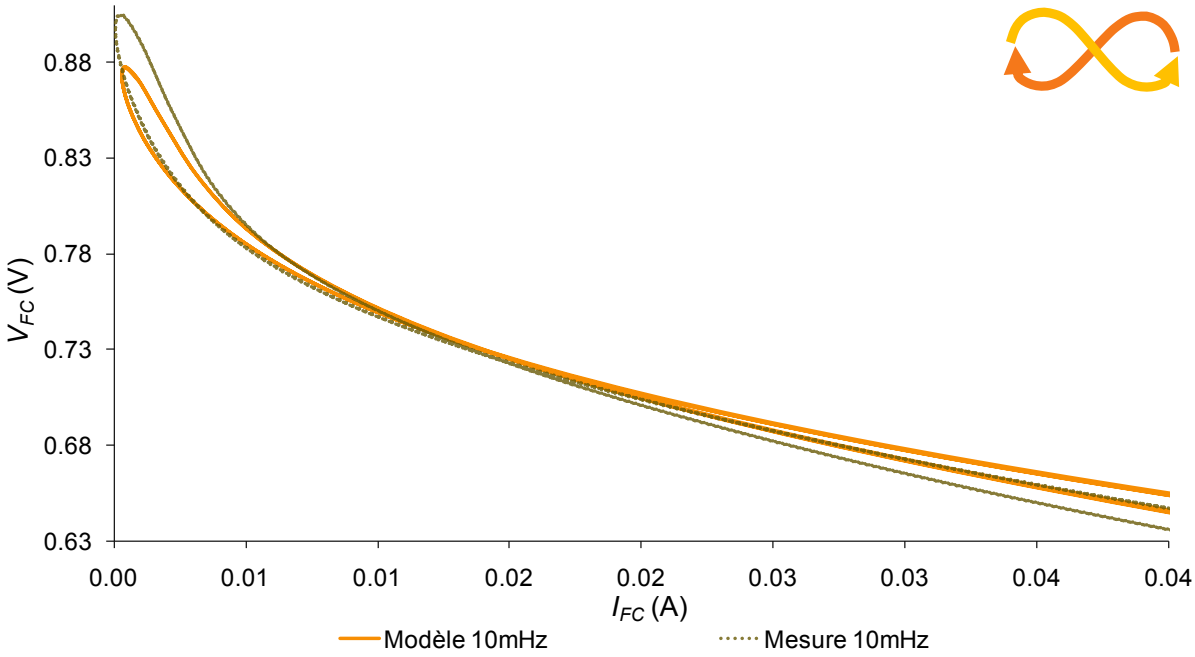



**Figure V-20 : Zoom sur le croisement *stabilisé* à 10mHz, Cond1**

***Ici, le croisement est stabilisé, et est concrètement expliqué par les pertes par diffusion des protons, en tant que porteuses de la dynamique de variation du contenu en eau, et non par celles de l'$O_2$, comme l'avaient supposé [Phl09] et [Tur08]. Plus précisément, le croisement est créé par l'inversion du sens de rotation, qui est imposé par $\eta_{act}$ aux bas courants, et par***

$\eta_{diff}^{H^+}$ ***aux forts courants*** (Figure V-19).

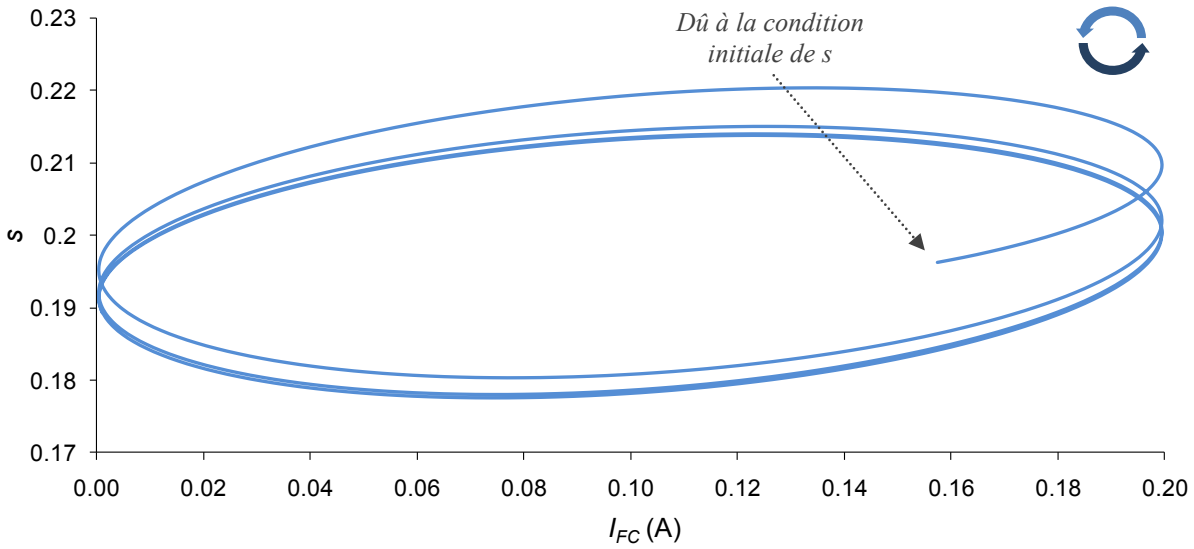



**Figure V-21 : *s* calculé Cond1 ; 10mHz**

Le temps que met *s* à se stabiliser est dû aux conditions initiales, fixées par la valeur qu'il devrait avoir à 100mA, ce qui, dans le cas d'une dynamique excitée, ne pouvait être bon (A 1Hz, le problème ne se présentait pas).

### V.3.2.3. Résultats à 100µHz

La Figure V-22 expose la comparaison modèle/mesure à cette fréquence, la Figure V-23 donne la répartition des pertes, et la Figure V-24, le *s* calculé.

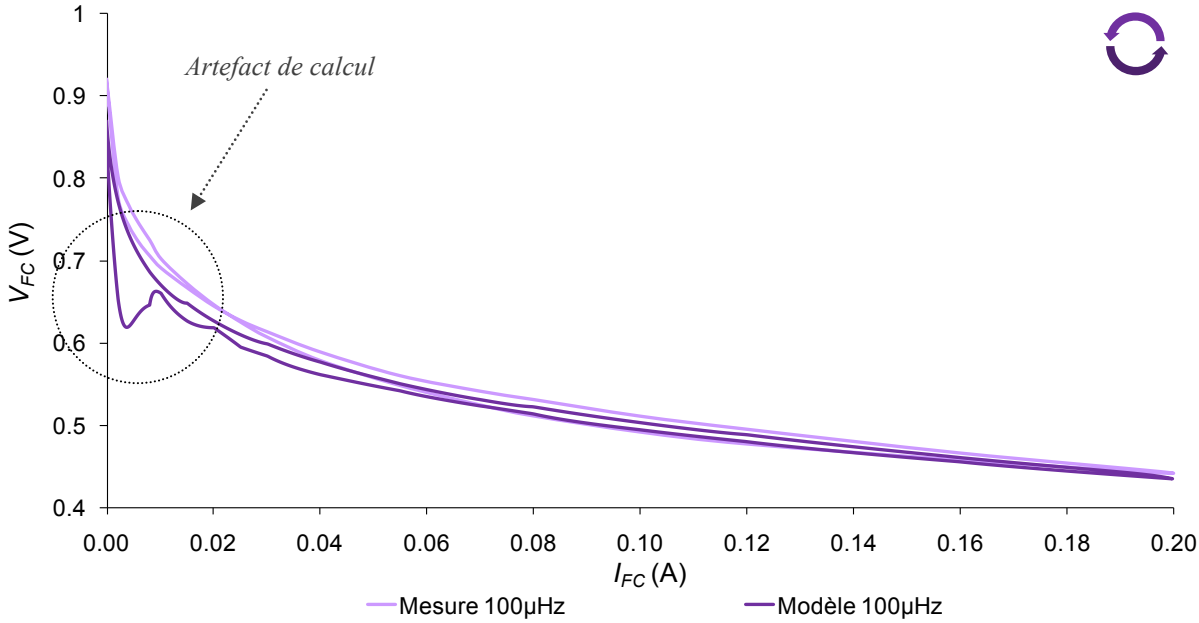



**Figure V-22 : Comparaison modèle/mesure Cond1 ; 100µHz**

Nous pouvons remarquer le décrochage de la courbe modélisée aux bas courants, dans le sens des courants croissants. Celui-ci est un artefact de calcul, dû au fait que l'argument du

logarithme définissant les pertes par diffusion des protons a été momentanément négatif (Tableau V-1). Cela pourrait être évité en gonflant encore plus $D_{H^+}^0$, de manière à augmenter $I_{lim}^{H^+}$. Il faudrait alors compenser en diminuant encore $\beta_{H^+}$. Dans tous les cas, ce décrochage confirme la (trop?) grande sensibilisé de la dépendance $I_{lim}^{H^+}(s)$ : il semble qu'il puisse être l'écho des petits chaos de $s$ dans les bas courants, comme le montre la Figure V-24. Ceux-ci sont dus au "faible" nombre de points définissants le vecteur $I_f$ mesuré, servant au calcul. Cela pourrait être le signe du fait qu'il faille reconsidérer la fonction $I_{lim}^{H^+}(s)$, et la tester à la lumière des analyses dynamiques.

Dans tous les cas, l'hystérésis de $s$ se répercute encore une fois sur $\eta_{diff}^{H^+}$, et ce dans le bon sens de rotation : la µPEMFC est plus hydratée sur la BCD que sur la BCC. L'amplitude de l'hystérésis de la courbe V(I) modélisée paraît de plus proche de celle de la mesure. Nous nous situons exactement dans le cadre qui nous avait permis, à la fin du Chapitre III, d'expliquer le comportement hystérétique de la courbe UBF 50µHz, sauf qu'ici, la dynamique de $s$ n'est plus artificielle, mais générée naturellement par le modèle physique. En revanche, comme nous aurions pu le supposer, celui-ci ne peut expliquer le croisement aux bas courants. Il paraît très peu probable que celui-ci doive provenir d'un croisement de $s$. Nous apporterons des éléments de réflexions à ce propos par la suite.

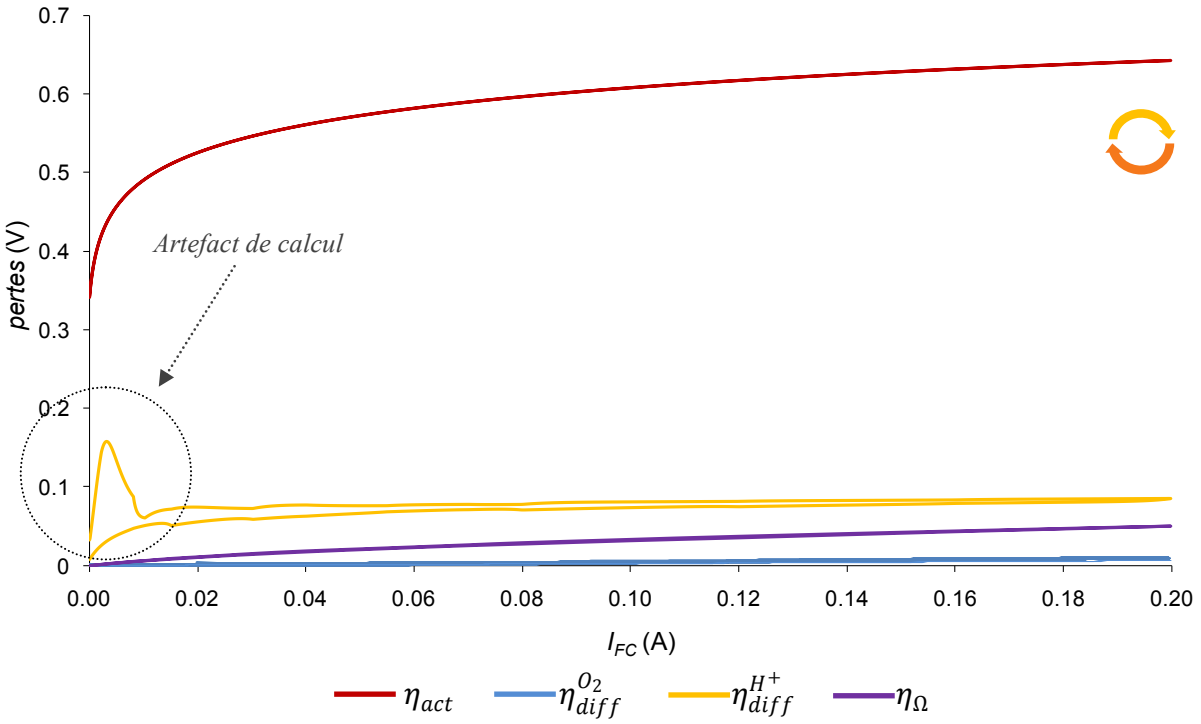



**Figure V-23 : Répartition des pertes modélisées Cond1 ; 100µHz**

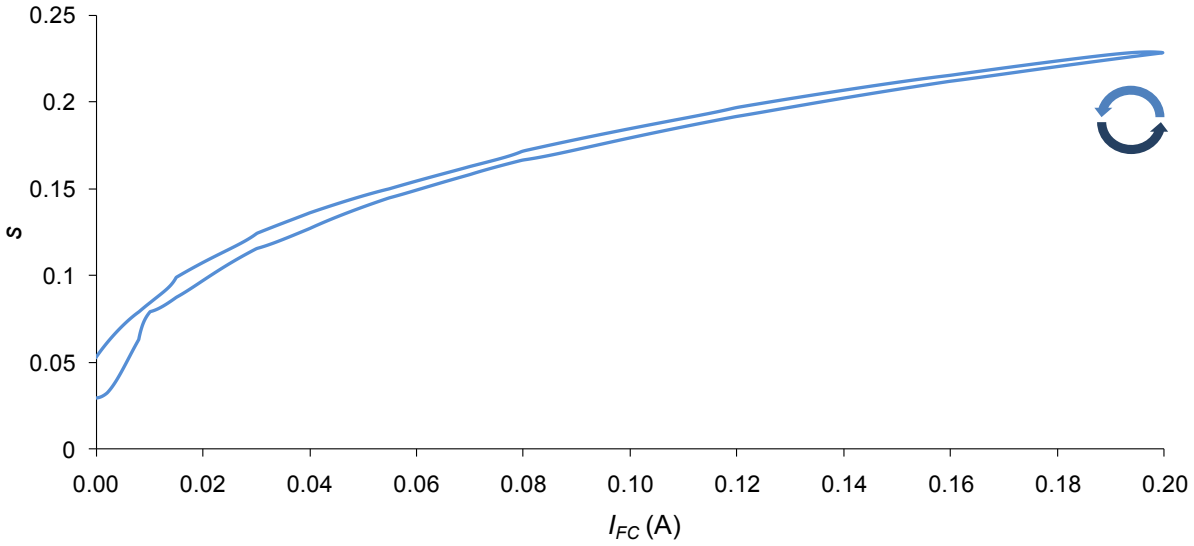



**Figure V-24 : *s* calculé Cond1 ; 100µHz**

Nous pouvons constater qu'à 100µHz, *s* n'est plus filtré, et varie sur une plage de valeurs proches de ce que prévoyait le régime QS dans les Cond1, en n'affichant plus qu'une très légère hystérésis.

### V.3.2.4. Résultats à 50µHz

La Figure V-25 expose la comparaison modèle/mesure à cette fréquence, la Figure V-27 donne la répartition des pertes, et la Figure V-28, le *s* calculé.

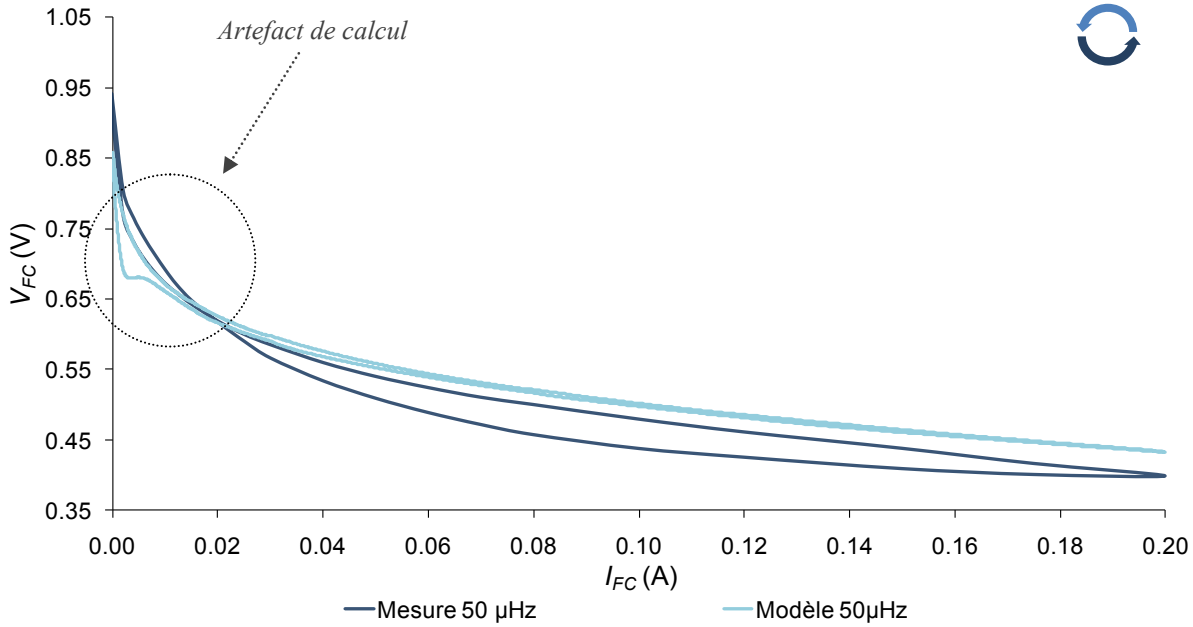



**Figure V-25 : Comparaison modèle/mesure Cond1 ; 50µHz**

C'est ici que les carences du modèle sont les plus problématiques : *s* ne parvient à produire une hystérésis suffisante pour expliquer celle de la courbe V(I), parce qu'il est *impossible* de paramétrer $\eta_{diff}^{H^+}$ pour qu'elle y soit à la fois suffisamment sensible, tout en ne divergeant pas

complètement. Aucun de nos essais en ce sens n'a abouti. Ceci étant dit, l'hystérésis constatée sur $\eta_{diff}^{H^+}$ est, du point de vue de son amplitude, n'est pas éloignée de celle qui avait été donnée par les extractions petit signal aux Cond1, comme en atteste la Figure V-26.

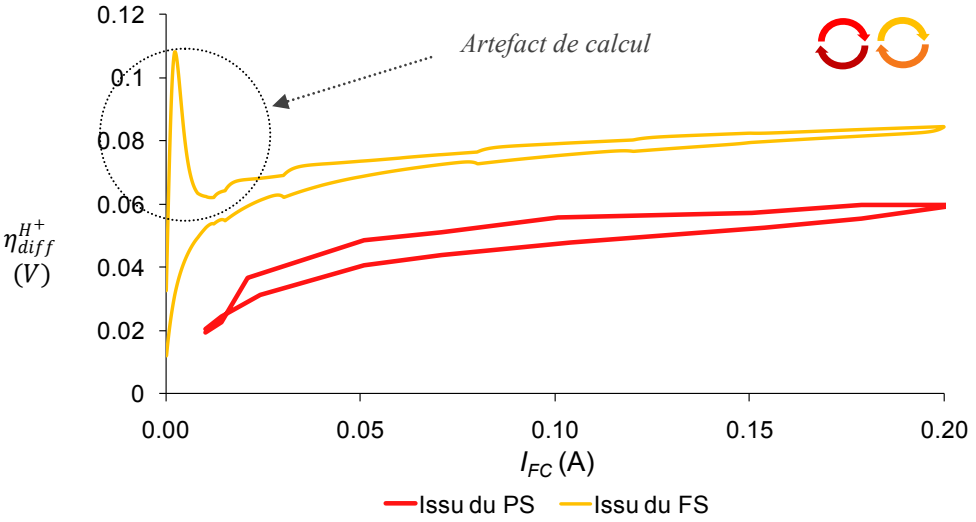



**Figure V-26 : Tracé de $\eta_{diff}^{H^+}$ pour chaque fréquence ; Cond1**

La différence de niveau peut s'expliquer par la différence de $\beta_{H^+}$ entre les deux. La similitude des amplitudes d'hystérésis pourrait vouloir signifier que l'erreur ne provient pas d'un défaut de $\eta_{diff}^{H^+}$, mais d'un autre manque du modèle. Nous proposerons une conjecture à ce sujet au paragraphe suivant.

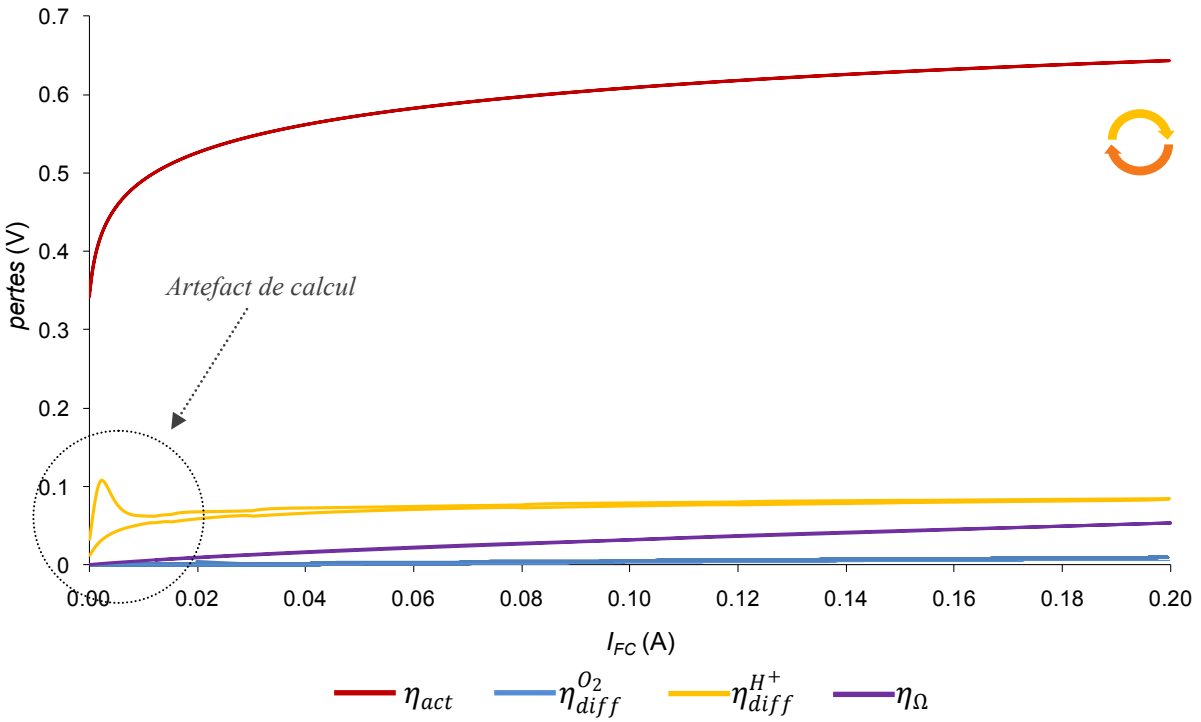



**Figure V-27 : Répartition des pertes modélisées Cond1 ; 50µHz**

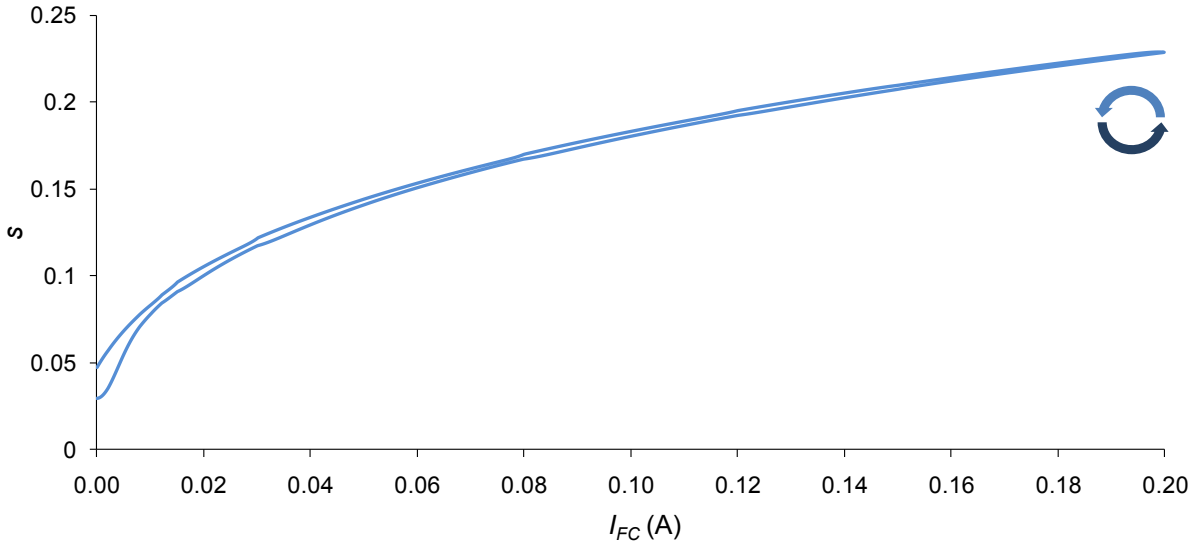



**Figure V-28 : $s$ calculé Cond1 ; 50µHz**

### V.3.2.5. Quelques comparaisons

La Figure V-29, la Figure V-30, et la Figure V-31 comparent respectivement les , $\eta_{diff}^{H^+}$, et $\eta_{diff}^{O_2}$ obtenus à chaque fréquence.

Elles permettent par exemple de nous rendre compte du fait qu'à 1Hz, la dynamique de $s$ est bien éteinte, d'étudier l'influence de ce dernier sur l'évolution des pertes en dépendant. La Figure V-31 montre que les pertes par diffusion d'$O_2$, bien que négligeables dans l'absolu, sont elles aussi hystérétiques.

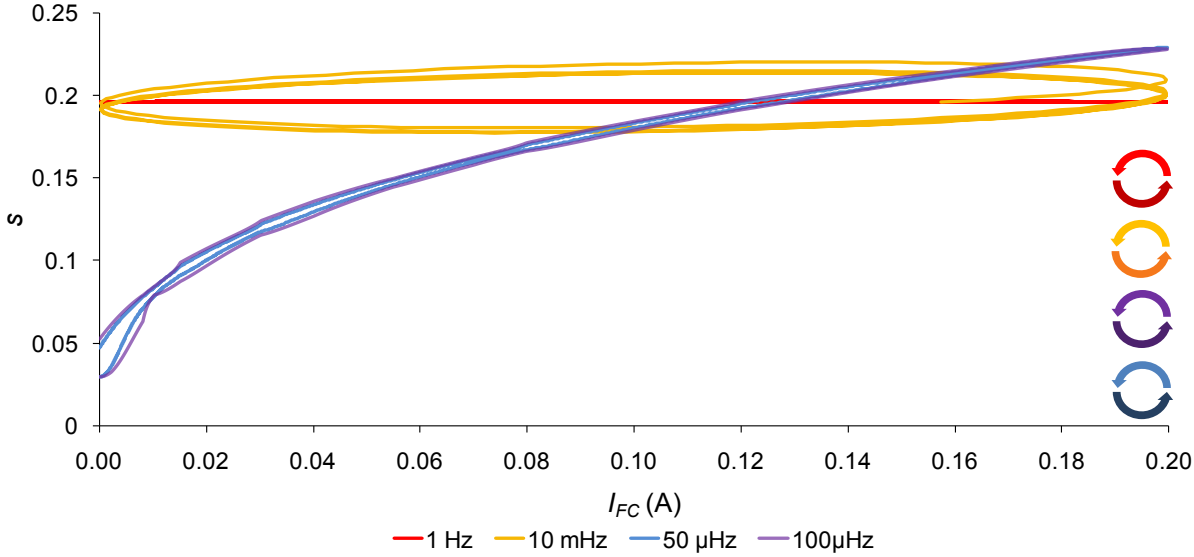



**Figure V-29 : $s$ calculé à différentes fréquences ; Cond1**

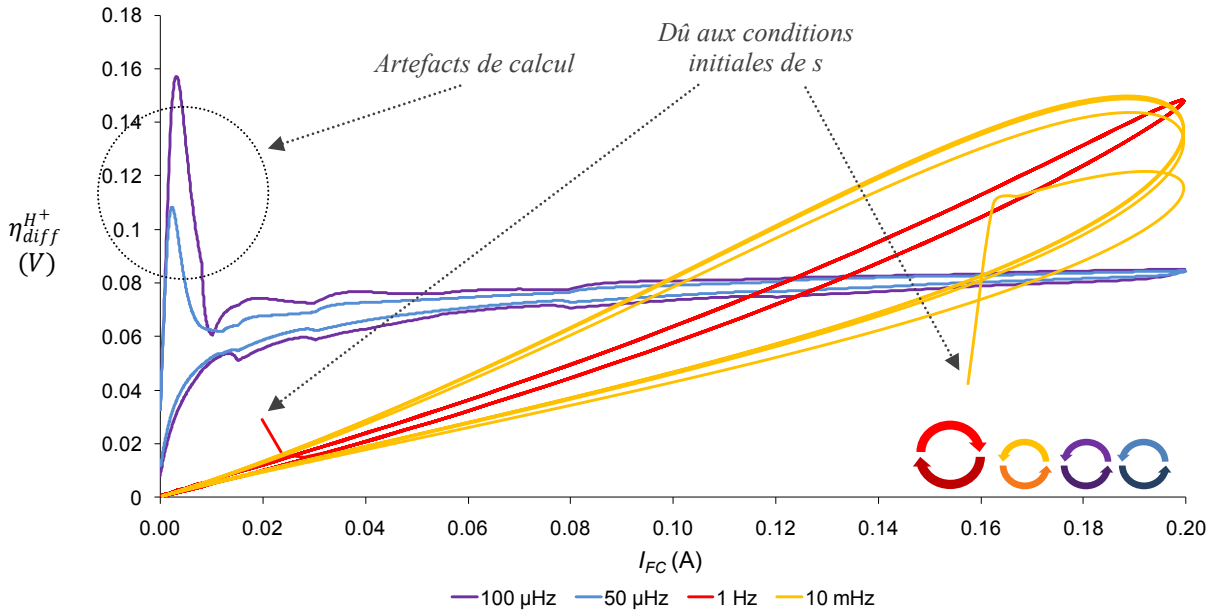



**Figure V-30 : Tracé de $\eta_{diff}^{H^+}$ pour chaque fréquence ; Cond1**

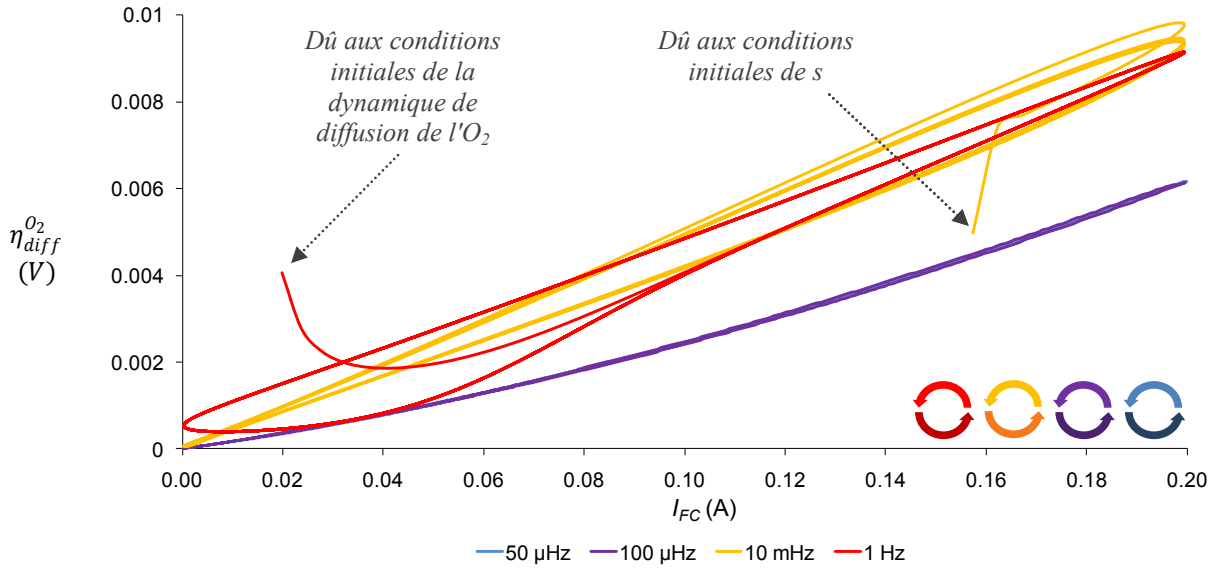



**Figure V-31 : Tracé de $\eta_{diff}^{O_2}$ pour chaque fréquence ; Cond1**

### V.3.2.6. Cartographie globale et conjectures

Comparer sur une même figure les 8 courbes serait illisible, mais nous pouvons mettre côte à côte la cartographie modélisée, et la cartographie mesurée. Au vu de la Figure V-33 et de la Figure V-34, notre objectif n'est globalement pas loin d'être atteint : le creusement des courbes avec la fréquence est bien pris restitué par le modèle, et imputables à la dynamique hydrique, comme nous l'avions supposé. Il a de plus été confirmé que celle-ci était aussi à l'origine des croisements stabilisés, à travers, dans notre cas particulier, son influence sur la diffusion protonique.

Le modèle pèche cependant sur plusieurs points, à savoir la restitution de la concavité des

courbes haute fréquence (aux forts courants), et celle de la forte hystérésis constatée à 50µHz, ainsi que le bas niveau global de cette courbe (elle devrait être inférieure à la courbe tracée à 100µHz, mais le modèle leur prête une quasi égalité : Figure V-33). Il manque de plus au modèle la capacité de représenter les croisements des courbes UBF.

Il semble peu plausible que ces éléments puissent provenir de la forme de $s$. Il est fort probable que nous soyons ici encore une fois face à l'absence d'un $\eta_\theta$ du modèle. Si celui-ci faisait état d'une NDR, même aux hautes fréquences, il pourrait expliquer la concavité des courbes fort signal. Réparti sur la gamme de fréquence, et associé à un ajustement du paramétrage de $\eta_{diff}^{H^+}$, il pourrait apporter ce qui manque pour expliquer la différence de niveau entre les courbes à 50µHz et 100µHz. Il s'agirait alors d'intégrer au modèle un module supplémentaire de la forme suivante, sous la double couche :

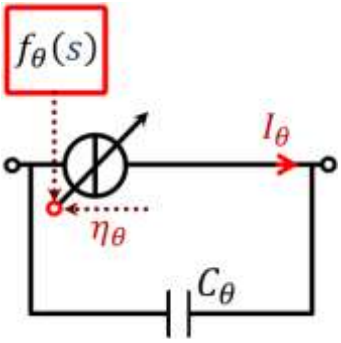



**Figure V-32 : Module $\eta_\theta$**

Cette nouvelle perte pourrait de plus, si elle était suffisamment sensible à $s$, expliquer l'hystérésis UBF, très marquée à 50Hz.
Le croisement de ces mêmes courbes pourrait, quant à lui, être expliqué par une dépendance de $C_{dc}$ à $s$. Cela serait en cohérence avec le constat effectué au Chapitre IV, et selon lequel $C_{dc}$ dépend de l'hydratation de la µPEMFC. Selon la dépendance $C_{dc}(s)$ invoquée, il est tout à fait possible que pour un $s$ faible (bas courants), le dipôle activation/$C_{dc}$ soit excité aux UBF. En résulterait, couplé avec l'hystérésis de $\eta_\theta$ et $\eta_{diff}^{H^+}$ aux plus forts courants, un croisement, à la manière de ce qui est observé à 10 mHz (Figure V-19).

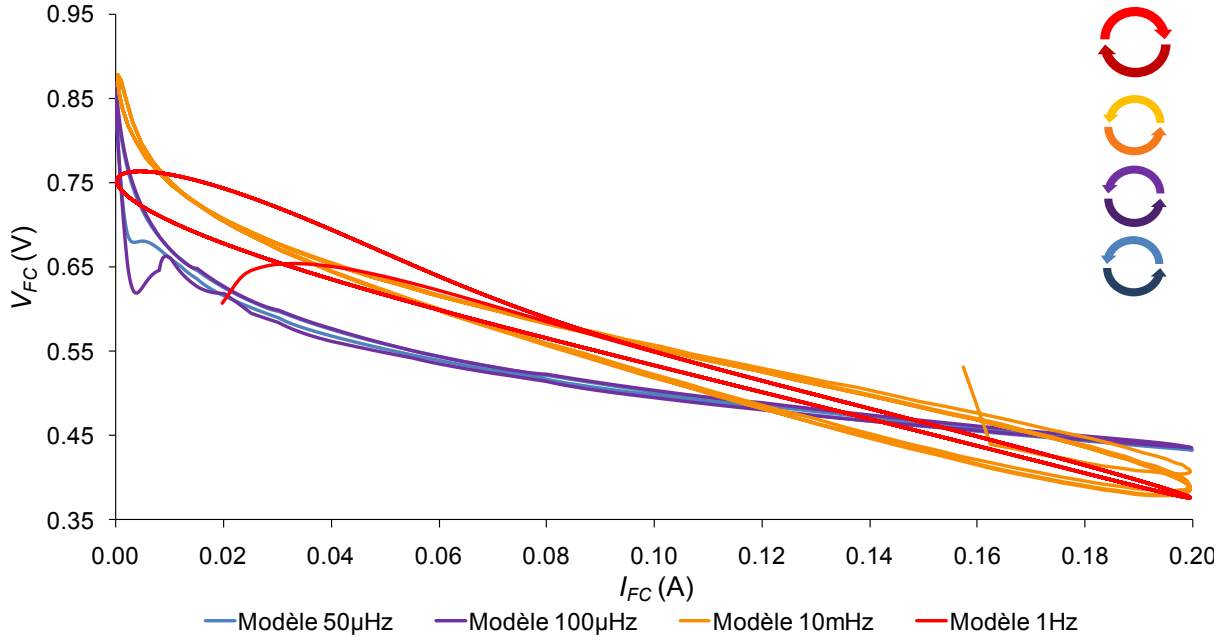



**Figure V-33 : Cartographie fréquentielle FS modélisée ; Cond1**

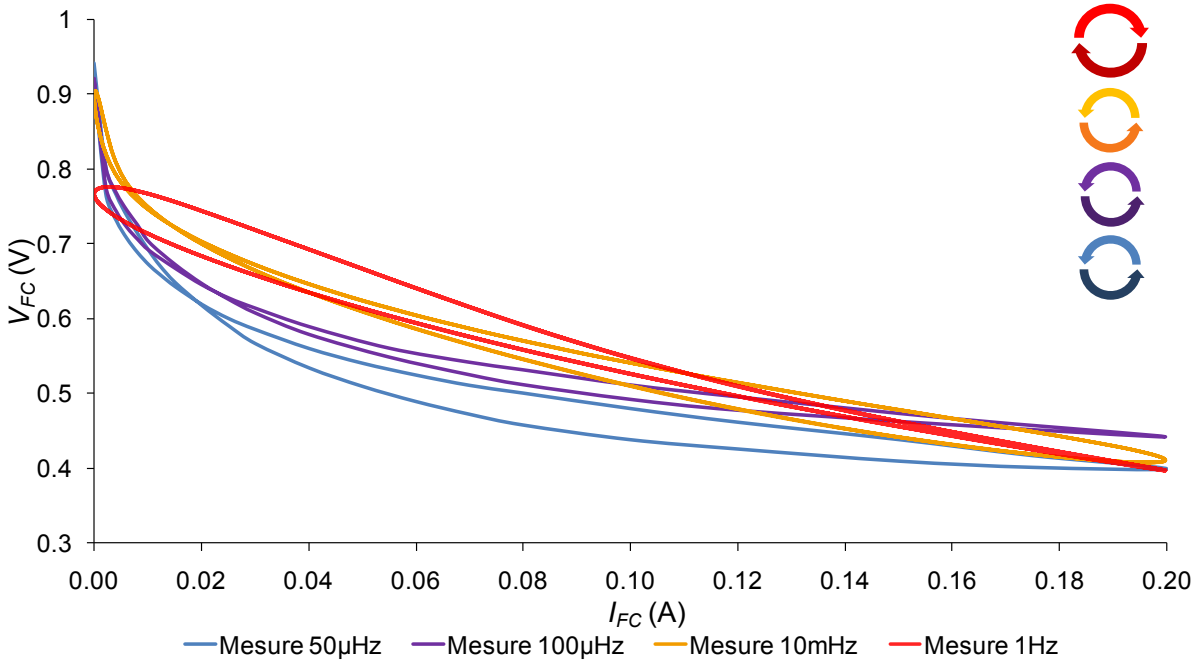



**Figure V-34 : Cartographie fréquentielle FS mesurée ; Cond1**

# V.4. CONCLUSION

Nous avons pu expliquer en grande partie la répartition et l'allure des courbes extraites de la cartographie fort signal réalisées aux Cond1. Cela a été rendu possible par la considération de la dynamique propre au bilan hydrique, traduite par une équation différentielle non linéaire. Celle-ci a montré qu'elle donnait des résultats conformes à ce que l'on pouvait intuitivement attendre : le contenu en eau évolue plus vite dans le sens de l'hydratation que dans celui de l'assèchement. En intégrant l'influence de ce contenu en eau dynamique au modèle dynamique de [Fon05], enrichi du phénomène de diffusion des protons à l'interface, nous avons pu obtenir d'intéressants résultats, notamment la capacité nouvelle du modèle à rendre compte des croisements stabilisés, chose qui était auparavant structurellement impossible. Encore une fois, la prise en compte d'une diffusion protonique s'est avérée indispensable. La majorité des paramètres employés étaient issus des extractions QS et PS, montrant la robustesse du modèle global, à part sur les points que nous savons sensibles.
En revanche, nous nous sommes heurtés à plusieurs écueils restant irrésolus.
Le premier est la concavité des courbes mesurées aux hautes fréquences et fortes densités de courant, le deuxième, le niveau et le creusement de la courbe à 50 µHz, et le troisième, les croisements des courbes UBF. Ces trois éléments sont inexplicables par le modèle à son niveau d'avancement actuel. Il a cependant été conjecturé que l'ajout d'une perte $\eta_\theta$ au modèle, dont nous avons plusieurs fois prouvé qu'elle était manquante, pourrait encore une fois être pertinente et déterminante, sous certaines conditions. De même, une étude poussée de la variation de $C_{dc}$ avec $s$, démontrée au Chapitre IV, pourrait être intéressante.

Nous avons donc, en considérant le régime fort signal, apporté un éclairage supplémentaire à notre problème. Pour aller plus loin dans la mise en profondeur du modèle, il faudrait procéder aux mêmes extractions dans les autres conditions climatiques Cond2 et Cond3, afin de restreindre encore plus les paramètres, et d'assoir, ou de mettre en défaut, la cohérence du modèle. Notons pour conclure qu'il serait très intéressant d'étudier plus avant les interactions entre la dynamique hydrique, et les sauts de spectres. Ceux-ci, visiblement très descriptifs de cette dynamique, pourraient aider à fixer le paramètre $\varphi$ notamment, et pourraient apporter des éléments intéressants sur l'organisation de l'eau en fonction de $s$ qui, si l'on en croit les conjectures formulées au Chapitre II sur les sauts, a un très fort impact sur les pertes électriques.

# CONCLUSION GENERALE

Cette thèse nous a permis, à partir d'une très grande variété de mesures, d'apporter de solides éléments de modélisation macroscopique des µPEMFC, couvrant les domaines quasistatique, petit signal, et fort signal. Le point clé de ce processus de modélisation a été la prise en compte du facteur essentiel à leur bon fonctionnement : leur hydratation, notamment cathodique. Le taux de saturation en eau du milieu poreux de la cathode a pu être calculé explicitement à partir du point de fonctionnement et des conditions opératoires fixées par l'utilisateur, et connecté directement aux phénomènes physicochimiques définissant le comportement électrique du composant. Au rang des éléments susceptibles de jouer fortement sur les performances, a été décrite et modélisée la diffusion protonique interfaciale, laquelle s'est avérée être une clé de voûte du modèle, constituant le seul objet physique capable de rendre compte d'un assèchement tel que traduit sur les performances électriques. La perte associée constitue un apport original car, si l'on en entend souvent parler, la diffusion protonique n'est que très rarement prise en compte dans la littérature, encore moins sous une forme intégrant les variations du contenu en eau.

La volonté de construire un modèle cohérent et homogène dans ses grandeurs descriptives, quel que soit le régime de fonctionnement, nous a amenés à croiser en permanence les données et les simulations. Cela nous a permis de valider beaucoup d'aspects du modèle, tout en mettant en lumière ses carences. Il nous a notamment semblé qu'il pouvait lui manquer un phénomène physico-chimique pour être complet ; il a été conjecturé qu'il pourrait correspondre à un phénomène d'électrosorption restant à décrire. Malgré tout, la prudence doit rester de mise au regard de la complexité des phénomènes, de leurs couplages et de leur dépendance à l'état hydrique et donc aux conditions opératoires. Ainsi, par exemple, une formulation de la dépendance des phénomènes de double couche à l'état hydrique pourrait potentiellement améliorer le comportement du modèle aux très basses fréquences et aux basses densités de courant.

A ce stade, le modèle est bien avancé, et est capable d'apporter une explication concrète à beaucoup d'observations expérimentales très particulières : petits cercles des spectres d'impédance, creusement des courbes de polarisation avec l'assèchement de l'atmosphère, et avec l'abaissement de la fréquence dans un régime dynamique fort signal, croisement sur les balayages FS… Nous avons aussi vu qu'il semblait contenir suffisamment d'informations pour potentiellement expliquer d'autres phénomènes, tels que les sauts de spectres, ou les "accrochages" FS en mode potentiostatique, à l'origine d'une procédure de démarrage performante qui, si elle était comprise, pourraient être optimisée.

## *PERSPECTIVES*

D'un point de vue modélisation, il nous faut absolument tester l'hypothèse selon laquelle le mécanisme réactionnel devrait être décrit par l'intermédiaire d'étapes d'électrosorption, éventuellement des protons à la cathode.
Dans le cadre petit signal, un calcul rigoureux des impédances de diffusion devra être réalisé, prenant en compte les variations de la concentration de l'$O_2$ à la surface de la cathode. Cela pourrait nous aider à mieux modéliser la potentielle variation UBF de la capacité des pseudo-condensateurs de diffusion avec le courant, dans les situations d'extrême sécheresse, constatées au Chapitre IV.

Une autre piste d'amélioration intéressante pourra être la prise en compte de l'organisation de l'eau liquide dans le milieu poreux, celle-ci pouvant expliquer les sauts de spectres, mais peut aussi être à l'origine d'autres observations expérimentales sans que nous l'ayons soupçonné.
Par ailleurs, dans tous nos travaux, nous avons considéré la résistance électrique comme une donnée acquise par la mesure, et très bonne indicatrice de l'état d'hydratation général de la µPEMFC. Dans le cadre d'une application embarquée nécessitant un management optimal de l'eau, il sera néanmoins intéressant de proposer un modèle connectant la résistance électrique aux conditions opératoires, puisque celle-ci ne pourra pas forcément être mesurée *in situ*.
Enfin, dans la même optique, la conception d'un réel modèle thermique semble être indispensable.

L'étape suivante devra être le couplage du modèle avec celui du boîtier dans lequel les µPEMFC sont vouées à être montées. Cette intégration devra se faire en établissant une rétroaction entre le taux d'évaporation et la température de pile, et les conditions opératoires qu'ils imposent dans l'atmosphère partiellement confinée du boîtier, vue par la cathode. Ce point réalisé, il sera possible de mettre en place des stratégies de management en eau efficaces. Si celles-ci doivent passer par l'implémentation de µ-ventilateurs (type PDA), piste sérieusement étudiée par STMicroelectronics et le CEA Liten, il sera intéressant de complexifier le bilan hydrique - réalisé en atmosphère statique, en lui ajoutant un flux d'eau sortant, motivé par une circulation d'air, et indexé sur la vitesse de cette dernière.

Pour conclure, c'est sans conteste la très grande sensibilité de la µPEMFC à son environnement qui nous a donné accès à l'observation de phénomènes très variés et très marqués, d'origine hydrique, et qui nous a, par ce biais, permis de la modéliser. Cependant, le fait que ces mêmes phénomènes ne soient pas observables de manière aussi nette sur des PEMFC de technologie plus classique, et de plus grandes dimensions, ne signifient pas qu'ils n'y jouent pas un rôle prépondérant. La µPEMFC peut à ce titre être perçue comme un laboratoire, un microcosme dans lequel tout événement est suffisamment exacerbé et coloré pour être isolé, qualifié, et quantifié. En d'autres termes, la validité des travaux menés dans cette thèse ne se restreint pas à la µPEMFC. Leurs apports, permis par les particularités de cette dernière, peuvent être capitalisés, et être exploités pour la modélisation de macro PEMFC, notamment $H_2$/air, dont nous avons vu qu'elles partageaient quelques similitudes avec la µPEMFC. Il en va de même pour les macro PEMFC $H_2/O_2$, dans lesquelles les situations de noyage ou d'assèchement (cas de la recirculation) sont tout aussi problématiques, et dont les courbes de polarisation issues de balayage dynamiques fort signal font, au passage, elles aussi état de croisements, que notre modèle permet pour la première fois d'expliquer.

Cette thèse a donc proposé des avancées sur le modèle des PEMFC en général. Pour le cas des µPEMFC, elle a apporté des éléments appelant une modélisation de tout le système au cœur duquel elles doivent intervenir, laquelle nous guidera vers son optimisation.

# ANNEXE A

## ANALYSE COMPARATIVE DES SAUTS DE SPECTRES

# INTRODUCTION

Le phénomène appelé "saut de spectres", présenté au Chapitre II, est observé lors du passage d'une situation de forte production d'eau ("basse" tension) à une situation de faible production d'eau ("haute" tension). Celui-ci est clairement imputable aux caractéristiques dynamiques de la variation du contenu en eau de la µPEMFC, et plus particulièrement, de sa cathode. Or ces fluctuations hydriques sont soumises à deux grandeurs clés : la quantité d'eau produite par la réaction (flux entrant à la cathode), et la quantité d'eau évaporée (flux sortant de la cathode). Ces flux sont quant à eux définis respectivement par la valeur du courant électrique circulant dans la µPEMFC, donc, dans notre cas, par la valeur haute des alternances de tension imposées (plus cette valeur sera élevée, plus le courant résultant sera bas, plus le flux d'eau produite sera faible), et par les conditions opératoires fixées (plus celles-ci seront sèches, plus le flux évaporé sera grand). C'est pourquoi nous avons réalisé une série de mesures, visant à caractériser le phénomène des sauts de spectres, en croisant les résultats obtenus pour différentes valeurs du palier de "haute" tension, et différentes conditions opératoires. Nous nous focalisons ici principalement sur l'observation de $R_{élec}$, bonne indicatrice de l'hydratation de la µPEMFC, et sur l'évolution des "petits cercles HF", de manière à mettre en exergue les grandes tendances caractéristiques des sauts e spectres.

# A.1. INFLUENCE DE LA VALEUR HAUTE DU PROFIL DE TENSION FORT SIGNAL

Nous avons étudié le comportement de la µPEMFC en réponse à des alternances 300mV/900mV, 300mV/800mV, et 300mV/700mV, afin de vérifier l'influence de la valeur haute du profil de tension fort signal. L'objectif est en réalité d'observer l'influence du flux d'eau produite à la cathode au moment où le saut a lieu. Plus la tension sera élevée, plus le courant traversant la µPEMFC sera bas, et plus ce flux d'eau produite sera globalement faible. Nous commencerons par étudier ce qui se passe dans les conditions climatiques CondA. Nous nous focaliserons sur les profils de réponses acquis pour 700mV, 800mV, et 900mV, les profils de réponse à 300mV étant identiques à ceux que nous avons exposés au Chapitre II.
Pour cela, nous allons commencer par comparer, à temps ramené à l'origine, le profil de réponse temporelle de $R_{élec}$ (Figure A-1) et de $I_{FC}$ (Figure A-2) à 700mV, 800mV, et 900mV, après un palier à 300mV. Le saut sera matérialisé par des zones "translucides", dont le début sera positionné au moment du dernier spectre stable avant saut, et la fin, au premier spectre stable après saut. Ces spectres stables sont mis en évidence par des points colorés et gras.

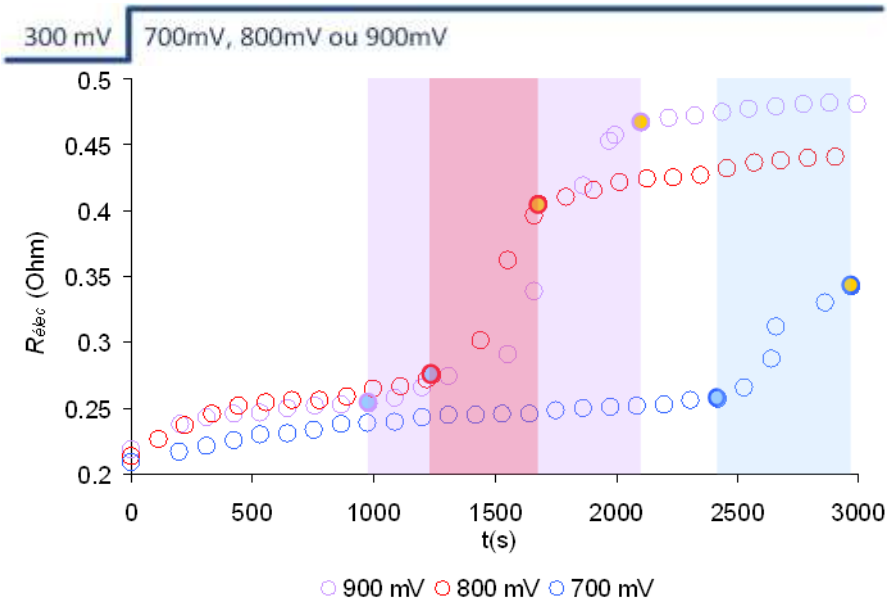



**Figure A-1 : Profil de $R_{élec}$ à 700mV, 800mV et 900mV, juste après un palier à 300mV, CondA**

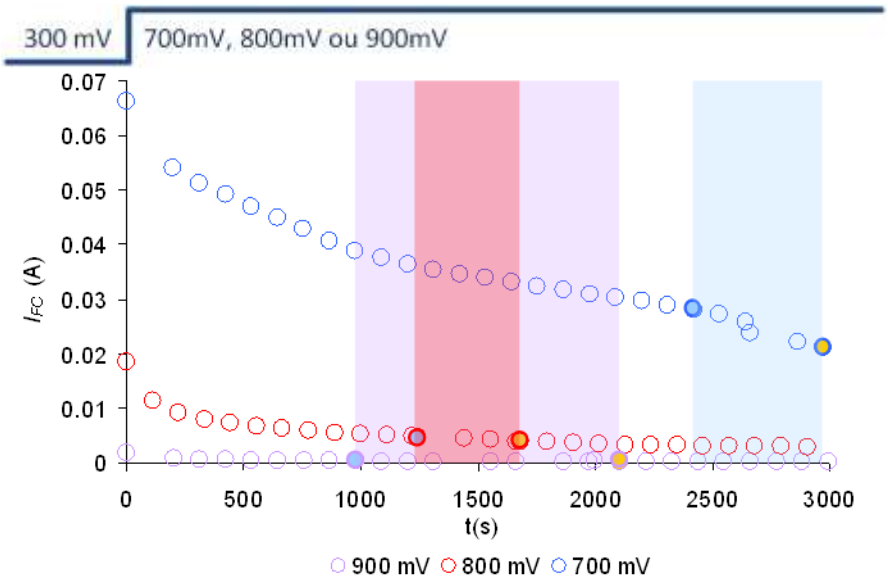



**Figure A-2 : Profil de $I_{FC}$ à 700mV, 800mV et 900mV, juste après un palier à 300mV, CondA**

Nous pouvons objecter que nous n'avons pas laissé le temps à la $R_{élec}$ finale à 700mV de se stabiliser. Nous pouvons néanmoins constater qu'avant le saut, les valeurs de $R_{élec}$ sont sensiblement identiques, alors que le courant tiré de la µPEMFC, donc le flux d'eau produite, est complètement différent. Une $R_{élec}$ mesurée avant un saut, sera donc beaucoup plus dépendante du passé hydrique de la µPEMFC, que de sa situation présente, et ne sera pas exactement représentative du courant. Son apparente tendance à la stabilisation, sur une durée non négligeable avant le saut, représente une source d'erreur d'interprétation potentielle.
Après saut, en revanche, l'éventail des valeurs prises par les $R_{élec}$ s'ouvre, et celles-ci se mettent à être en adéquation avec le courant traversant la µPEMFC, donc avec la quantité d'eau produite, plus ou moins faible, donc plus ou moins hydratante. Par conséquent, plus la "forte tension est basse", moins l'amplitude du saut est importante.

Concernant le profil de réponse de $I_{FC}$ de la Figure A-2, on remarque que le saut est toujours aussi peu visible, mais que relativement, il est plus facile à détecter sur le profil de réponse à 700mV.
Etudions l'influence de la valeur haute du profil de tension sur les constantes de temps du saut :
Le temps d'attente entre le premier point à forte tension, et le dernier spectre stable avant saut est répertorié Tableau A-1.

| | ***700mV*** | ***800mV*** | ***900mV*** |
|---|---|---|---|
| ***Temps avant première SIE instable* (s)** | 2420 | 1430 | 990 |
| ***Durée du saut (s)*** | 440 | 330 | 880 |

**Tableau A-1 : Temps d'attente avant que le saut se produise, et durée du saut, en fonction de la valeur haute de tension, à 110 s près (durée d'une SIE), CondA**

Il semble apparaître -si l'on se fie à ce critère de délimitation temporelle du saut- que, plus la "forte tension est basse," plus le saut met du temps à se déclarer.
Donc, plus le flux d'eau produite est grand, plus le saut met du temps à se produire.
En revanche, en ce qui concerne la durée du saut, c'est-à-dire le temps pendant lequel les spectres tracés sont instables, aucune tendance monotone ne se détache. Le saut en lui-même pourrait donc procéder d'un phénomène erratique. Nous verrons que cette hypothèse n'est pas en désaccord avec la théorie que nous donnerons par la suite.

Nous pouvons aussi observer, en comparant à chaque "forte" tension de consigne, le dernier spectre stable avant saut, et le premier spectre stable après saut, l'influence relative de ce saut sur le petit cercle (Figure A-3).

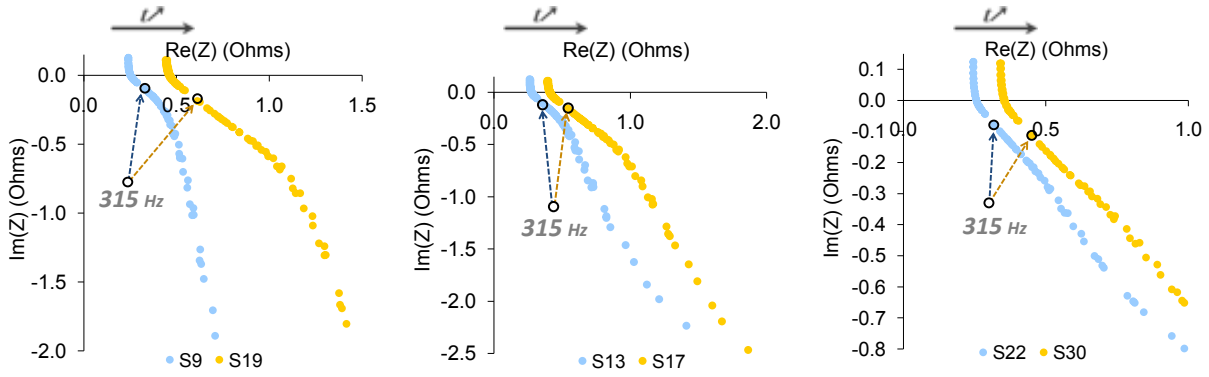



**Figure A-3 : Saut de spectre à 900mV, 800mV et 700mV, CondA : ZOOM HF**

**Dernier spectre stable avant saut**

**Premier spectre stable après saut**

Il apparaît que plus la "forte tension est élevée", plus le saut a un impact relatif fort sur $R_1$ ("diamètre" du "petit cercle HF"). $R_1$ augmentera donc d'autant plus fortement pendant le saut que le courant au moment du saut, et donc le flux d'eau produite, sera faible. De même, plus ce flux sera faible, plus la valeur finale de $R_1$ sera élevée.

## A.2. INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES

Nous allons maintenant étudier l'influence du flux d'eau évaporée, en observant l'impact des conditions expérimentales sur les sauts de spectres. Toutes les courbes exposées au-dessus ont été faites dans le jeu de conditions CondA, soit [$T_{FC}$=30°C, $T_a$=28°C, $HR_a$=70%]. Ces conditions correspondent à un environnement très humide, à une température de pile assez basse, le tout résultant donc en une situation peu propice à l'évaporation de l'eau contenue dans la cathode de la µPEMFC. A titre de comparaison, dans ses nombreux tests étudiant l'impact des conditions atmosphériques sur la µPEMFC, N. Karst prend sensiblement le même jeu de conditions ([$T_{FC}$=30°C, $T_a$=30°C, $HR_a$=70%]) pour décrire ses conditions les plus humides.
Nous avons par la suite conduit nos tests dans des contextes d'évaporation moyenne (CondB) , et forte (CondC). Les paramètres définissant ces contextes sont regroupés dans le Tableau A-2.

| | ***CondA*** | ***CondB*** | ***CondC*** |
|---|---|---|---|
| $\boldsymbol{T_{FC}}$ (°C) | 30 | 30 | 40 |
| $\boldsymbol{T_a}$ (°C) | 28 | 28 | 28 |
| $\boldsymbol{HR_a}$ (%) | 70 | 42 | 35 |

**Tableau A-2 : Résumé des conditions opératoires appliquées pour les sauts de spectres**

L'idéal aurait été de garder les températures de PEMFC égales entre les 3 jeux de conditions, car cette température, bien que partie prenante dans l'établissement du taux d'évaporation, joue par ailleurs un rôle de premier ordre dans le déroulement de tous les phénomènes thermodynamiques et mécaniques intervenant dans le fonctionnement électrique de la µPEMFC, et donc dans sa réponse petits signaux. Notamment, la conductivité protonique du Nafion augmente avec sa température. Comparer les résultats aurait donc été plus aisé avec 3 $T_{FC}$ identiques. Mais, comme expliqué au Chapitre II, ces tests se déroulent dans le cadre d'une exploration, et nous n'avons pu y revenir de manière plus cadrée par la suite. Nous nuancerons en conséquence nos analyses.

Observons les résultats obtenus pour CondB et CondC, notamment les profils de $R_{élec}$ (Figure A-4 et Figure A-7) et $I_{FC}$ (Figure A-5 et Figure A-8), ainsi que l'évolution de l'allure HF des spectres (Figure A-6).

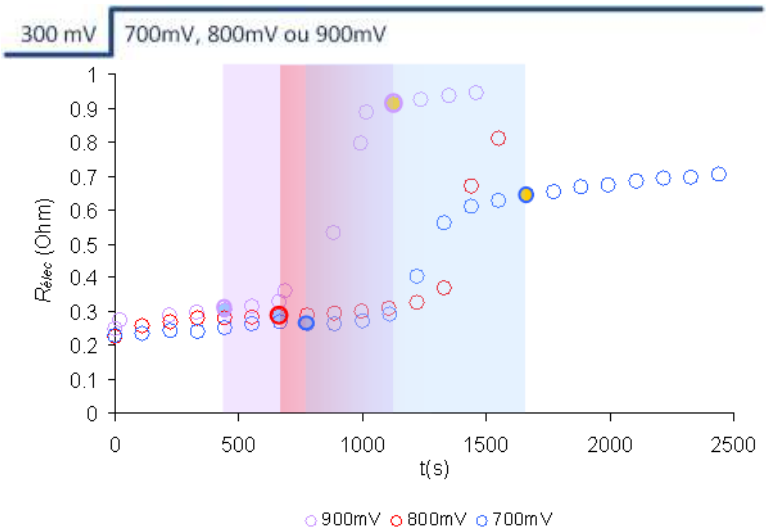



**Figure A-4 : Profil de $R_{élec}$ à 700mV, 800mV et 900mV, juste après un palier à 300mV, CondB**

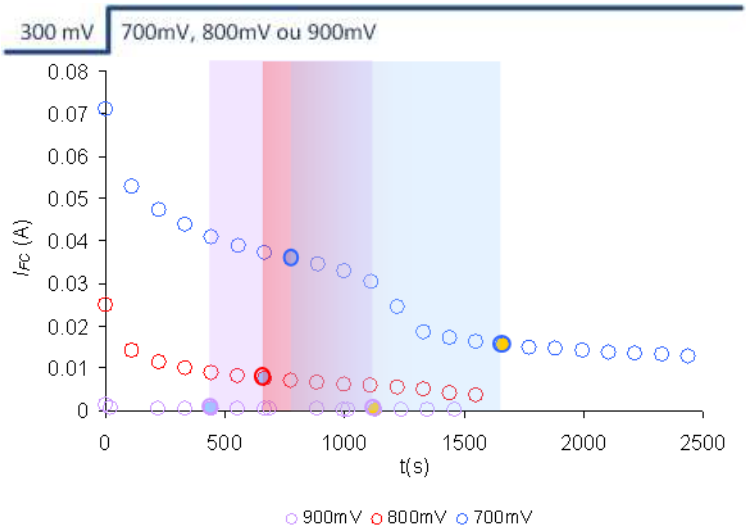



**Figure A-5 : Profil de $I_{FC}$ à 700mV, 800mV et 900mV, juste après un palier à 300mV, CondB**

La première chose à noter est le défaut dans notre mesure à CondB : nous n'avons pas laissé au saut à 800mV (Chapitre II) le temps de se stabiliser. Cela nous empêche d'obtenir le profil de stabilisation de $I_{FC}$ et des spectres après le saut, ainsi que la durée de ce dernier. Nous afficherons cependant Figure A-6 l'évolution du profil HF des spectres, pour avoir une idée de l'influence qualitative du saut.

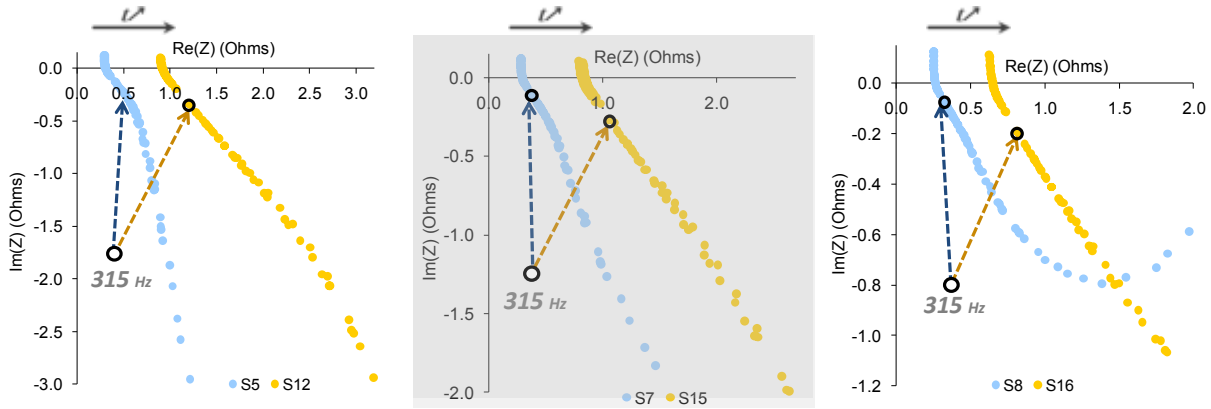



**Figure A-6 : Sauts de spectres à 900mV, 800mV et 700mV CondB : ZOOM HF**

**Dernier spectre stable avant saut**

**Premier spectre stable après saut (700mV et 900mV)**

Remarquons d'ores et déjà qu'à CondB, 700mV, le saut est beaucoup plus visible sur $I_{FC}$ , alors que celui-ci est dans une gamme de valeurs équivalentes (il ne s'agit pas d'un impact augmenté des pertes du à un courant plus élevé). Ce sera aussi le cas pour les CondC, exposées ci-dessous

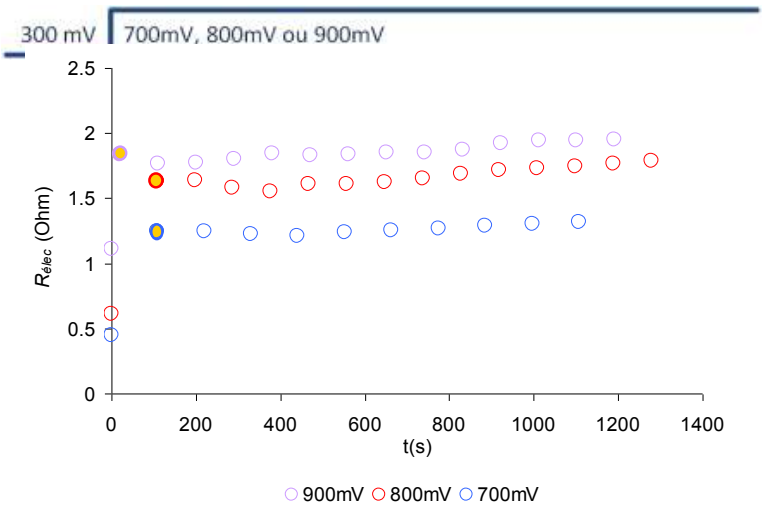



**Figure A-7 : Profil de $R_{élec}$ à 700mV, 800mV et 900mV, juste après un palier à 300mV, CondC**

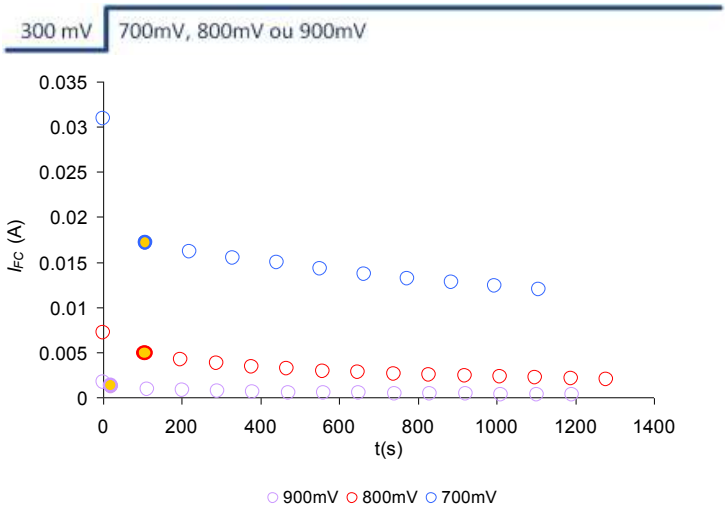



**Figure A-8 : Profil de $I_{FC}$ à 700mV, 800mV et 900mV, juste après un palier à 300mV, CondC**

Dans les CondC, nous remarquons que quelle que soit la tension, le saut est inexistant, ou plutôt, instantané : les spectres se stabilisent directement à leur valeur finale. C'est pourquoi nous ne pouvons pas montrer l'évolution du comportement HF. De plus, lors des comparaisons qui suivent, nous verrons que les performances de la µPEMFC dans les CondC seront globalement moins bonnes que dans les CondA et CondB. Or, dans les CondC, nous avions une température de µPEMFC supérieure, qui aurait du avoir pour effet d'augmenter ces performances, en réduisant les pertes. Nous pouvons en conclure que ce qui aurait pu être gagné avec cette température a été surpassé par l'augmentation des pertes impliquées par la sécheresse des conditions atmosphériques.
Il est aussi à noter que nous avions changé le vecteur de fréquences des SIE pour la CondC, ce qui fait que celles-ci étaient un peu plus longues à tracer (120s). Cela se répercute dans le Tableau A-3.
Nous pouvons maintenant comparer les résultats. Tout d'abord, comparons les niveaux de courant pour chaque tension et condition étudiées.

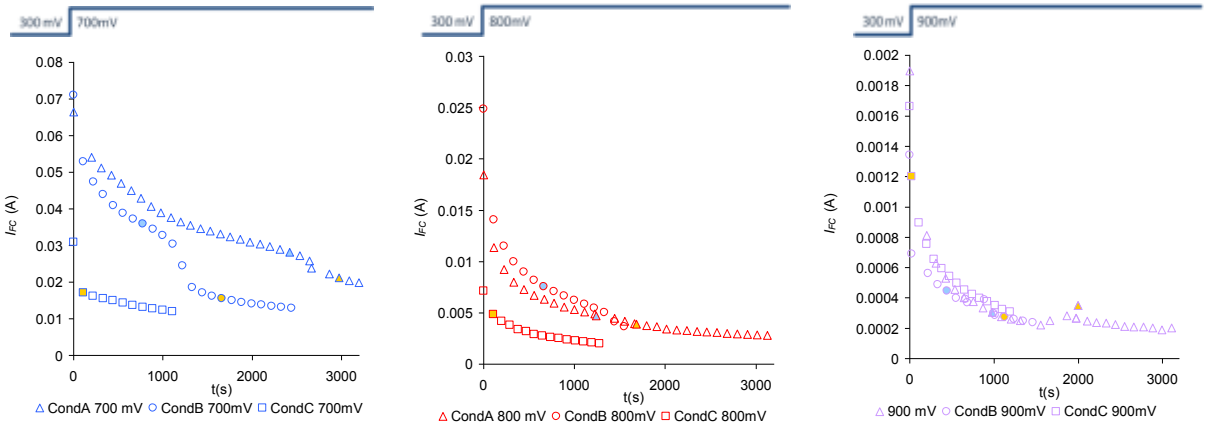



**Figure A-9 : Réponses en courant à 700mV, 800mV, 900mV, à CondA, CondB, et CondC**

Nous remarquons que pour une tension donnée, les réponses en courant ne sont quantitativement pas très différentes d'une condition à l'autre. A 900 mV, il n'y a presque aucune différence ; à 800mV, les CondA et CondB donnent un courant très proche. A 700mV,

on observe une bien plus grande disparité : les réponses en courant à CondA et CondB sont relativement proches jusqu'à environ 1000s, puis se séparent par la suite.
Ces écarts font que les allures des spectres (petits cercles HF, grands cercles) sont très difficiles à comparer qualitativement. En revanche, nous pouvons croiser les réponses de $R_{élec}$ et les constantes de temps.
Tout d'abord, exprimons dans le Tableau A-3 le temps s'écoulant avant que le saut ne se produise, aux différents niveaux de tension, et aux différentes conditions expérimentales. A chaque tension, nous symboliserons les sauts ayant eu lieu à $I_{FC}$ équivalents par une couleur identique. Lorsque, à une tension donnée, et à une condition donnée, un saut aura eu lieu à un courant différent des autres, il sera indiqué par un "+" si ce saut a eu lieu à courant supérieur aux autres, et par un "-", s'il a eu lieu à courant inférieur.

| | ***700mV*** | ***800mV*** | ***900mV*** |
|---|---|---|---|
| ***CondA*** | 2420 ++ | 1430 | 990 |
| ***CondB*** | 880+ | 770 | 550 |
| ***CondC*** | 120- | 120- | 120 |

**Tableau A-3 : Temps avant saut (s)**

On constate ainsi que :
-A flux d'eau évaporée constant, plus on produit d'eau, plus le saut met de temps à se produire.
-A flux produit "constant", plus le flux évaporé est grand, plus le saut se fait rapidement.
Nous n'afficherons pas les durées des sauts, puisque, comme déjà évoqué, aucune tendance ne s'en dégage.
Comparons de la même manière les $R_{élec}$ en fin de saut, dans le Tableau A-4.

| | ***700mV*** | ***800mV*** | ***900mV*** |
|---|---|---|---|
| ***CondA*** | 0.342 ++ | 0.405 | 0.467 |
| ***CondB*** | 0.645+ | *0.810* | 0.915 |
| ***CondC*** | 1.24- | 1.63 - | 1.84 |

**Tableau A-4 : $R_{élec}$ à la première SIE stable après saut (Ohms)**

A CondB, 800mV, nous n'avions pas laissé le temps aux SIE de se stabiliser après saut, c'est pourquoi la case correspondante dans le Tableau A-4 est en italique. La valeur qui est inscrite est le dernier $R_{élec}$ mesuré. A courant équivalent, on remarque que, plus la situation est propice à l'évaporation, plus la $R_{élec}$ après saut est élevée. Ce résultat paraît logique, et est à mettre en regard de la valeur de $R_{élec}$ avant saut, affichée Tableau A-5, pour trouver son sens :

| | ***300mV avant 700mV*** | ***300mV avant 800mV*** | ***300mV avant 900mV*** |
|---|---|---|---|
| ***CondA*** | 0.257 ++ | 0.275 | 0.253 |
| ***CondB*** | 0.263+ | 0.288 | 0.305 |
| ***CondC*** | *0.349-* | *0.206 -* | *0.294* |

**Tableau A-5 : $R_{élec}$ à la dernière SIE stable avant saut (Ohms)**

Dans la CondC, les sauts ont eu lieu instantanément, la première SIE au palier de "forte" tension étant instable. C'est pourquoi les valeurs de $R_{élec}$ qui y sont données sont les dernières valeurs mesurées à 300mV, avant passage à la "forte" tension. Elles sont donc en italique, car à prendre avec précaution, mais donnent malgré tout une bonne idée de l'ordre de grandeur de $R_{élec}$ juste après passage au palier forte tension, et donc juste avant le saut. Pour indication, nous donnons Figure A-10 les niveaux de courants obtenus aux paliers à 300mV.

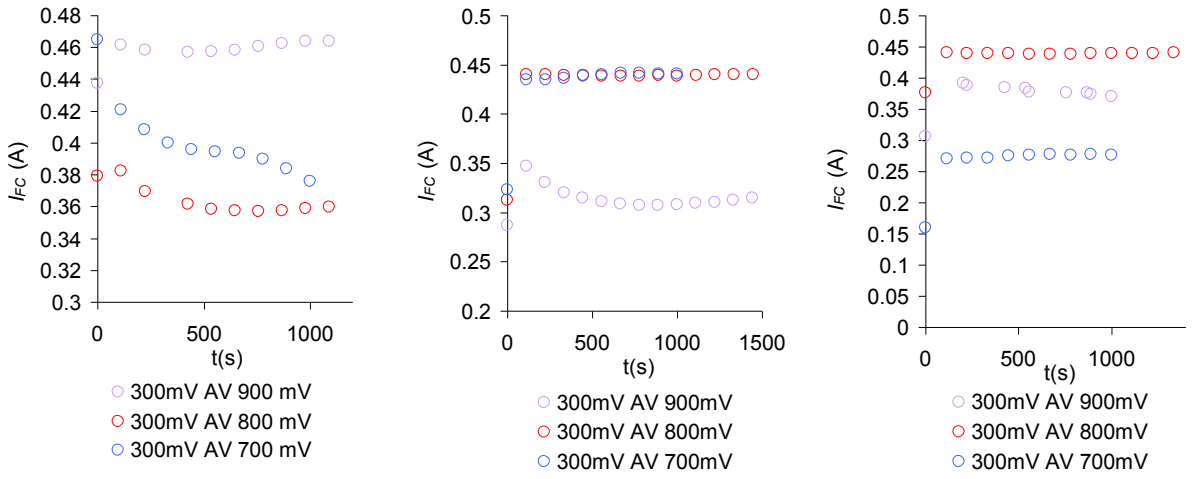



**Figure A-10 : Réponses en courant à 300mV avant 700mV, 800mV, 900mV, CondA, CondB, et CondC**

La disparité relative de cette réponse en courant à condition et tension fixées, qui n'a pas d'importance particulière dans la présente analyse, trouvera un écho dans le principe de notre procédure d'hydratation interne, exposée au Chapitre II.
Ceci étant dit, avant saut, nous pouvons constater que, quel que soit le flux produit, ou le flux évaporé, les valeurs de $R_{élec}$ sont très proches les unes des autres, globalement situées entre 250mΩ et 300mΩ. Nous avons vu, à l'occasion de la présentation des résultats dynamiques fort signal du Chapitre II que, sur cette µPEMFC, cette gamme de valeurs semble correspondre à une valeur de saturation minimale de $R_{élec}$, correspondant à une hydratation idéale du Nafion. Cela confirme et élargit le constat déjà effectué : avant un saut de spectres, les mesures petits signaux donnent des résultats complètement décorrélés des conditions climatiques, et du courant imposé à la µPEMFC. En réalité, leurs paramètres caractéristiques gardent une trace forte de ce qu'ils étaient à 300mV.

## A.3. CONCLUSION DE L'ETUDE

A l'issue de cette étude, nous pouvons résumer les grandes tendances, caractéristiques du phénomène de sauts de spectres :

- A flux d'eau évaporée "constant" (Conditions opératoires fixées) :
  - Plus on produit d'eau sur le palier de "forte tension", plus le saut met de temps à se produire.
  - Plus on produit d'eau sur le palier de "forte tension", moins l'amplitude du saut est important (plus la valeur finale de $R_{élec}$ est basse).
  - Moins on produit d'eau sur le palier de "forte tension", plus le saut a un impact relatif fort sur $R_1$ ("diamètre" du "petit cercle HF"). $R_1$ augmentera donc d'autant plus fortement pendant le saut que le flux d'eau produite pendant celui-ci est faible.

.

- A flux d'eau produite "constant" ("forte tension" fixée, courant variant peu) :
  -Plus le flux évaporé est grand, plus le saut se fait rapidement.
  -Plus le flux évaporé est grand, plus la résistance $R_{élec}$ après saut est élevée.

De manière générale, en ce qui concerne la durée du saut, c'est-à-dire le temps pendant lequel les spectres tracés sont instables, nous n'avons relevé aucune tendance claire. Cela pourrait

signifier que le saut en lui-même procède d'un phénomène discontinu, "erratique".

Pour conclure, avant un saut de spectres, les paramètres dynamiques petit signal, dont $R_{élec}$, sont beaucoup plus dépendants du passé hydrique de la µPEMFC que de sa situation présente (flux produit/flux évaporé). Cela peut conduire, sans prise de précautions, à de fortes erreurs d'interprétations, dues à des mesures biaisées.

La dynamique de variation du contenu en eau semble pouvoir être très lente dans le sens de l'assèchement dans le cas d'une évaporation raisonnable. Le régime transitoire n'est de plus pas continu, et semble doit passer par une forte discontinuité avant d'aller vers la stabilisation. En revanche, la variation du contenu en eau dans le sens de l'hydratation se fait de manière continue, rapide, et classique.

# ANNEXE B

## CALCUL D'IMPEDANCE

# INTRODUCTION

Le principe de la mesure de SIE a déjà été abordé au Chapitre I. D'un point de vue métrologique, il s'agit de commencer par se placer sur un point de fonctionnement quasistatique $\mathcal{P}_k = (\mathcal{C}_k; \mathcal{R}_k)$ du composant électrochimique étudié : $\mathcal{C}_k$ est la consigne statique du point $\mathcal{P}_k$, et $\mathcal{R}_k$ la réponse associée. En mode galvanostatique, nous aurons $\mathcal{C}_k = I_{FC}^k$, et $\mathcal{R}_k = V_{FC}^k$, ce sera l'inverse en mode potentiostatique.

Une oscillation $\Delta\mathcal{C}_k(t)$, sinusoïdale de pulsation $\omega$ et de valeur moyenne nulle, est alors imposée autour de $\mathcal{C}_k$, résultant en une consigne globale $\mathcal{C}_k(t) = \Delta\mathcal{C}_k(t) + \mathcal{C}_k$. $\Delta\mathcal{C}_k(t)$ est d'amplitude suffisamment faible vis-à-vis de $\mathcal{C}_k$ pour que le système y réponde de façon linéaire, avec un $\mathcal{R}_k(t)$ sinusoïdal. Par définition, et par linéarité, on a donc :

$$\Delta\mathcal{C}_k(t) = \mathcal{C}_k(t) - \mathcal{C}_k \qquad \text{et} \qquad \Delta\mathcal{R}_k(t) = \mathcal{R}_k(t) - \mathcal{R}_k \qquad \textbf{(B-1)}$$

Le but est d'étudier le comportement fréquentiel (gain et phase) de la fonction de transfert complexe qu'il est alors possible d'associer à *ce* point de fonctionnement $\mathcal{P}_k$ du système électrochimique étudié, en balayant un spectre choisi de $\omega$. Etant donnée sa forme, cette fonction de transfert est une impédance. Exprimée pour une PEMFC, quel que soit le mode de contrôle choisi, elle s'écrit :

$$H_k(\omega) = Z_{FC}^k(\omega) = \frac{\Delta V_{FC}^k(t)}{\Delta I_{FC}^k(t)} \qquad \textbf{(B-2)}$$

Traduit dans le formalisme de Laplace, cela donne :

$$Z_{FC}^k(p) = \frac{\Delta V_{FC}^k(p)}{\Delta I_{FC}^k(p)} \qquad \textbf{(B-3)}$$

C'est la donnée de $Z_{FC}^k$ qu'offrent les spectres d'impédance exposés au Chapitre II et au Chapitre IV. Pour que $Z_{FC}^k$ soit valide et représentative de $\mathcal{P}_k$, il faut bien sûr que $\mathcal{P}_k$ puisse être considéré comme invariant dans le temps (statique), *à l'échelle de la mesure de* $Z_{FC}^k$. A l'image de ce qui a été dit en introduction du chapitre, cela peut vouloir dire deux choses :
-Il faut qu'avant le début de la mesure de SIE, la consigne de $\mathcal{P}_k$ ait été établie suffisamment longtemps pour que $\mathcal{R}_k$, et donc $\mathcal{P}_k$, puisse être considéré comme quasi statique.
**Ou**
-Il faut que la mesure de $Z_{FC}^k$ soit de durée suffisamment courte pour que, $\mathcal{R}_k$, et donc $\mathcal{P}_k$, puisse être considéré comme invariant durant son acquisition.

Ce dernier point est très important. On remarquera de plus que la première condition implique la seconde. Le respect de l'une ou l'autre avait alors été vérifié pour les mesures du Chapitre II à l'aide de la méthode de spectroscopie pseudo entrelacée, permettant un contrôle de l'homogénéité et de la stabilité des spectres de $Z_{FC}^k$. Notamment, cela nous avait permis d'attester de la validité des spectres tracés à chaque point $\mathcal{P}_k$ des courbes UBF 50µHz : ceux-ci avaient été précédés d'un temps que l'on aurait pu *a priori* supposer trop court, mais il s'était avéré que la mesure de SIE en elle-même était suffisamment courte pour que, sur sa durée, les $\mathcal{P}_k$ puissent être considérés comme étant quasistatiques.

Pourtant, à l'échelle de la mesure globale des courbes UBF 50µHz, l'ensemble des $\mathcal{P}_k$ s'est

avéré ne pas être au régime quasistatique *absolu*, résultant en une courbe UBF *non* QS.
Mais à l'échelle de chaque spectre, chaque $\mathcal{P}_k$ était suffisamment QS, ou *relativement* QS. La notion de QS dans le cadre de l'analyse petit signal est donc à considérer *à l'échelle de la durée de la mesure*. On confondra dans la suite les notions de "quasistatique absolu" et "quasistatique relatif".

Quoiqu'il en soit, c'est la fonction de transfert de l'Eq.(B-2) qu'un modèle petit signal essaie de calculer. Dans ce modèle, $Z_{FC}^k$ dépendra expressément du point de fonctionnement statique $\mathcal{P}_k$ auquel il aura été calculé.

# B.1. CALCUL D'IMPEDANCE TYPE [DIA96]/[FON05]

Nous allons ici construire un modèle d'impédance en employant la méthode dite "classique", c'est-à-dire en employant des éléments apportés par les travaux de thèses précédemment menés au LAPLACE ([Fon05], [Phli09]), mais aussi par les travaux d'autres thèses en cours (Olivier Rallières) dans le même laboratoire. Ces documents comportent des points de vue originaux, aussi, par l'emploi du terme "classique", nous entendons plutôt signifier que les bases de modèle présentées ne tiennent pas encore compte de l'influence du contenu en eau $s$, ni des éléments de modélisation apportés au Chapitre III.
Ce travail commencera par le calcul d'impédance électrochimique tel que repris par [Fon05] de [Dia96]. Celui-ci aboutira à une description de chaque électrode. Nous verrons alors quels rapprochements peuvent être faits pour faire découler de ces résultats les impédances à utiliser dans un modèle à END. Enfin, nous constaterons que des approximations efficaces permettront de simplifier la formulation des impédances, puis d'y inclure l'impact de la porosité des électrodes.

## B.1.1. Fondements

Dans la suite, nous nous plaçons à un point de fonctionnement QS $\mathcal{P}_k$.
Pour modéliser $Z_{FC}^k$, la méthode la plus classique, exposée par [Dia96] et reprise par [Fon05], commence par la modélisation de l'impédance de l'anode et de la cathode, $Z_a^k$ et de $Z_c^k$, celles-ci étant par la suite connectées physiquement, vu des bornes, par $R_{élec,k}$ , soit la résistance protonique de la membrane, virtuellement additionnée de toutes les résistances électriques pouvant exister en série. Si l'on illustre ça dans le formalisme électrique, on obtient le circuit de la Figure B-1.

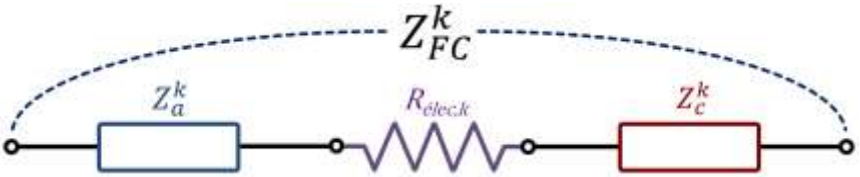



**Figure B-1 : Représentation de l'impédance globale d'une PEMFC**

La modélisation de $Z_{FC}^k$ revient donc à la modélisation générique de l'impédance $Z_e^k$ d'une électrode, puisque le modèle obtenu, une fois appliqué à l'anode et à la cathode, permettra de remonter à $Z_{FC}^k$.

Choisissons arbitrairement une des électrodes de la PEMFC en fonctionnement. S'y déroule la demi réaction d'oxydoréduction générique suivante :

$$Ox + ne^- + \theta \rightleftharpoons Red \qquad \textbf{(B-4)}$$

Le terme $\theta$ désigne une espèce intermédiaire, intervenant éventuellement dans la réaction de manière directe (il peut s'agir des protons intervenant dans la réaction cathodique), ou via une étape intermédiaire.
La nature de l'intervention de $\theta$ dans la réaction n'est pour l'instant pas précisée, aussi resterons-nous très généraux à son sujet dans un premier temps. Il pourra potentiellement servir à décrire un apport par diffusion classique des protons à la cathode ($\eta_{diff}^{H^+}$ du Chapitre III), autant qu'à introduire l'existence d'un mécanisme sous-jacent plus complexe (étapes d'électrosorption, à l'image de ce qui est fait dans [Dia96] ou [Dia02]). Il s'avérera plus tard que nous pencherons pour la deuxième solution, la diffusion protonique étant représentée par ailleurs.
En prenant dès maintenant en compte l'information du rôle potentiellement limitant de l'intervention d'une espèce intermédiaire, nous introduirons l'existence de l'impédance associée au phénomène, et détiendrons l'information de sa position dans l'impédance globale.
Cela s'avérera crucial pour tirer des conclusions des extractions de paramètres, celles-ci ayant été réalisées à partir d'un modèle *ne prenant pas en compte* la possible influence de $\theta$. Or, là où en QS, l'absence probable d'une perte $\eta_\theta$ pouvait être compensée très discrètement (adaptation de $I_0^0$ et des paramètres de $\eta_{diff}^{H^+}$), nous verrons qu'en petit signal, le niveau de description apporté par la mesure, notamment dans les situations de forte sécheresse, est tel qu'un masquage aussi simple sera impossible. L'impédance résultante $Z_\theta$, sera pour nous un outil de discussion, introduit en réponse aux conclusions du Chapitre III.

Ceci étant dit, l'ensemble de l'électrode considérée est à un potentiel statique $E_k$ par rapport à l'électrode de référence, et le circuit extérieur voit passer un courant statique $I_k$, défini positif par convention ($I_k = I_{FC}^k$) . Elle sera enfin à une température homogène $T_k$.
Son impédance $Z_e^k$ sera donc telle que :

$$Z_e^k = \frac{\Delta E_k(p)}{\Delta I_k(p)} \qquad \textbf{(B-5)}$$

Cependant, dans le cadre dynamique, un élément très important, inhérent aux cellules électrochimiques, va entrer dans la définition de $I_k$ : le phénomène de double couche. Il s'agit d'une accumulation physique de charges positives (~protons) et négatives (~électrons), de part et d'autre de l'interface électrolyte/électrode, qui est très généralement considérée comme se comportant globalement comme un condensateur, alors appelé condensateur de double couche, et noté $C_{dc}$ (Cf. [Fon05] pour plus de détails). Nous verrons cependant plus tard que cette approximation pourra potentiellement être complexifiée par la prise en compte de la porosité des électrodes.
$C_{dc}$ peut drainer le courant faradique réellement vu par la demi réaction (B-4), noté $I_f^k$. La part de courant drainée par $C_{dc}$ sera le courant de double couche, qui sera noté $I_{dc}^k$. Cela se traduit par :

$$I_k = I_f^k + I_{dc}^k \qquad \textbf{(B-6)}$$

En régime QS, le condensateur n'a donc par nature aucune influence : $I_{dc}^k$ est nul, et $I_{FC}^k + I_n = I_f^k$, comme vu au Chapitre III.
En régime dynamique, le condensateur de double couche filtrera $I_k(t)$, ne "faisant voir" à la réaction qu'une partie de ses variations.

Lors d'une brusque augmentation de la demande en courant, une autre façon de voir les choses serait alors de dire que le condensateur de double couche, en se comportant comme un stock de charges, est capable de fournir au circuit extérieur les électrons brusquement demandés, en attendant que la réaction d'oxydoréduction, dont l'accession au régime permanent n'est pas instantanée, puisse les fournir d'elle-même.

Illustrée par le formalisme électrique, l'existence de $C_{dc}$, à l'interface de l'électrode étudiée et de la membrane, est concrétisée par la Figure B-2 : Modélisation de l'impédance $\boldsymbol{Z_e^k}$ d'une des électrodes : prise en compte de l'existence de $\boldsymbol{C_{dc}}$Figure B-2.

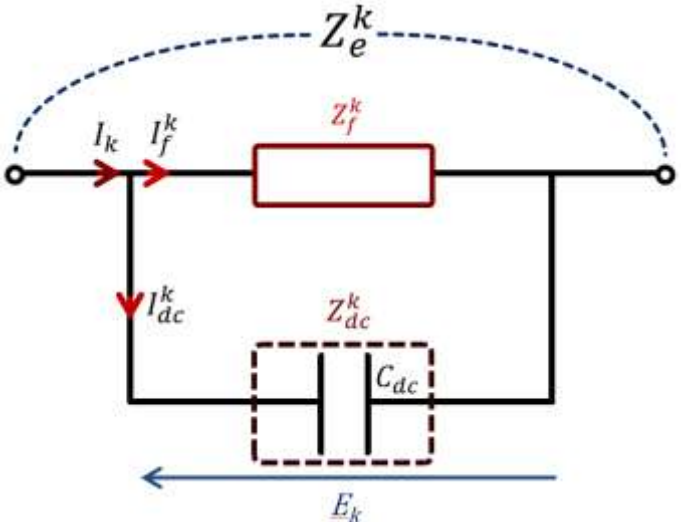



**Figure B-2 : Modélisation de l'impédance $\boldsymbol{Z_e^k}$ d'une des électrodes : prise en compte de l'existence de $\boldsymbol{C_{dc}}$**

$Z_e^k$ est donc la mise en parallèle d'une impédance faradique $Z_f^k$, et d' une impédance de double couche $Z_{dc}^k$ :

$$Z_e^k = \frac{Z_f^k Z_{dc}^k}{Z_f^k + Z_{dc}^k} \qquad \textbf{(B-7)}$$

Où :

$$Z_f^k = \frac{\Delta E_k(p)}{\Delta I_f^k(p)} \quad \text{et} \quad Z_{dc}^k = \frac{\Delta E_k(p)}{\Delta I_{dc}^k(p)} \qquad \textbf{(B-8)}$$

Cependant, l'avantage de l'approche du phénomène de double couche par un simple condensateur permet de connaître directement et simplement $Z_{dc}^k$ :

$$Z_{dc}^k = \frac{1}{pC_{dc}} \qquad \textbf{(B-9)}$$

D'où :

$$Z_e^k = \frac{Z_f^k}{1 + pC_{dc}Z_f^k} \qquad \textbf{(B-10)}$$

La connaissance de $Z_e^k$ revient donc à celle de $Z_f^k$, donc au calcul de $\Delta E_k(p)/\Delta I_f^k(p)$. Ce calcul se fait par une linéarisation des équations électrochimiques constitutionnelles du système, dans lesquelles les variables $X$ sont remplacées par leur variation sinusoïdale de faible amplitude $\Delta X$. Plus précisément, il s'agit de faire un développement limité de Taylor au premier ordre de $\Delta I_f^k(t)$, qui fera apparaître entre autres $\Delta E_k$, et permettra de calculer $Z_e^k$.

## B.1.2. Calcul de l'impédance faradique

Nous décrirons ici les grandes étapes de ce calcul tel qu'il a été mené par G. Fontès dans [Fon05]. En en conservant la philosophie, nous tâcherons d'y introduire l'existence de l'intermédiaire $\theta$.
Ce calcul, repris de celui de [Dia96], aboutit en effet dans [Fon05] à une vision originale des choses qui, non seulement, correspond au point de vue macroscopique et à électrodes non dissociées que nous souhaitons adopter, mais aussi permet de passer à une modélisation dynamique fort signal. Certains éléments de cette vision très intéressante, sont empruntés aux travaux de D. Riu [Riu03], eux-mêmes repris dans [Ift06] par exemple.
En conservant les grandes lignes du calcul, nous pourrons en conserver les conclusions, et comparer les résultats obtenus à ceux que nous donne le modèle QS. En ayant en main les éléments clé du calcul, nous pourrons discuter de l'influence que $s$, et donc le bilan hydrique, devrait y avoir.

### B.1.2.1. Etape 1 : développement limité de $I_f^k(t)$ au voisinage de $I_f^k$

Rappelons que jusqu'à spécification du contraire, nous considérons ici une électrode quelconque, d'où l'absence de distinction qui est faite entre anode et cathode dans les notations.
Dans le cadre dynamique qui est le nôtre, le courant faradique sinusoïdal $I_f^k(t)$ dépend de la valeur au cours du temps des concentrations $C_{Ox}^k$, $C_{Red}^k$, $C_\theta^k$ des espèces $Ox$, $Red$, $\theta$ au lieu de la réaction, ainsi que de celle de $E_k$, ces variables étant considérées indépendantes :

$$I_f^k(t) = I_f^k(C_{Ox}^k(t), C_{Red}^k(t), C_\theta^k(t), E_k(t)) \qquad \textbf{(B-11)}$$

Nous allons en faire un développement limité au voisinage de sa partie stationnaire $I_f^k$. En supposant que la variation dépendante du temps est d'amplitude suffisamment faible, et donc que $I_f^k(t)$ et $I_f^k$ sont très proches, le développement de Taylor à l'odre 1 de (B-12) au voisinage de $I_f^k$ nous donne l'expression de $I_f^k(t) - I_f^k = \Delta I_f^k$ :

$$\Delta I_f^k(t) = \frac{\partial I_f^k}{\partial E_k}\Delta E_k(t) + \frac{\partial I_f^k}{\partial C_{Ox}^k}\Delta C_{Ox}^k(t) + \frac{\partial I_f^k}{\partial C_\theta^k}\Delta C_\theta^k(t) + \frac{\partial I_f^k}{\partial C_{Red}^k}\Delta C_{Red}^k(t) \qquad \textbf{(B-12)}$$

Réécrit dans le formalisme de Laplace, cela donne :

$$\Delta I_f^k(p) = \frac{\partial I_f^k}{\partial E_k}\Delta E_k(p) + \frac{\partial I_f^k}{\partial C_{Ox}^k}\Delta C_{Ox}^k(p) + \frac{\partial I_f^k}{\partial C_\theta^k}\Delta C_\theta^k(p) + \frac{\partial I_f^k}{\partial C_{Red}^k}\Delta C_{Red}^k(p) \qquad \textbf{(B-13)}$$

Posons :

$$R_{ct}^k = \frac{1}{\left(\frac{\partial I_f^k}{\partial E_k}\right)} \qquad \textbf{(B-14)}$$

$R_{ct}^k$ est l'impédance de transfert de charge. Elle a déjà été évoquée rapidement au Chapitre II.

En divisant l'Eq.(B-13) par $R_{ct}^k/\Delta I_f^k(p)$, nous obtenons l'expression de l'impédance faradique :

$$Z_f^k(p) = R_{ct}^k + Z_{Ox}^k(p) + Z_{Red}^k(p) + Z_\theta^k(p) \quad \textbf{(B-15)}$$

Avec $Z_X^k(p)$ l'impédance de concentration, ou de diffusion de l'espèce X, définie par :

$$Z_X^k(p) = -R_{ct}^k \frac{\partial I_f^k}{\partial C_X^k} \frac{\Delta C_X^k(p)}{\Delta I_f^k(p)} \quad \textbf{(B-16)}$$

Il est maintenant nécessaire d'exprimer plus précisément les $Z_X^k(p)$ et $R_{ct}^k$. Dans un premier temps, il faut donc exprimer les dérivées partielles $\partial I_f^k/\partial C_X^k$ et $\partial I_f^k/\partial E_k$ intervenant dans leur définition.

### B.1.2.2. Etape 2 : calcul des dérivées partielles $\partial I_f^k/\partial C_X^k$ et $\partial I_f^k/\partial E_k$

D'après la définition cinétique de $I_f^k$, seulement évoquée au Chapitre III, et entrant dans l'écriture de la loi finale de Bulter-Volmer qui y est exploitée, on a, exprimé arbitrairement pour le sens de la réduction et en régime stationnaire au point $\mathcal{P}_k$ :

$$I_f^k = n\mathcal{F}S\left(C_{Ox}^{k\,\gamma_{Ox}} C_\theta^{k\,\gamma_\theta} K_r - C_{Red}^{k\,\gamma_{Red}} K_o\right) \quad \textbf{(B-17)}$$

Avec :

$$K_o = k_o e^{-\frac{\alpha_o n\mathcal{F}}{RT_k}E_k} \quad \text{et} \quad K_r = k_r e^{\frac{\alpha_r n\mathcal{F}}{RT_k}E_k} \quad \textbf{(B-18)}$$

Où

- $k_o$ et $k_r$ sont respectivement les constantes cinétiques d'oxydation et de réduction.
- $\alpha_o$ et $\alpha_r$ sont tel que $\alpha_o + \alpha_r = 1$, et sont les coefficients de transferts dont la valeur favorisera, si elle est supérieure à 0.5, la réaction respectivement dans le sens de l'oxydation ou de la réduction.
- $\gamma_{Red}$, $\gamma_{Ox}$, et $\gamma_\theta$ sont les coefficient de couplage transfert/diffusif associés à l'espèce concernée, tels qu'évoqués au Chapitre III.

On notera que dans [Fon05], $S$ désigne la surface active de l'électrode. Celle-ci est alors constante, et notamment indépendante du point de fonctionnement $\mathcal{P}_k$, d'où sa notation simple. Elle pourrait être, en ce sens, assimilée au $\langle S_K \rangle$ du Chapitre III.
Dans ce cadre, on a d'une part :

$$\frac{\partial I_f^k}{\partial E_k} = \frac{n^2\mathcal{F}^2 S}{RT_k}\left(\alpha_o K_o C_{Red}^{k\,\gamma_{Red}} + \alpha_r K_r C_{Ox}^{k\,\gamma_{Ox}} C_\theta^{k\,\gamma_\theta}\right) \quad \textbf{(B-19)}$$

Et d'autre part :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial I_f^k}{\partial C_{Red}^k} = -n\mathcal{F}SK_o\gamma_{Red}\, C_{Red}^{k\,\gamma_{Red}-1} \\ \dfrac{\partial I_f^k}{\partial C_{Ox}^k} = n\mathcal{F}SK_r\gamma_{Ox} C_{Ox}^{k\,\gamma_{Ox}-1} C_\theta^{k\,\gamma_\theta} \\ \dfrac{\partial I_f^k}{\partial C_\theta^k} = n\mathcal{F}SK_r\gamma_\theta C_\theta^{k\,\gamma_\theta-1} C_{Ox}^{k\,\gamma_{Ox}} \end{cases} \quad \textbf{(B-20)}$$

En injectant (B-19) dans (B-14) et (B-20) dans (B-16), nous pouvons préciser l'expression de $R_{ct}^k$ et des $Z_X^k(p)$. D'une part :

$$R_{ct}^k = \frac{1}{\frac{n^2\mathcal{F}^2 S}{RT_k}\left(\alpha_o K_o {C_{Red}^k}^{\gamma_{Red}} + \alpha_r K_r {C_{Ox}^k}^{\gamma_{Ox}} {C_\theta^k}^{\gamma_\theta}\right)} \qquad \textbf{(B-21)}$$

Et d'autre part :

$$\begin{cases} Z_{Red}^k(p) = R_{ct}^k n\mathcal{F}SK_o\gamma_{Red}\ {C_{Red}^k}^{\gamma_{Red}-1}\dfrac{\Delta C_{Red}^k(p)}{\Delta I_f^k(p)} \\ Z_{Ox}^k(p) = -R_{ct}^k n\mathcal{F}SK_r\gamma_{Ox}{C_{Ox}^k}^{\gamma_{Ox}-1}C_\theta^k\dfrac{\Delta C_{Ox}^k(p)}{\Delta I_f^k(p)} \\ Z_\theta^k(p) = -R_{ct}^k n\mathcal{F}SK_r\gamma_\theta {C_\theta^k}^{\gamma_\theta-1}C_{Ox}^k\dfrac{\Delta C_\theta^k(p)}{\Delta I_f^k(p)} \end{cases} \qquad \textbf{(B-22)}$$

La résistance de transfert de charge $R_{ct}^k$ étant spécifiée, il nous reste maintenant à expliciter les $\Delta C_X^k(p)/\Delta I_f^k(p)$, pour exprimer dans le détail les $Z_X^k(p)$. A partir de ce point, nous ne développerons plus l'expression de $Z_\theta^k(p)$. La mention d'une espèce X fera donc uniquement référence à $Ox$ et $Red$.

### B.1.2.3. Etape 3 : détermination des $\Delta C_X^k(p)/\Delta I_f^k(p)$

La détermination des $\Delta C_X^k(p)/\Delta I_f^k(p)$ provient de la résolution, dans le plan de Laplace, de l'équation de diffusion de Fick des espèces gazeuses X, écrites pour les petites variations $\Delta C_X^k$ de leur concentration :

$$\frac{\partial \Delta C_X^k(x,t)}{\partial t} = D_X^{eff,k}\frac{\partial^2 \Delta C_X^k(x,t)}{\partial x^2} \qquad \textbf{(B-23)}$$

Dans notre cas, nous savons que $D_X^{eff,k}$, la diffusivité effective de l'espèce X dans le milieu poreux, dépendra de la partie statique de $I_f^k(t)$ via l'influence, en chaque point $\mathcal{P}_k$, du $s_k = s(I_f^k)$ (statique lui aussi), d'où l'emploi de cette notation.
D'autre part, ce traitement fera apparaître la grandeur désormais familière de longueur de diffusion $\delta_X^{eff,k}$, et de surface de diffusion, qui ici sera confondue avec la surface active, et donc notée $S$. Encore une fois, dans [Fon05], ces grandeurs sont constantes, et indépendantes du point de fonctionnement $\mathcal{P}_k$.
Le calcul permettra de plus la définition des grandeurs homogènes à des constantes de temps caractéristiques des diffusions, notées par commodité $\tau_{X,k}$, et telles que :

$$\tau_{X,k} = \frac{{\delta_X^{eff,k}}^2}{D_{X,k}^{eff}} \qquad \textbf{(B-24)}$$

Le détail de la résolution de (B-23) est développé dans les annexes de [Fon05], aussi nous n'y reviendrons pas ici. Il est cependant important de noter que le calcul est mené en prenant l'hypothèse de Nernst. Cela signifie qu'au point d'origine de la diffusion, la variation de concentration $C_X^0$ de l'espèce X est nulle :

$$\Delta C_X^0(t) = 0 \qquad \textbf{(B-25)}$$

Autrement dit, la concentration au point d'origine de sa diffusion de l'espèce X, $C_X^0$, est indépendante du point de fonctionnement $\mathcal{P}_k$, et est égale à sa valeur à l'équilibre $C_X^{eq}$.
Cependant, au Chapitre III, ce n'était pas le cas pour l'espèce $Ox$ cathodique, c'est-à-dire pour l'$O_2$. En effet, nous avions (Cf. Eq.(III-87))) $C_{O_2}^0 = C_{O_2}^{0,k} = C_{O_2}^{surf,k}\left(I_f^k, Z_{d\|c}^{eff}\right)$.
Pour rester cohérents avec cette description, nous devrions donc en toute rigueur prendre en compte le fait qu'en réalité, $C_{O_2}^{0,k}$ dépend de $I_f^k$, et que donc très probablement,

$$\Delta C_{O_2}^{0,k}(t) \neq 0 \qquad \textbf{(B-26)}$$

Cela revient à refaire la résolution de (B-23) pour l'$O_2$ sans s'autoriser l'emploi de l'hypothèse de Nernst, ni celle, tout aussi courante, de Warburg (diffusion infinie dans un milieu *homogène* (ici la diffusion pourrait être prise comme infinie, mais il y a hétérogénéité de milieu entre la cathode et l'atmosphère)). Le calcul serait donc très complexe, et nous n'avons pas pu le mener dans le temps imparti par l'aspect prospectif du développement que nous menons dans cette annexe.
Nous discuterons plus tard des conséquences de cette forte approximation et proposerons des pistes pour l'améliorer, mais pour la suite, nous nous en tiendrons aux hypothèses de calcul de [Fon05], et considérerons donc que dans le modèle d'impédance, $C_{O_2}^{surf,k}$ est indépendant de $I_f^k$, et donc que l'hypothèse de Nernst est respectée.
Pour le cas du $Red$ anodique, donc l'$H_2$, la discussion n'a pas lieu d'être, puisque ses problèmes de diffusion seront de toute façon à l'issue de ce calcul négligés.
Nous pouvons dans ce cas donner les résultats du calcul de [Fon05], quelle que soit l'espèce considérée :

$$\begin{cases} \dfrac{\Delta C_{Red}^k(p)}{\Delta I_f^k(p)} = \dfrac{1}{n\mathcal{F}S}\dfrac{\delta_{Red}^{eff,k}}{D_{Red}^{eff,k}}\dfrac{th\left(\left(\tau_{Red,k}p\right)^{1/2}\right)}{\left(\tau_{Red,k}p\right)^{1/2}} \\ \dfrac{\Delta C_{Ox}^k(p)}{\Delta I_f^k(p)} = -\dfrac{1}{n\mathcal{F}S}\dfrac{\delta_{Ox}^{eff,k}}{D_{Ox}^{eff,k}}\dfrac{th\left(\left(\tau_{Ox,k}p\right)^{1/2}\right)}{\left(\tau_{Ox,k}p\right)^{1/2}} \end{cases} \qquad \textbf{(B-27)}$$

Nous pouvons maintenant exprimer les $Z_X^k(p)$. Ainsi, quelle que soit l'espèce X considérée, nous aurons :

$$Z_X^k(p) = R_{d_X}^k \frac{th\left(\left(\tau_{X,k}p\right)^{1/2}\right)}{\left(\tau_{X,k}p\right)^{1/2}} \qquad \textbf{(B-28)}$$

Où, en vertu de (B-22) et de (B-27) :

$$\begin{cases} R_{d_{Red}}^k = \dfrac{\left(\delta_{Red}^{eff,k}/D_{Red}^{eff,k}\right)K_o\gamma_{Red}\ C_{Red}^{k\ \gamma_{Red}-1}}{\dfrac{n^2\mathcal{F}^2S}{RT_k}\left(\alpha_o K_o C_{Red}^{k\ \gamma_{Red}} + \alpha_r K_r C_{Ox}^{k\ \gamma_{Ox}} C_\theta^{k\gamma_\theta}\right)} \\ R_{d_{Ox}}^k = \dfrac{\left(\delta_{Ox}^{eff,k}/D_{Ox}^{eff,k}\right)K_r C_\theta^k \gamma_{Ox} C_{Ox}^{k\ \gamma_{Ox}-1}}{\dfrac{n^2\mathcal{F}^2S}{RT_k}\left(\alpha_o K_o C_{Red}^{k\ \gamma_{Red}} + \alpha_r K_r C_{Ox}^{k\ \gamma_{Ox}} C_\theta^{k\gamma_\theta}\right)} \end{cases} \qquad \textbf{(B-29)}$$

Jusqu'à ce point, nous nous situons toujours dans le cadre électrochimiste proposé par [Dia96], tel qu'il a été appliqué à la PEMFC par [Fon05]. Les apports faits ici se situent

principalement dans la prise en compte de l'existence possible d'un intermédiaire $\theta$, potentiellement limitant, et dans la prise en compte des ordres réactionnels $\gamma_X$. Pour une électrode *e*, nous avons donc établi de manière générale la visualisation circuit suivante :

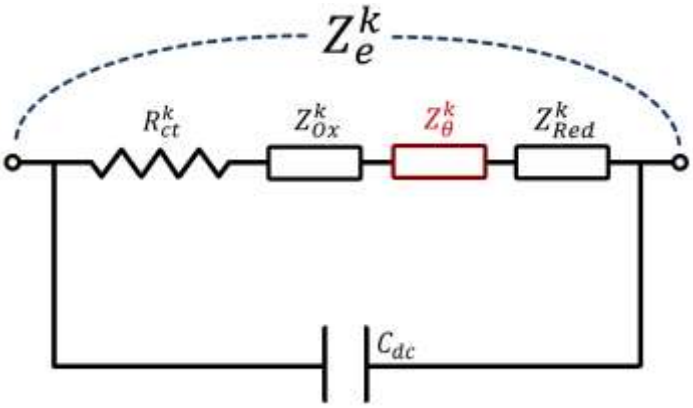



**Figure B-3 : Modélisation de l'impédance $Z_e^k$ d'une des électrodes à l'issue du calcul [Diar96]/[Fon05]**

Nous allons maintenant évoquer les approximations intéressantes qui ont été faites par G. Fontès, et qui vont nous permettre de formuler plus simplement le modèle standard d'une électrode quelconque, et dans la foulée notre modèle à électrodes non dissociées (END) macroscopique.

# B.2. APPROXIMATIONS ET FORMULATION D'UN MODELE END

## B.2.1. Approximations sur le $R_{ct}^k$ cathodique, formulation d'un équivalent END

Nous voulons maintenant utiliser le calcul qui a précédé pour nous diriger vers la définition des impédances à utiliser dans un modèle à électrodes non dissociées. Pour cela, nous devons faire le lien entre ce qui a été fait pour chaque électrode en petit signal, et les paramètres "globaux" définis au Chapitre III dans notre modèle END.
Le développement du calcul de ce paragraphe et des deux suivants est fait à la cathode, même si, afin d'alléger les calculs déjà lourds, cela n'est pas retranscrit dans les indices et exposants des expressions. Les conclusions seront par la suite directement transposables à l'anode.

***• Calcul de la résistance d'activation hors équilibre ($I_f^k = I_{FC}^k + I_n \neq 0$):***
Nous savons qu'à la cathode, lorsque nous sommes suffisamment éloignés de l'équilibre, la réaction est très majoritaire dans le sens de la réduction de $Ox$. A l'image de ce qui est fait pour l'approximation de Tafel telle que formulée au 124III.1.3.1nous pouvons donc négliger $K_o$. Cette approximation nous permet de réécrire l'Eq.(B-17), puis l'Eq.(B-21) :

$$I_f^k = n\mathcal{F}SC_{Ox}^{k\ \gamma_{Ox}} C_\theta^{k\gamma_\theta} K_r \qquad \textbf{(B-30)}$$

$$R_{ct}^k = \frac{1}{\frac{n^2\mathcal{F}^2S}{RT_k}\left(\alpha_r K_r C_{Ox}^{k\ \gamma_{Ox}} C_\theta^{k\gamma_\theta}\right)} \qquad \textbf{(B-31)}$$

En injectant (B-30) dans (B-31), nous avons donc :

$$R_{ct}^{k} = \frac{RT_k}{\alpha_r n\mathcal{F}} \frac{1}{I_f^k} \qquad \textbf{(B-32)}$$

Or cette expression est donnée pour le point QS $\mathcal{P}_k$. En régime QS, le courant faradique $I_f^k$ est confondu au courant mesuré $I_k = I_{FC}^k$, à $I_n$ près, le condensateur de double couche ne s'exprimant pas. Cela nous donne accès à la relation suivante :

$$R_{ct}^{k} = \frac{RT_k}{\alpha_r n\mathcal{F}} \frac{1}{I_k + I_n} \qquad \textbf{(B-33)}$$

Cette expression est à rapprocher de celle de la dérivée de la surtension d'activation quasistatique *globale* (électrodes non dissociées) $\eta_{act}$, calculée au Chapitre III en prenant l'hypothèse de Tafel, par rapport à la partie *statique* $I_k$ du courant circulant dans le circuit extérieur :

$$\frac{\partial \eta_{act}^{k}}{\partial I_k} = \frac{\partial}{\partial I_k}\left(\frac{RT_k}{\alpha n\mathcal{F}} ln\left(\frac{I_k + I_n}{I_0}\right)\right) = \frac{RT_k}{\alpha n\mathcal{F}} \frac{1}{I_k + I_n} \qquad \textbf{(B-34)}$$

C'est pourquoi, dans [Fon05], $R_{ct}^k$ est assimilé à une "résistance d'activation", notée $R_{act}^k$. Cette notation n'est bien entendu valable que dans la vision finale de non dissociation des électrodes qui sera la nôtre, car il n'y a que dans ce cadre que $R_{act}^k$ peut être définie à partir du $\alpha$ global évoqué au Chapitre III. Dans un modèle END, comme nous le verrons plus tard, nous verrons donc apparaître :

$$R_{act}^{k} = \frac{RT_k}{\alpha n\mathcal{F}} \frac{1}{I_k + I_n} \qquad \textbf{(B-35)}$$

Dans le cadre d'un courant *mesuré* nul, nous aurons de plus :

$$R_{act}^{k}(0) = \frac{RT_k}{\alpha n\mathcal{F}} \frac{1}{I_n} \qquad \textbf{(B-36)}$$

***• Calcul de la résistance d'activation à l'équilibre ($I_f^k = 0$):***

Un autre élément intéressant concerne la valeur $R_{ct}^{eq}$ de $R_{ct}^k$ à l'équilibre thermodynamique, et donc pour un courant faradique $I_f^{eq}$ nul. Posons $C_{Ox}^{eq}$ et $C_\theta^{eq}$ les concentrations de $Ox$ et de $\theta$ à l'équilibre. Dans ce cadre, l'hypothèse de Tafel ne tient plus, et nous avons, en vertu de (B-21) :

$$R_{ct}^{eq} = \frac{1}{\frac{n^2\mathcal{F}^2 S}{RT_{eq}}\left(\alpha_o K_o^{eq} C_{Red}^{eq\ \gamma_{Red}} + \alpha_r K_r^{eq} C_{Ox}^{eq\,\gamma_{Ox}} C_\theta^{eq\,\gamma_\theta}\right)} \qquad \textbf{(B-37)}$$

Avec :

$$K_o^{eq} = k_o e^{-\frac{\alpha_o n\mathcal{F}}{RT_{eq}}E_{th}} \quad \text{et} \quad K_r^{eq} = k_r e^{\frac{\alpha_r n\mathcal{F}}{RT_{eq}}E_{th}} \qquad \textbf{(B-38)}$$

Par définition de $I_{0,c}$, le courant de transfert cathodique, cela nous donne :

$$R_{ct}^{eq} = \frac{RT_{eq}}{(\alpha_r + \alpha_o)n\mathcal{F}I_{0,c}} = \frac{RT_{eq}}{n\mathcal{F}I_{0,c}} \quad \textbf{(B-39)}$$

Cette expression est à rapprocher de la dérivée à courant faradique nul de la surtension électrochimique $\eta$ *globale* telle qu'elle a été définie au Chapitre III, dans le cadre du modèle END. En effet, au voisinage de $I_f = 0$, les concentrations $C_X^k$ sont à leur valeur d'équilibre $C_X^{eq}$. On peut donc écrire, d'après l'équation de Butler-Volmer formulée au Chapitre III, sans dissociation des électrodes, par:

$$I_f = f(\eta) \approx I_0 \left( e^{\frac{n\alpha\mathcal{F}}{RT_{eq}}\eta} - e^{-\frac{n(1-\alpha)\mathcal{F}}{RT_{eq}}\eta} \right) \quad \textbf{(B-40)}$$

Les concentrations des réactifs étant équilibrées, les pertes induites par la diffusion sont nulles, aussi $\eta$ peut elle être assimilée à $\eta_{act}$, car uniquement causée par des paramètres liés à l'activation.
Par ailleurs, la réciproque $f^{-1}$ de cette fonction $f$ de $\eta$ existe dans le cadran positif ($f$ y est bijective par monotonie stricte), mais n'est pas accessible mathématiquement au voisinage de 0, puisqu'à courant $I_f(\eta)$ proche de 0, l'approximation de Tafel n'est plus valable. En revanche, nous disposons du théorème d'analyse suivant :

Soient $f: A \to B$ et $I_f \in B$.
Si $f$ est dérivable sur $A$ et si $f'\left(f^{-1}(I_f)\right) \neq 0$, alors $f^{-1}$ est dérivable en $I_f$, et :

$$(f^{-1})'(I_f) = \frac{1}{f'\left(f^{-1}(I_f)\right)} \quad \textbf{(B-41)}$$

Dans notre cas, $f^{-1}(I_f)$ est assimilable à $\eta(I_f)$. Or, nous savons que $\eta(I_f = 0) = 0$. D'autre part, d'après **(B-40)**, nous avons :

$$f'(0) = I_0 \left( \frac{n\alpha\mathcal{F}}{RT_{eq}} + \frac{n(1-\alpha)\mathcal{F}}{RT_{eq}} \right) = \frac{n\mathcal{F}I_0}{RT_{eq}} \neq 0 \quad \textbf{(B-42)}$$

Nous avons donc, en vertu du théorème **(B-41)** et de **(B-42)** :

$$R_{act}^{eq} = \left( \frac{\partial\eta}{\partial I_f} \right)(0) \sim \left( \frac{\partial\eta_{act}}{\partial I_f} \right)(0) = \frac{RT_{eq}}{n\mathcal{F}} \frac{1}{I_0} \quad \textbf{(B-43)}$$

Ce $R_{act}^{eq}$ peut être assimilé à $R_{ct}^{eq}$, dans un modèle à END, et en regard de (B-39) : $R_{act}^{eq}$ est à $R_{ct}^{eq}$ ce que $R_{act}^{k}$ est à $R_{ct}^{k}$.
Nous disposons donc d'un $R_{ct}^{k}$ "globalisé", défini loin de l'équilibre thermodynamique, et à l'équilibre thermodynamique.

***• Conclusion en situation réelle ($I_f^k \geq I_n$) :***

En situation réelle, même à courant *mesuré* nul, nous ne serons, selon notre modèle, jamais à l'équilibre thermodynamique, et ce à cause du phénomène de crossover, représenté par $I_n$. Nous garderons donc l'expression (B-36), et ne serons pas amenés à utiliser la (B-43). Cela permet au passage de montrer que l'analyse des SIE à courant nul peut potentiellement représenter un puissant outil de détermination du $I_n$.

## B.2.2. Approximations sur le $R_{d_{Ox}}^{k}$ cathodique, formulation d'un équivalent END

Dans le sens d'une oxydation très majoritaire, la diffusion du réducteur ne sera plus limitante, ce qui rend inutile la considération de $Z_{Red}^{k}$. Nous aurons alors, en négligeant $K_o$ dans (B-29) :

$$R_{d_{Ox}}^{k} = \frac{\left(\delta_{Ox}^{eff,k}/D_{Ox}^{eff,k}\right)K_r C_\theta^k \gamma_{Ox} C_{Ox}^{k\ \gamma_{Ox}-1}}{\frac{n^2\mathcal{F}^2 S}{RT_k}\left(\alpha_r K_r C_{Ox}^{k\ \gamma_{Ox}} C_\theta^{k\gamma_\theta}\right)} \quad \textbf{(B-44)}$$

Après simplification, cela donne :

$$R_{d_{Ox}}^{k} = \frac{\left(\delta_{Ox}^{eff,k}/D_{Ox}^{eff,k}\right)}{\frac{n^2\mathcal{F}^2 S}{RT}\left(\frac{\alpha_r}{\gamma_{Ox}} C_{Ox}^{k}\right)} \quad \textbf{(B-45)}$$

Posons

$$\beta_{r,Ox} = \frac{\alpha_r}{\gamma_{Ox}} \quad \textbf{(B-46)}$$

Cette relation peut se réécrire comme suit :

$$R_{d_{Ox}}^{k} = \frac{\left(\frac{\delta_{Ox}^{eff,k}}{n\mathcal{F}SD_{Ox}^{eff,k}}\right)}{\left(\frac{\beta_{r,Ox}n\mathcal{F}}{RT} C_{Ox}^{k}\right)} \quad \textbf{(B-47)}$$

Avec $C_{Ox}^{0}$ la concentration de $Ox$ au point d'origine de sa diffusion, nous pouvons définir :

$$I_{lim}^{Ox,k} = n\mathcal{F}S\frac{D_{Ox}^{eff,k}}{\delta_{Ox}^{eff,k}} C_{Ox}^{0} \quad \textbf{(B-48)}$$

Dans le cadre de [Fon05], $C_X^0 = C_X^{eq}$, ce qui implique que $I_{lim}^{X,k} = I_{lim}^{X}$ est constant et donc indépendant du point de fonctionnement $\mathcal{P}_k$ considéré. Dans notre cas, nous savons que $I_{lim}^{X,k}$ dépendra de la partie statique de $I_f^k$ via l'influence, en chaque point $\mathcal{P}_k$, du $s_k = s\left(I_f^k\right)$, d'où l'emploi de cette notation. $S$ pourrait ici être assimilé à un $S_{H^+}^{eff,k}$.

De plus, nous avions résolu au Chapitre III, au point *quasistatique* $\mathcal{P}_k$, la diffusion de l'espèce $Ox$ cathodique. En *quasistatique*, le courant faradique $I_f^k$ est confondu au courant mesuré $I_k = I_{FC}^k$, à $I_n$ près, le condensateur de double couche ne s'exprimant pas. Dans les notations de ce paragraphe, nous avons donc accès à la relation suivante (Cf. Chapitre III) :

$$C_{Ox}^{k} = C_{Ox}^{0}\left(1 - \frac{I_k + I_n}{I_{lim}^{Ox,k}}\right) \quad \textbf{(B-49)}$$

En injectant (B-49) dans (B-47), nous obtenons donc :

$$R_{d_{Ox}}^{k} = \frac{RT}{\beta_{r,Ox}n\mathcal{F}}\frac{1}{\left(I_{lim}^{Ox,k} - (I_k + I_n)\right)} \quad \textbf{(B-50)}$$

Dans [Fon05], le rapprochement est alors fait entre cette expression de $R_{d_{Ox}}^{k}$, et la dérivée par rapport à $I_k$ des pertes $\eta_{diff}^{Ox}$ de diffusion de l'espèce $Ox$ à $I_{lim}^{Ox,k}$ constant (Cf. Chapitre III):

$$\left|\frac{\partial \eta_{diff}^{Ox,k}}{\partial I_k}\right| = \frac{\partial}{\partial I_k}\left(\frac{RT}{\beta_{Ox} n\mathcal{F}} ln\left(1 - \frac{I_k + I_n}{I_{lim}^{Ox,k}}\right)\right) = \frac{RT}{\beta_{Ox} n\mathcal{F}} \frac{1}{\left(I_{lim}^{Ox,k} - (I_k + I_n)\right)} \qquad \textbf{(B-51)}$$

Où, comme posé au Chapitre III, $\beta_{Ox} = \alpha/\gamma_{Ox}$.
Il y a ici une subtilité :
la notation "$\eta_{diff}^{Ox,k}$" dans (B-51) désigne directement les pertes induites par la diffusion de l'oxydant à la cathode, donc de l'$O_2$. Or, au Chapitre III, il se trouve que la diffusion de $H_2$ à l'anode avait été négligée. $\eta_{diff}^{Ox,k}$ est donc bien en réalité une perte par diffusion des gaz *globalisée* par la définition d'un $\alpha$ global, mais très majoritairement descriptive de la circulation de l'Oxydant. L'Eq.(B-51) désigne donc bien du point de vue de $Ox$ une résistance de diffusion de type global, adaptée à une description END.

Ainsi, le rapprochement entre (B-50) et (B-51) est la raison pour laquelle, dans [Fon05] et dans le cadre d'un modèle à électrodes non dissociées permettant la définition d'un $\alpha$ global, $R_{d_{Ox}}^{k}$ est reportée dans une résistance de diffusion globale, mais majoritairement représentative de la diffusion de $Ox$ à la cathode, notée $R_{diff}^{Ox,k}$, et définie par:

$$R_{diff}^{Ox,k} = \frac{RT}{\beta_{Ox} n\mathcal{F}} \frac{1}{\left(I_{lim}^{Ox,k} - (I_k + I_n)\right)} \qquad \textbf{(B-52)}$$

Tous ces rapprochements sont faits à un point de fonctionnement éloigné de l'équilibre. Or, à proximité de l'équilibre, $Z_{Red}^{k}$ devrait être prise en compte et avoir autant d'influence que $Z_{Ox}^{k}$ et $Z_{\theta}^{k}$. Cependant, les concentrations de $Red, Ox$, et $\theta$ seront, comme évoqué au B.2.1, très proches de leurs valeurs à l'équilibre. En vertu de (B-22), les trois impédances correspondantes seront donc très proches de 0. $Z_f^{eq}$ sera donc naturellement définie, à l'équilibre, par $R_{ct}^{eq}$. La même remarque est valable pour une vision à électrodes non dissociées, dans laquelle le $Z_f^{eq}$ global, comme nous le verrons plus tard, sera alors défini par $R_{act}^{eq}$.
Il est important de le noter, puisque cela nous assurera une description homogène de l'impédance de la cathode quel que soit le point de fonctionnement $\mathcal{P}_k$ (au voisinage ou loin de l'équilibre), dans laquelle $Z_{Red}^{k}$ pourra être négligée.

Les rapprochements menés sur l'impédance de la cathode nous ont permis d'introduire les éléments à utiliser dans un modèle END, définis à l'équilibre comme en dehors de celui-ci.

Nous allons maintenant constater que l'on peut, moyennant quelques approximations, simplifier la description de l'impédance cathodique, et adapter ces simplifications aux éléments END.

### B.2.3. Approche du $Z_{Ox}^{k}(p)$ cathodique par un circuit R//C

Dans [Fon05], il est remarqué que le tracé de Bode des $Z_{Ox}^{k}(p)$, toujours dans l'hypothèse d'une oxydation majoritaire à la cathode donne des résultats, pour un jeu de $I_{lim}^{Ox}$, $D_{Ox}^{eff}$ , $\delta_{Ox}^{eff}$ de valeurs classiques, est très proche de celui d'un circuit R//C.
L'approximation de $Z_{Ox}^{k}(p)$ par un circuit R//C a donc été recherchée. A ce titre, il a été remarqué que, mathématiquement, au voisinage de 0 :

$$\frac{th(x)}{x} \sim \frac{1}{1+x^2/2} \qquad \textbf{(B-53)}$$

Or, la variable $x = (\tau_{Ox}p)^{1/2}$ sera physiquement très proche de 0 ; $\delta_X^{eff}$ sera de l'ordre de $10^{-5}$m, et $D_X^{eff}$ , au mieux, de l'ordre de $10^{-5}$m².s$^{-1}$ . Même pour une fréquence élevée, soit 100kHz, $(\tau_X\omega)^{1/2}$ sera au mieux de l'ordre de $10^{-5}$.
L'approximation de (B-53) peut donc être reportée dans (B-28):

$$Z_{Ox}^{k}(p) \approx \frac{R_{d_{Ox}}^{k}}{1+\frac{\delta_{Ox}^{eff,k\,2}}{2D_{Ox}^{eff,k}}p} \qquad \textbf{(B-54)}$$

Notons que la validité de cette approximation est indépendante du fait que l'on soit à l'équilibre ou non. Celle-ci exprime de plus l'impédance du circuit R//C recherché, tel que :

$$\begin{cases} R = R_{d_{Ox}}^{k} \\ C = \dfrac{\delta_{Ox}^{eff,k\,2}}{2D_{Ox}^{eff,k}R_{d_{Ox}}^{k}} \end{cases} \qquad \textbf{(B-55)}$$

Ce constat, associé à l'approximation faite par (B-55), permet d'approcher l'impédance $Z_{Ox}^{k}(p)$ cathodique par la mise en parallèle de $R_{d_{Ox}}^{k}$ et de $C_{d_{Ox}}^{k}$, tel que :

$$C_{d_{Ox}}^{k} = \frac{\delta_{Ox}^{eff,k\,2}}{2D_{Ox}^{eff,k}R_{d_{Ox}}^{k}} \qquad \textbf{(B-56)}$$

Au vu des rapprochements qui ont été faits au B.2.2 entre les calculs d'impédance cathodique et les pertes globales calculées en QS, il sera intéressant, dans le cadre d'un modèle à électrodes non dissociées, de définir $C_{diff}^{Ox,k}$ tel que :

$$C_{diff}^{Ox,k} = \frac{\delta_{Ox}^{eff,k\,2}}{2D_{Ox}^{eff,k}R_{diff}^{Ox,k}} \qquad \textbf{(B-57)}$$

Avec $R_{diff}^{Ox,k}$ défini par (B-52).

Le développement des paragraphes B.2.1, B.2.2, et B.2.3 pourrait être entrepris de la même manière pour l'anode, en considérant que la réaction s'y fait majoritairement dans le sens de l'oxydation. Il donnerait alors accès aux mêmes rapprochements, pour l'anode, entre $R_{ct}^{k}$ et

$R_{act}$, et entre $R^k_{d_{Red}}$ et $R^{Red,k}_{diff}$, définis de manière parfaitement analogue. De même, l'assimilation du $Z^k_{Red}(p)$ anodique à une mise en parallèle des termes $R^k_{d_{Red}}$ et $C^k_{d_{Red}}$ pourrait être faite, et $C^{Red,k}_{diff}$ pourrait aussi être introduit de la même façon que ce que (B-57) propose. Finalement, pour les raisons duales de ce qui a été exprimé à la fin du B.2.2, dans le modèle de l'anode, $Z^k_{Ox}$ pourrait être négligée.

Nous n'entrerons cependant pas dans les détails puisque, comme nous l'avons déjà évoqué, les aspects diffusifs anodiques seront très rapidement négligés, et les aspects concernant l'activation, englobés dans une activation effective, représentative des deux électrodes de manière non dissociée.

## B.2.4. Description finale du modèle donné par le calcul

A l'issue de ce calcul, nous disposons donc d'une représentation simple de $Z^k_e(p)$ pour chaque électrode. C'est ce qui était recherché au début du calcul. Oublions un instant seulement le fait que nous allons négliger par la suite la diffusion de l'$H_2$. En visualisation circuit, et sans parler de dissociation des électrodes, à la cathode, nous aurons :

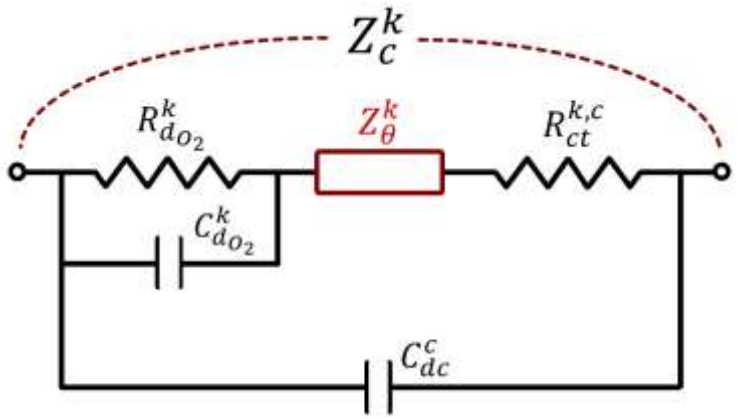



**Figure B-4 : Visualisation circuit du modèle de l'impédance cathodique $Z^k_c$**

Si nous considérons que $\theta$ intervient principalement à la cathode ($\theta$ a été introduite pour accéder à des pertes sensibles à la sécheresse cathodique), alors à l'anode, nous aurons :

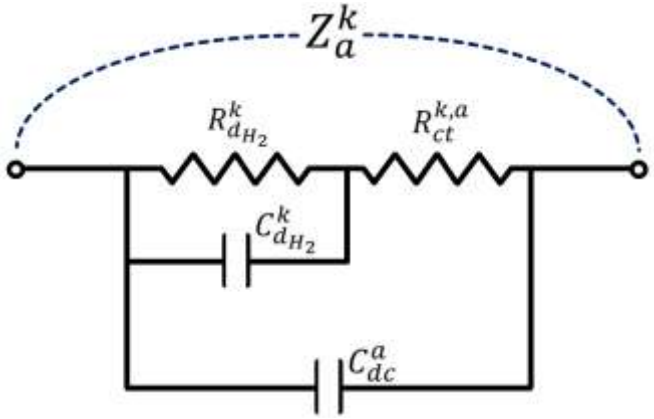



**Figure B-5 : Visualisation circuit du modèle de l'impédance anodique $Z^k_a$**

L'absence de $\theta$ de l'anode n'est ici pas une condition contraignante pour la suite, il s'agit juste d'un exemple. Il est par ailleurs primordial de rappeler que les paramètres de ce circuit sont définis pour le point QS $\mathcal{P}_k$ uniquement, comme cela a été rappelé tout au long du calcul aboutissant à leur définition. Plus précisément, les $C_{d_X}^k$ $R_{d_X}^k$ et $R_{ct}^{k,e}$ sont définis par la composante statique du courant circulant dans le circuit extérieur $I_k$, et tout le calcul découle de la considération d'un $E_k$ constant. Un changement de point statique entraînera une redéfinition des impédances.

Nous rappelons de plus que le modèle d'impédance jusqu'ici développé ne prend pas en compte l'influence que devrait avoir la porosité sur la complexité de l'interface électrolyte/électrode, et de l'impact que celle-ci a en hautes fréquences (au delà du kHz) sur l'impédance : c'est ce qui nous permet d'avoir cette visualisation simple des circuits équivalents. Nous y reviendrons au B.2.6. Pour l'heure, réduisons le modèle développé à un modèle à électrodes non dissociées.

## B.2.5. Modèle à électrodes non dissociées

Nous allons maintenant considérer la représentation END découlant des résultats du calcul d'impédance. Les tenants et les aboutissants de cette vision sont très largement discutés dans [Fon05], aussi nous n'y reviendrons pas. Au vu des rapprochements faits au B.2.1 et au B.2.2, nous pouvons considérer le circuit global de la Figure B-6 pour $Z_{FC}^k$ :

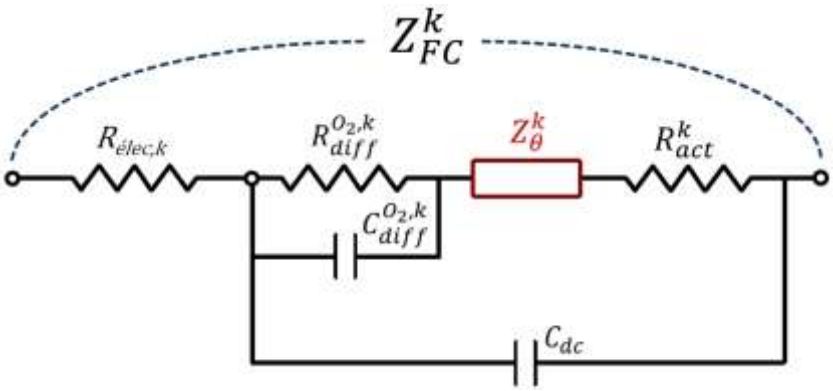



**Figure B-6 : Visualisation circuit du modèle d'impédance END de $Z_{FC}^k$**

Dans ce modèle, $R_{diff}^{O_2,k}$ et $C_{diff}^{O_2,k}$, correspondent aux $R_{diff}^{X,k}$ et $C_{diff}^{X,k}$ définis au B.2.3.
L'impédance $Z_\theta^k$ est associée à un phénomène manquant dans le modèle, engendrant des pertes qui d'une manière ou d'une autre vont, croissant avec la sécheresse de la cathode.
Nous voyons ici que $Z_\theta^k$ est d'office "prise dans l'influence de la double couche", et est donc fatalement incluse dans l'impédance faradique $Z_f^k$. En étudiant [Dia96], on se rend compte que même si $Z_\theta^k$ décrivait les limitations d'un phénomène quelconque d'électrosorption, pris en compte proprement par l'introduction d'étapes réactionnelles supplémentaires, il serait aussi sous l'influence de la double couche. Ce fait est donc indépendant de la nature du phénomène impliqué. La non dissociation des électrodes permet de plus de considérer un $Z_\theta^k$ sans présupposer de sa localisation.

Ceci étant dit, en vertu de ce qui a été dit plus haut, rappelons que la non dissociation des électrodes exposée par la Figure B-6 porte principalement sur la partie activation, donc sur le

$R_{act}^{k}$ et le $C_{dc}$. L'impédance de diffusion est très représentative de l'apport en $O_2$ à la cathode par hypothèse simplificatrice, mais elle a aussi un aspect global, provenant de la non dissociation des activations anodique et cathodique (définition d'un $\alpha$ global). Quant à $Z_{\theta}^{k}$, elle est d'office globalisé.

Nous allons pour finir faire une hypothèse concernant $Z_{\theta}^{k}$, qui pourra nous aider à discuter des résultats du modèle utilisé pour les extractions (et duquel $Z_{\theta}^{k}$ est absente) par la suite. Nous n'avons pas présupposé de la nature de l'intervention de $\theta$ : celle-ci peut être directe, et représenter l'apport en protons, par diffusion, à la réaction cathodique, à l'image de ce qui a été fait au Chapitre III. Si c'était le cas, $Z_{\theta}^{k}$ pourrait être écrite, à l'image de ce qui a été fait pour $Z_{diff}^{O_2,k}$, comme un circuit R//C. Si le $\theta$ intervient de manière indirecte, dans un mécanisme à étapes, de type électrosorption, alors le développement de $Z_{\theta}^{k}$ aurait pu se faire suivant la démarche que décrit J.-P. Diard dans [Dia02]. Or cette démarche aboutit, dans le cas le plus simple, à un $Z_{\theta}^{k}(p)$ du premier ordre, et donc à son équivalence avec l'impédance d'un circuit R//C : cette approche prive simplement le composant d'un comportement inductif basse fréquence, caractéristique du phénomène d'électrosorption, et pouvant apparaître sous certaines conditions restrictives.
Nous considérons donc qu'il y a de très fortes chances pour que l'on puisse, en première approche et sans présupposer du rôle joué par $\theta$, décrire $Z_{\theta}^{k}(p)$ comme sur la Figure B-7 :

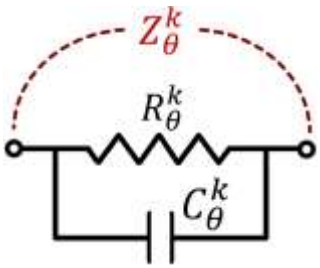



**Figure B-7 : Approche de $Z_{\theta}^{k}$ par un circuit $R_{\theta}^{k}//C_{\theta}^{k}$**

Par ailleurs, l'influence des câbles intervenant dans la chaine de mesure donne aux spectres un comportement inductif aux très hautes fréquences (impédance à partie imaginaire positive dans les hautes fréquences, Figure B-9). Comme cela est fait dans [Fon05], nous modéliserons cet effet par une simple bobine, dont l'inductance, $L_{élec}$, sera considérée constante et sera un paramètre extrait.
$Z_{FC}^{k}$ pourra alors être représentée en visualisation circuit finale END comme suit :

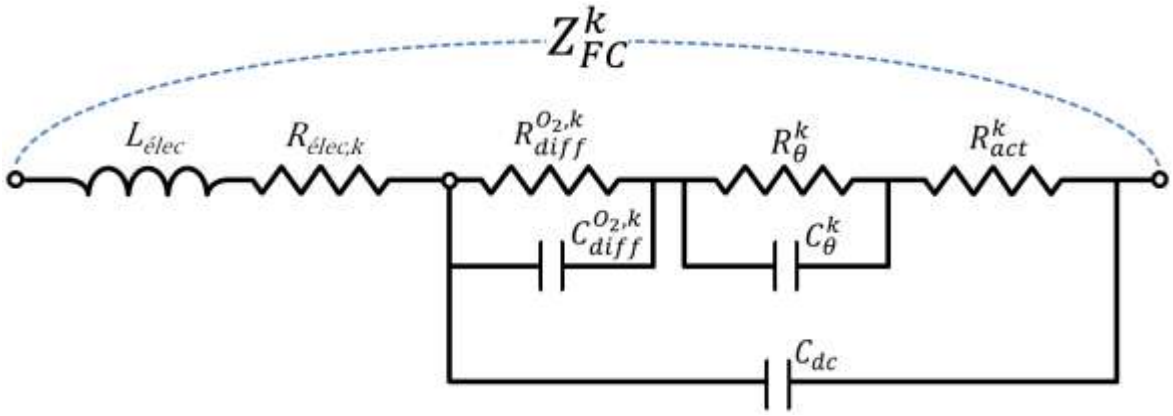



**Figure B-8 : Visualisation circuit du modèle d'impédance END de $Z_{FC}^{k}$**

Nous pouvons dès lors exprimer $Z_{FC}^{k}(p)$ pour ce circuit. Pour cela, posons :

● $Z_{diff}^{O_2,k}$, l'impédance de diffusion de l'$O_2$ :

$$Z_{diff}^{O_2,k}(p) = \frac{R_{diff}^{O_2,k}}{1 + R_{diff}^{O_2,k} C_{diff}^{O_2,k} p} \quad \textbf{(B-58)}$$

● $Z_{\theta}^{k}$, l'impédance d'intervention d'un intermédiaire $\theta$ :

$$Z_{\theta}^{k}(p) = \frac{R_{\theta}^{k}}{1 + R_{\theta}^{k}\, C_{\theta}^{k} p} \quad \textbf{(B-59)}$$

● $Z_{f}^{k}$, l'impédance faradique équivalente en END :

$$Z_{f}^{k}(p) = Z_{diff}^{O_2,k}(p) + Z_{\theta}^{k}(p) + R_{act}^{k} \quad \textbf{(B-60)}$$

● $Z_{f\|dc}^{k}$, l'impédance du bloc pris sous l'influence de la double couche :

$$Z_{f\|dc}^{k}(p) = \frac{Z_{f}^{k}(p)}{1 + Z_{f}^{k}(p) C_{dc} p} \quad \textbf{(B-61)}$$

Nous aurons alors :

$$Z_{FC}^{k}(p) = L_{elec}\, p + R_{elec} + Z_{f\|dc}^{k}(p) \quad \textbf{(B-62)}$$

## B.2.6. Prise en compte de la complexité de l'interface électrode/électrolyte sur l'impédance en HF

Il a été évoqué au B.2.4 que la complexité de l'interface électrode/électrolyte, due à la porosité et à la composition des électrodes, ne pouvait autoriser l'utilisation d'un circuit aussi simple que celui de la Figure B-6. Le trait caractéristique de ce fait a déjà été évoqué au Chapitre II, et est la pente à 45°, en repère orthonormé de Nyquist, que l'on peut observer sur la plupart des spectres (exemple sur la Figure B-9).

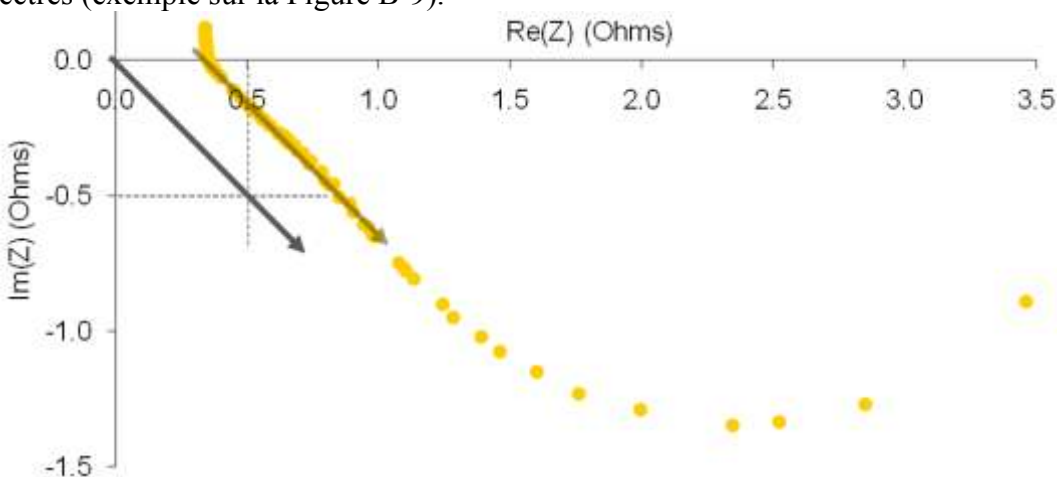



**Figure B-9 : Pente à 45°C en repère orthonormé de Nyquist (mesure µPEMFC LAPLACE)**

Si le modèle prend la forme d'un simple équivalent R//C, tel que celui de la Figure B-6, il ne

permet pas d'expliquer cette pente, et résulte en un spectre global composé de demi-cercles parfaits, plus ou moins intriqués.
Cette problématique est en fait commune à tous les composants électrochimiques (piles à combustibles, accumulateurs lithium-ions, électrolyseurs PEM, supercondensateurs…). Elle est même fondamentale dans le cas des supercondensateurs, puisque la complexité maximale est visée pour l'interface électrode/électrolyte, afin d'atteindre la plus grande valeur de capacité possible.

Un élément permettant d'approcher ce comportement hautes fréquences du spectre est l'emploi de fonctions de transfert à puissances non entières.
Pour exprimer nos impédances de diffusion, nous avons fait un développement de Taylor au voisinage de 0 sur la tangente hyperboliques entrant dans la définition de $Z_X^k(p)$ (Cf. Eq.(B-53) et Eq.(B-54)). C'est ce qui nous avait conduits à une vision R//C.

Nous aurions cependant pu aller plus loin, à l'image de ce qui est fait par S. Sailler et al. dans [Sai07], qui s'inspire directement des travaux de Delphine Riu ([Riu03]). En effet, l'approximation au voisinage de 0 de l'Eq.(B-53) peut être prolongée, toujours par développement de Taylor :

$$\frac{th(x)}{x} \sim \frac{1}{1+x^2/2} \sim \frac{1}{\sqrt{1+x^2}} \qquad \textbf{(B-63)}$$

L'apparition du terme $\sqrt{1+x^2}$ donnera alors lieu, dans la définition de $Z_X^k(p)$ , à :

$$Z_X^k(p) = \frac{R_{d_X}^k}{\left(1+\frac{\delta_X^{eff\,2}}{D_X^{eff}}p\right)^{0.5}} \qquad \textbf{(B-64)}$$

Soit, transposé à notre impédance de diffusion globalisée :

$$Z_{diff}^{O_2,k}(p) = \frac{R_{diff}^{O_2,k}}{\left(1+R_{diff}^{O_2,k}C_{diff}^{O_2,k}p\right)^{0.5}} \qquad \textbf{(B-65)}$$

Dans cette expression, $C_{diff}^{O_2,k}$ est logiquement redéfinie a une valeur double de celle qu'elle avait jusque là.
Nous voyons donc apparaître, au dénominateur, une puissance non entière (PNE), égale à 0.5. En réalité, ce simple ajout permet, moyennant quelques ajustements que nous éclaircirons par la suite, de représenter la pente à 45° obtenue sur les spectres. C'est ce que nous pouvons voir dans [Sai07] ou dans [Ift06].
Pourquoi cependant l'emploi d'une PNE représenterait-il la complexité de l'interface électrode/électrolyte (par extension, la porosité des électrodes) ? Tentons de remonter ce fil.

- ***Signification physique de la puissance non entière :***

L'impédance définie par l'Eq. (B-28), c'est-à-dire dans laquelle intervient le terme $th(x)/x$, est, en l'état, une impédance de Warburg issue de Nernst. Elle est formellement identique à ce qui est utilisé dans [Ift06] et [Sai07]. Or le terme en tangente hyperbolique est, comme cela est dit dans [Sai07], source d'instabilité numérique. C'est aussi en partie pour cela qu'il est

simplifié dans [Fon05]. Il y a alors deux méthodes pour contourner le problème *et* représenter la pente à 45°C.

● Le terme $th(x)/x$ peut être simplifié à l'aide d'un développement de Taylor en deux étapes. C'est ce que nous avons fait pour notre modèle à l'Eq.(B-63). Cela débouche, comme nous l'avons vu à l'Eq.(B-65), sur l'utilisation d'impédances d'ordre non entier.

● Le terme $th(x)/x$ peut aussi être décomposé en une série de Forester (Cf. [Riu03], [Gar03] ou [Ift06]). Ce dernier développement est le plus couramment utilisé, et permet d'exprimer l'impédance de diffusion comme une infinité de circuits R//C en série. Selon [Sai07], un minimum de 20 circuits élémentaires est requis pour permettre une bonne approximation de l'impédance de Warburg. Numériquement, cette solution est donc assez coûteuse. Cependant, [Sai07] montre qu'elle donne des résultats équivalents à ceux que l'on obtient par l'utilisation d'une PNE.
On retiendra donc qu'une impédance à puissance non entière est une représentation simple de l'impédance de l'association série d'une infinité de R//C.
Or, l'emploi d'une ligne de transmission, donc d'une association série d'une infinité de R//C, indépendamment des propriétés mathématiques d'une impédance de Warburg, est une méthode assez intuitive, et classiquement employée, pour représenter l'impact sur les diffusions de l'aspect fractal de l'interface électrode/électrolyte.

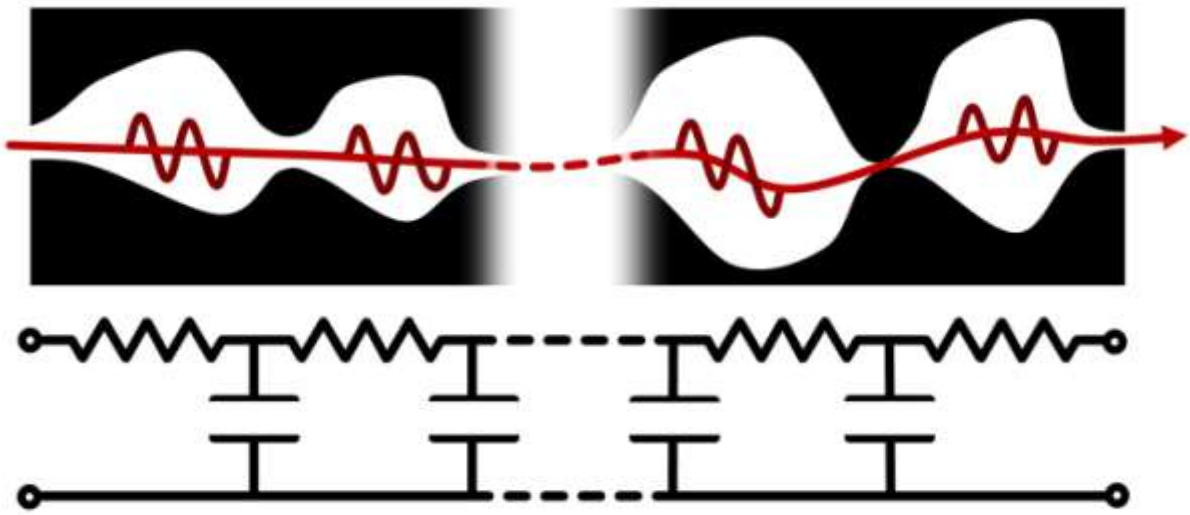


**Figure B-10 : Emploi d'une ligne de transmission générique, attribuant une dynamique à la circulation des gaz à chaque pore**

C'est ce que l'on peut voir dans [Eke99] pour la modélisation de l'impédance de la couche catalytique cathodique d'une PEMFC par exemple, mais aussi dans [Con99a] (p348) pour les super condensateurs, dans [Sim02] pour les accumulateurs Li-ion, ou de manière très générale pour tous les composants électrochimiques à interface électrode/électrolyte poreuse, dans [Bar05]. Dans ce cadre, la fragmentation de l'impédance de diffusion est l'image de la fragmentation du milieu, et de la succession de dynamiques élémentaires qu'il imprime à la circulation du gaz qui le traverse (une dynamique élémentaire est associée à un pore) Ce genre de représentation, trouvant sa source dans l'illustration directe de la porosité de l'interface, permet alors d'expliquer la pente à 45° de la Figure B-9.

Pour conclure, l'impact de la porosité des électrodes sur le transfert des espèces peut se

traduire directement par une impédance de diffusion en ligne de transmission, laquelle peut être vue comme étant la décomposition en série de Forester d'une impédance de Warburg, laquelle équivaut enfin à l'emploi d'une impédance à puissance non entière. En définitive, l'emploi d'une puissance non entière a une signification physique : il revient à la prise en compte de la porosité de l'interface. Cette approche donnant de bons résultats, et étant très simple à mettre en œuvre, c'est celle que nous retiendrons ici (elle avait aussi été retenue par [Fon05]).

Ceci étant dit, cette PNE, telle quel, découle mathématiquement du développement de Taylor du terme $th(x)/x$ des impédances de diffusion, et devrait donc être de 0.5 et, en toute rigueur, ne concerner que l'$O_2$.
Nous allons cependant, dans notre modèle, couper la PNE de son origine mathématique, en lui associant une fonction de représentativité de l'influence de la porosité des électrodes sur *toutes* les dynamiques impliquées dans la définition de $Z_{FC}^{k}$. Les PNE seront donc des paramètres extraits, et seront notées $\mathcal{N}_X$ selon l'objet X considéré. Nous aurons ainsi :

$$\begin{cases} Z_{diff}^{O_2,k}(p) = \dfrac{R_{diff}^{O_2,k}}{\left(1 + R_{diff}^{O_2,k} C_{diff}^{O_2,k} p\right)^{\mathcal{N}_{O_2}}} \\ Z_{\theta}^{k}(p) \quad = \dfrac{R_{\theta}^{k}}{\left(1 + R_{\theta}^{k}\, C_{\theta}^{k} p\right)^{\mathcal{N}_{\theta}}} \\ Z_{f\|dc}^{k}(p) = \dfrac{Z_{f}^{k}(p)}{\left(1 + Z_{f}^{k}(p) C_{dc} p\right)^{\mathcal{N}_{dc}}} \end{cases} \qquad \textbf{(B-66)}$$

Cette représentation est intéressante car, si un phénomène X est n'est pas très dépendant de la porosité de l'interface électrode/électrolyte, cela se répercutera sur sa PNE, qui sera alors telle que $\mathcal{N}_X \approx 1$. Cela reviendra alors à ramener la description de $Z_X^k$ à un simple R//C. Au contraire, si X est très sensible dans sa forme à la porosité, nous devrions extraire un $\mathcal{N}_X \approx 0.5$.
Concrètement, cette approche de modélisation, adaptée à celle de [Ift06], donnerait au minimum $\mathcal{N}_{O_2} = 0.5$. Nous n'aurions en revanche pas d'éléments sur $\mathcal{N}_\theta$.

L'utilisation de $\mathcal{N}_X$ pour chaque phénomène, et son extraction physique, sont empruntées aux travaux d'Olivier Rallières sur la modélisation des électrolyseurs PEM, eux aussi conduits sous la direction de C. Turpin. La thèse d'O. Rallières, menée en parallèle de celle-ci, a produit de très intéressants résultats de modélisation, et de nouvelles méthodes d'extraction. Elle sera malheureusement soutenue après celle que nous présentons ici, et ne peut donc être citée comme il se devrait.

## B.3. CONCLUSION SUR LE MODELE "DE BASE"

Nous disposons à ce point d'un modèle d'impédance "de base", c'est-à-dire ne prenant pas en compte les éléments de modélisation QS du Chapitre III. Ce modèle emprunte ses fondements au calcul réalisé par G. Fontès dans [Fon05], lui-même repris de [Dia96]. Moyennant certaines approximations, nous avons abouti à un circuit à électrodes non dissocié simple. A celui-ci a été ajoutée la prise en compte de la porosité de l'interface électrode/électrolyte, à travers l'introduction d'une puissance non entière $\mathcal{N}_{O_2}$ sur l'impédance de diffusion, inspirée

des travaux de [Ift06] et de [Riu03]. L'emploi de cette PNE, conformément aux travaux en cours d'Olivier Rallières, a été étendu à l'ensemble des phénomènes susceptibles d'êtres sensibles à la porosité de l'électrode. La valeur de la PNE a alors été libérée de son 0.5 théorique, faisant rentrer les $\mathcal{N}_X$ dans le rang des paramètres extraits.
Par ailleurs, un apport a été fait quant à l'ajout dans ce calcul d'impédance d'une espèce intermédiaire $\theta$. Sans présupposer de la nature du phénomène dont procédait l'intervention dans la réaction finale de $\theta$, nous avons pu établir que l'impédance associée, $Z_\theta^k$, d'une part se situait sous le condensateur de double couche, et d'autre part, avait de fortes chances d'être du premier ordre. Elle a elle aussi été altérée d'une PNE, $\mathcal{N}_\theta$.

Nous allons maintenant nous demander quelle pourrait être l'influence de $s$ sur l'impédance. Plus généralement, il nous faut discuter du rôle que pourraient avoir, en petit signal, les différents éléments intervenant dans la modélisation QS du bilan hydrique et de son impact, tels qu'ils ont été définis au Chapitre III. Autrement dit, il nous faut adapter le modèle d'impédance de base aux spécificités de la µPEMFC.

## B.4. IMPACT DES OBJETS DE MODELISATION QS SUR $Z_{FC}^k$

### B.4.1. De l'influence directe de $s_k(t)$

Au Chapitre III, $s_k$ avait une influence majeure sur la définition des pertes à chaque point QS $\mathcal{P}_k$. Cette influence devrait-elle apparaître directement dans le bilan d'impédance ?
Si c'était le cas, nous devrions reprendre le calcul à sa première ligne, c'est-à-dire au développement limité de Taylor de $I_f^k(t)$. Dans ce calcul, sans influence de $s_k(t)$, il avait été considéré que $I_f^k(t)$ dépendait au court du temps des $C_X^k(t)$ et de $E_k(t)$, ces variables étant alors considérées indépendantes les unes des autres.
Si nous nous calquons exactement sur la philosophie du calcul de [Dia96], alors $s_k(t)$ devrait être considéré comme une variable supplémentaire entrant dans la définition de $I_f^k(t)$, et indépendante des autres, quand bien même les $C_X^k(t)$ en dépendent fortement (les $C_X^k(t)$ sont en effet physiquement dépendants du $E_k(t)$ imposé, mais pourtant ce dernier est pris comme une variable dissociée par [Dia96]).
A l'image de ce qui est donné par l'Eq. (B-12), cette assertion impliquera le développement de Taylor au premier ordre suivant de $I_f^k(t)$ au voisinage de $I_f^k$ :

$$\Delta I_f^k(t) = \frac{\partial I_f^k}{\partial E_k}\Delta E_k(t) + \frac{\partial I_f^k}{\partial C_{Ox}^k}\Delta C_{Ox}^k(t) + \frac{\partial I_f^k}{\partial C_\theta^k}\Delta C_\theta^k(t) + \frac{\partial I_f^k}{\partial C_{Red}^k}\Delta C_{Red}^k(t) + \frac{\partial I_f^k}{\partial s_k}\Delta s_k(t) \qquad \textbf{(B-67)}$$

Avec :

$$\Delta s_k(t) = s_k(t) - s_k \qquad \textbf{(B-68)}$$

L'influence de $s(t)$ dans la suite du calcul devrait alors se jouer sur le terme $\left(\partial I_f^k/\partial s_k\right)\Delta s_k(t)$. Celui-ci, s'il est non nul, devrait impliquer l'existence d'une impédance supplémentaire $Z_s^k(p)$, définie par :

$$Z_s^k(p) = -R_{ct}^k \frac{\partial I_f^k}{\partial s_k} \frac{\Delta s_k(p)}{\Delta I_f^k(p)} \quad \textbf{(B-69)}$$

Le tout est donc de statuer sur la valeur de $\Delta s_k(t)$.

A ce sujet, à la fin du Chapitre III, nous avions vu qu'il y avait de fortes chances pour que la dynamique fort signal de $s$ s'exprime uniquement en ultra basse fréquence (entre 50µHz et 500µHz). Ces fréquences sont très inférieures à celles qui sont employées en spectroscopie d'impédance (au minimum 100mHz dans celles dont nous disposons). De ce fait nous pourrions conclure que, dans le cadre du modèle d'impédance, $\Delta s_k(t) = \Delta s_k(p) = 0$. Nous aurions alors :

$$Z_s^k(p) = 0 \quad \textbf{(B-70)}$$

De fait $s_k(t)$ n'aurait aucune influence dynamique dans la valeur finale de l'impédance $Z_{FC}^k$.
C'est au final l'hypothèse que nous retiendrons, car elle sera confortée par les simulations réalisées au Chapitre V, dans le cadre d'une modélisation fort signal, et de la résolution numérique de l'équation différentielle définissant $s(t)$. Nous procéderons alors au calcul de $\Delta s_k(t)$, et constaterons que cette amplitude de variation est négligeable aux plus faibles fréquences des spectres d'impédance (100mHz pour les spectres de N. Karst, 500mHz pour les nôtres), et qu'elle réduit lorsque l'on augmente la fréquence.

En revanche, le fait de considérer que $\Delta s_k(t) = 0$ n'enlève rien au fait que la partie statique de $s_k(t)$, c'est-à-dire $s_k$, aura une influence. En effet, à chaque point $\mathcal{P}_k$, $I_{lim}^{O_2,k}$, et donc $Z_{diff}^{O_2,k}(p)$, sera défini, en vertu du travail mené au Chapitre III, par la valeur QS prise par $s_k$, dépendante du courant externe QS $I_k$.

## B.4.2. Influence de la dépendance des $C_{O_2}^{surf,k}$ à $I_f^k(t)$

Nous avons introduit, au cours du Chapitre III, des concentrations de surface pour la vapeur d'eau et l'$O_2$, respectivement notées $C_{H_2O}^{surf,k}$ et $C_{O_2}^{surf,k}$, dépendantes de $I_f^k(t)$. Au paragraphe précédent, nous avons supposé que $\Delta s_k(t)$=0, ce qui annihile d'office l'éventuelle influence dynamique de $C_{H_2O}^{surf,k}$ sur l'impédance finale.
En revanche, il a été évoqué au B.1.2.3 que l'hypothèse de Nernst prise par [Fon05] pour calculer l'impédance de diffusion, et conservée par la suite, revenait à considérer que $\Delta C_{O_2}^{surf,k} = 0$.
Or, cette assertion est fausse. En effet,

$$\Delta C_{O_2}^{surf,k} = C_{O_2}^{surf,k}(t) - C_{O_2}^{surf,k} \quad \textbf{(B-71)}$$

Par définition de $C_{O_2}^{surf,k}$ (Cf. (III-87)) nous avons donc :

$$\Delta C_{O_2}^{surf,k} = \left(C_{O_2,a}^{\infty} - Z_{d\|c}^{eff} \frac{I_f^k(t)}{4\mathcal{F}}\right) - \left(C_{O_2,a}^{\infty} + Z_{d\|c}^{eff} \frac{I_f^k}{4\mathcal{F}}\right) \quad \textbf{(B-72)}$$

Soit :

$$\Delta C_{O_2}^{surf,k} = Z_{d\|c}^{eff} \frac{\Delta I_f^k}{4\mathcal{F}} \neq 0 \quad \textbf{(B-73)}$$

Nous n'avons pu refaire une résolution petit signal de l'équation de Fick, en prenant en compte cette information. Celle-ci ne permet pas d'utiliser l'hypothèse de Nernst à l'échelle du milieu cathodique, ce qui rigoureusement rend le calcul très complexe.
Nous pourrions peut être contourner le problème, en reformulant cette hypohèse à l'échelle du système cathode+atmosphère, en introduisant une longueur $\delta$ telle qu'à cette distance du site actif, quel que soit le milieu traversé, la concentration en $O_2$ est constante, fixée par l'atmosphère, et égale à $C_{O_2,a}^{\infty}$. Le coefficient de diffusion utilisé devrait alors contenir l'information de la diffusivité de l'$O_2$ dans le milieu poreux *et* dans l'atmosphère.
Cela aboutirait à une formulation de l'impédance de diffusion similaire dans la forme (R//C avec puissance non entière), mais le $\delta$ et le $D_{O_2}^{eff}$ ne seraient pas comparables à ceux que nous avons utilisé au Chapitre III pour la diffusion de l'$O_2$.

Nous resterons donc sur le calcul tel qu'il a été mené, et constaterons que les simplifications qui ont été faites permettent tout de même de parvenir à des résultats satisfaisants.

## B.4.3. Prise en compte de la diffusion protonique

### B.4.3.1. Position de l'impédance associée dans le circuit

Au Chapitre III, nous sommes parvenus à modéliser l'influence des conditions atmosphériques sur la µPEMFC en introduisant une perte définie par une diffusion, potentiellement limitante, des protons à l'interface électrode/électrolyte. Celle-ci, telle qu'elle était représentée, était très dépendante du contenu en eau des pores. Un faible contenu en eau pouvait potentiellement impliquer une interdiction d'accès à une grande quantité de sites actifs, traduite par des pertes par diffusion des protons assez importantes.
La question est : comment prendre en compte cette diffusion protonique dans notre modèle d'impédance ?
Une première solution serait de considérer que le $Z_{\theta}^{k}$ défini plus haut est en réalité la représentation de cette diffusion. Celle-ci serait donc "prise dans l'influence de la double couche".
Cependant, nous avons de bonnes raisons de penser que ce n'est pas le cas. Celles-ci nous viennent en grande partie du raisonnement que l'on peut mener en étudiant la modélisation qui est classiquement faite de la couche de passivation (SEI) des accumulateurs Li-Ion, et en faisant le lien entre les propriétés d'une telle couche, et notre problème.

La couche de passivation d'un accumulateur Li-ion est une couche, comme son nom l'indique, passive, se formant naturellement à l'interface anode/électrolyte. Le phénomène est décrit en détails dans [Bar05] (p447), et est caractérisé dans [Leg00]. Cette couche est très importante, puisqu'elle permet d'empêcher l'auto décharge de l'accumulateur au repos. En contrepartie, elle peut gêner l'accès des ions $Li^+$ à leur site d'insertion à l'électrode. Il y a donc un équilibre à trouver dans sa structure et sa géométrie, pour que le compromis soit idéal.
La couche de passivation est donc *un élément rendant plus ou moins difficile la circulation d'un $Li^+$ entre son point de sortie de l'électrolyte, et le site d'électrode où il doit se rendre*.
D'une part, cette circulation est la plupart du temps (Cf. [Bar05]) décrite comme une diffusion ionique prenant place dans la couche de passivation, et ayant une dynamique propre. Elle est à ce titre représentée comme un circuit R//C.
D'autre part, ce circuit R//C est positionné *en dehors* de la boucle du condensateur de double couche, donc en série avec celle-ci, comme le montre la Figure B-11 : la diffusion dans la

couche de passivation est vue comme un prolongement de la circulation des ions dans l'électrolyte avant l'arrivée aux sites actifs.

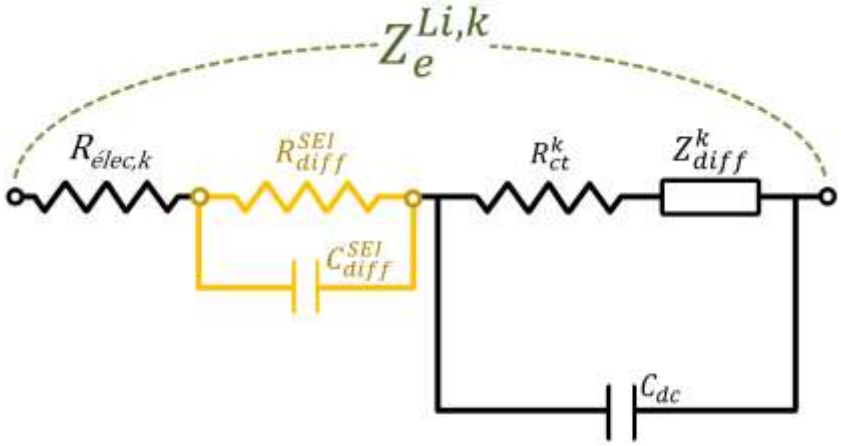



**Figure B-11 : Représentation circuit standard de l'impédance d'électrode d'un accumulateur Li-Ion telle que classiquement modélisée [Bar05]**

Or, il est possible d'établir une similitude entre le rôle de la couche de passivation vis-à-vis des $Li^+$ d'un accumulateur, et le rôle de l'eau des pores vis-à-vis des $H^+$ de la µPEMFC.

Tel que le problème est décrit au Chapitre III (Cf. Figure III-6), l'eau des pores assure, du point de vue des $H^+$ sortant du Nafion, un accès aux sites actifs supportés par le carbone de l'électrode. Elle est donc *un élément rendant plus ou moins difficile la circulation d'un $H^+$ entre son point de sortie de l'électrolyte, et le site d'électrode où il doit se rendre.*
L'eau interstitielle peut donc être vue comme une couche de passivation à géométrie variable : plus il y aura d'eau, moins cette couche limitera la diffusion des protons, et inversement. La couche d'eau se comporte alors comme un prolongement de l'interface du point de vue des protons.

A ce titre, nous allons considérer qu'à l'image de ce qui est fait pour les accumulateurs Li-ion, l'impédance $Z_{diff}^{H^+,k}$ associée à la diffusion de protons, telle que nous l'avons décrite au Chapitre III, doit être mise en *série* avec la boucle de double couche. Nous pouvons le représenter sous la forme d'un circuit simple, en faisant abstraction de l'emploi des ordres non entiers (Figure B-12).

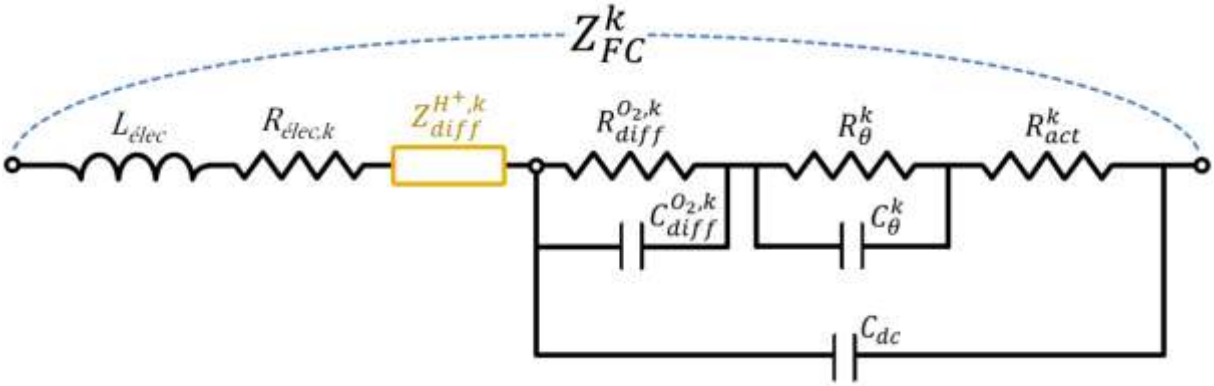



**Figure B-12 : Visualisation circuit du modèle d'impédance END de $Z_{FC}^k$ avec introduction de $Z_{diff}^{H^+,k}$**

Ce type de représentation de l'influence petit signal de la diffusion des protons à l'interface est

au passage similaire à celle qui est adoptée dans [Mer02] (premiers travaux de modélisation de la PAC réalisés au LEEI, devenu le LAPLACE), qui ne fait qu'évoquer l'existence nécessaire, au vu des spectres d'impédance, de cette diffusion, sans la spécifier.
Dans cette formulation, il est automatiquement supposé que $\theta$ n'intervient pas de manière directe dans la réaction cathodique, et que donc $Z_\theta^k$, dont l'origine physique n'avait pas été fixée, ne décrit pas la diffusion protonique. Cela a de fortes de chances de vouloir dire qu'elle représente un mécanisme quelconque d'électrosorption. Dans le cas où il s'agirait d'un mécanisme d'électrosorption des protons à la cathode, nous pourrions visualiser l'intervention de $\theta$ dans la réaction employée pour le calcul d'impédance, et donc le circuit de la Figure B-12 comme suit :
Les protons circulent dans la membrane de l'anode vers la cathode. A la cathode, à l'interface électrolyte/électrode, ils doivent diffuser dans une couche d'eau, avec plus ou moins de difficulté, pour arriver au voisinage du site actif : cela engendre des pertes. Une fois qu'ils sont arrivés à destination, ils doivent passer par une étape d'adsorption pour intervenir dans la réaction en tant qu'espèce intermédiaire $\theta$ : cette étape engendre elle aussi des pertes.
On remarquera que cela correspondrait au calcul tel que développé par [Dia96], dans lequel l'impédance générée par le mécanisme d'électrosorption apparaît sous le condensateur de double couche.
En adoptant ce point de vue, nous sommes dans la forme cohérents avec certains constats du Chapitre III. Dans celui-ci, une disparité des paramètres avait été constatée : le paramètre $I_0^0$, d'une part, variait de manière anormale avec la température, et d'autre part, toute manipulation à son encontre semblait devoir se répercuter sur les paramètres définissant $\eta_{diff}^{H^+}$. Dans ce cadre, une modification des dépendances à la saturation semblaient ne mener nulle part. Il avait alors été supposé l'existence d'un phénomène oublié du modèle, jouant un rôle important dans l'apport/réaction des protons aux sites actifs, *en addition* de leur diffusion, et générant des pertes $\eta_\theta^{H^+}$. Le mécanisme d'électrosorption des protons avait alors été mentionné, sans avoir été décrit en précision, comme étant un candidat potentiel, intervenant au plus près de la réaction, suite à la diffusion des protons, et étant lui aussi sensible à la quantité d'eau présente dans le milieu poreux de la cathode (limitation de la qualité d'adsorption en l'absence d'une quantité d'eau suffisante).
Ici, nous pourrions avoir fait apparaître une impédance d'électrosorption $Z_\theta^k$, *associables* aux pertes manquantes du modèle QS, $\eta_\theta$.
Nous verrons que les comportements des spectres réalisés par N. Karst au fil des courbes QS du Chapitre III, et leur analyse, seront cohérents avec cette théorie. Cela tendra à confirmer que notre modèle, QS comme petit signal, en l'état actuel, souffre d'une description trop simple, et qu'il ne devrait pas faire l'économie de l'introduction d'une étape d'électrosorption intermédiaire proprement décrite.

### B.4.3.2. Définition de $Z_{diff}^{H^+,k}$

Pour spécifier $Z_{diff}^{H^+,k}$, nous calquerons la définition de $Z_{diff}^{O_2,k}$. Cette impédance prendra donc les traits d'un circuit R//C, défini par :

$$R_{diff}^{H^+,k} = \frac{RT}{\beta_{H^+} n\mathcal{F}} \frac{1}{\left(I_{lim}^{H^+,k} - (I_k + I_n)\right)} \qquad \textbf{(B-74)}$$

Et :

$$C_{diff}^{H^+,k} = \frac{\delta_{H^+}^{eff,k\,2}}{D_{H^+}^{eff,k} R_{diff}^{H^+,k}} \tag{B-75}$$

Nous doterons de plus $Z_{diff}^{H^+,k}$ d'une PNE notée $\mathcal{N}_{H^+}$ :

$$Z_{diff}^{H^+,k}(p) = \frac{R_{diff}^{H^+,k}}{\left(1 + R_{diff}^{H^+,k} C_{diff}^{H^+,k} p\right)^{\mathcal{N}_{H^+}}} \tag{B-76}$$

La représentation circuit finale de $Z_{FC}^{k}$, abstraction faite des PNE, pourra donc être celle de la Figure B-13.

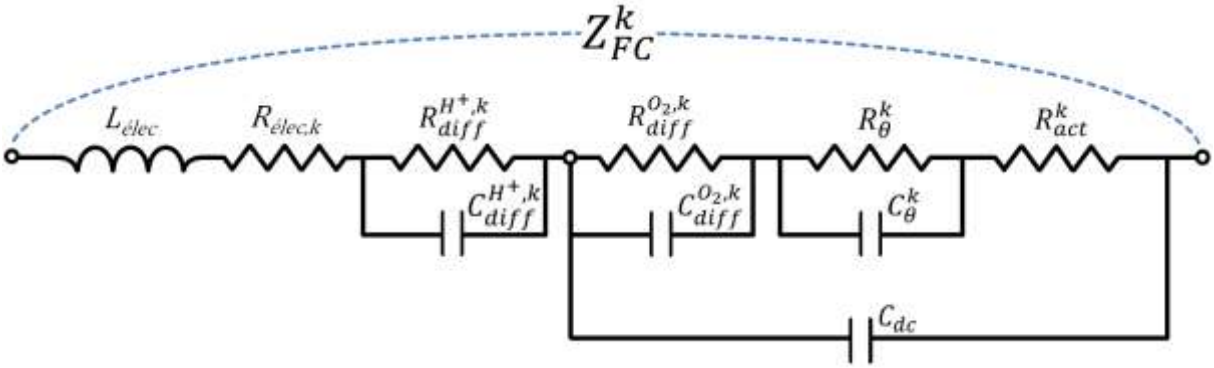



**Figure B-13 : Visualisation circuit du modèle d'impédance END de $Z_{FC}^{k}$ avec $Z_{diff}^{H^+,k} = R_{diff}^{H^+,k} // C_{diff}^{H^+,k}$ ; (PNE=1)**

Il est important de noter qu'en plaçant la $Z_{diff}^{H^+,k}$, sous la forme d'un R//C, en série avec la boucle de double couche, nous apportons mathématiquement la possibilité au modèle à électrodes non dissociées d'expliquer l'existence du "petit cercle HF" souvent commenté au Chapitre II, alors quantifié par une grandeur "$R_1$", assimilable à son diamètre. La Figure B-14 rappelle l'allure de ce petit cercle et de ses possibles variations, occasionnées ici dans le cadre d'un saut de spectres.

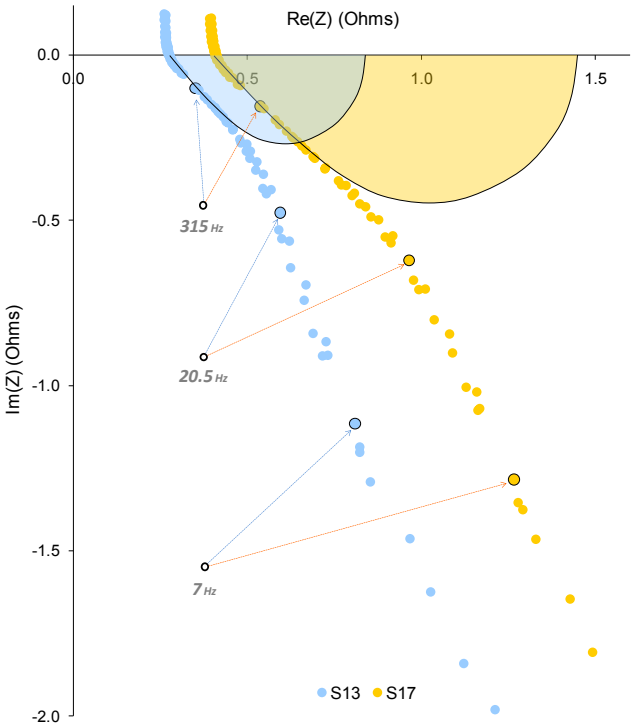



**Figure B-14 : Saut de spectres à 800mV: ZOOM HF et impact grossier du saut sur $R_1$**

Sans l'existence dans le modèle d'un circuit R//C, doté dune PNE, et en série avec la boucle de la double couche, il serait impossible d'arriver à ce résultat.
C'est pourquoi dans la littérature, en l'absence d'une considération de la diffusion des protons à l'interface, le petit cercle est souvent attribué à la dynamique d'activation, peu limitée et rapide, de la réaction anodique (qui dans une vision classique à électrodes dissociées serait elle aussi représentée par un R//C en série avec la double couche cathodique).
Cependant, nous avions constaté que ce petit cercle était d'autant plus grand que la sécheresse à la cathode était avérée, ce qui nous avait conduits à penser qu'il pouvait être la signature d'un problème cathodique d'apport en protons. Qualitativement, le modèle tel qu'il est exprimé est donc potentiellement cohérent avec la mesure. $Z_{diff}^{H^+,k}$ devra cependant être paramétrée de manière à traduire une dynamique rapide. Il faudra par la même occasion que ce paramétrage, à travers la définition de $R_{diff}^{H^+,k}$ donnée par l'Eq.(B-74), résulte en des $I_{lim}^{H^+,k}$ qui, réinjectés dans le modèle QS, permettent de décrire la diffusion protonique QS de la même manière que cela a été fait au Chapitre III.
Si cela fonctionnait, cela remettrait sérieusement en question l'hypothèse selon laquelle les petits cercles aux hautes fréquences seraient dus à la dynamique d'activation anodique.

## B.5. CONCLUSION SUR LA CONSTRUCTION DU MODELE FINAL

Nous avons construit un modèle d'impédance à électrodes non dissociées de la µPEMFC, dont la forme finale est donnée par la Figure B-14. Celui-ci a été pu être formulé à partir d'objets déjà utilisées dans le modèle QS du Chapitre III : cela rendra possible la comparaison entre les deux. Nous serons donc capables, de vérifier la cohérence de la représentation du fonctionnement physique QS que nous nous sommes faite, en testant sa robustesse à l'extension au petit signal. Dans cette entreprise, il faudra néanmoins rester prudents, car certaines hypothèses ont dues êtres faites dans le calcul d'impédance, notamment concernant

la variation de la concentration d'$O_2$ à la surface de la cathode.

Suite aux constats d'insuffisance du modèle QS, nous avons introduit un intermédiaire $\theta$ très général, de manière à avoir accès à l'impédance $Z_\theta^k$ associée, et à sa position dans l'impédance globale. Par analogie avec la modélisation classique de la couche de passivation des accumulateurs Li-Ion, nous avons par ailleurs établi que l'impédance de diffusion des protons $Z_{diff}^{H^+,k}$ ne pouvait être sous la double couche, et donc ne pouvait être confondue avec $Z_\theta^k$.
Pour les raisons que nous donnerons par la suite, $Z_\theta^k$ sera absent du modèle petit signal employé, cela nous ramenant à l'absence d'un $\eta_\theta$ du modèle QS. Le Chapitre IV montre que, comme en QS, cette omission pourrait presque passer inaperçue, et être compensée discrètement par le paramétrage des autres impédances. Cependant, l'étude croisée des domaines QS et petit signal, rendue possible par la construction de notre modèle, la mettra potentiellement à jour, et confirmera les intuitions formulées au Chapitre III, selon lesquelles il manquerait un $\eta_\theta$ à la modélisation QS.

# ANNEXE C

## EXTRACTIONS PETIT SIGNAL, COMPLEMENTS

# C.1. EXTRACTIONS MSP A 30°C

Nous exposons dans ce paragraphe les extractions de paramètres réalisées sur les spectres de N.Karst réalisés à $\langle T_{FC}^{th} \rangle = T_a = 30°C$, en vertu du formalisme adopté au Chapitre IV. Les paramètres "supposés constants sont rappelés dans le Tableau C-2, et les $C_{dc}$ et les $I_n$ extraits à 30°C, dans le Tableau C-1.

| | $\langle T_{FC}^{hyp} \rangle =$ 30°C | | | |
|---|---|---|---|---|
| $HR_a$ (%) | *70* | *50* | *30* | *10* |
| $C_{dc}$ ($10^{-2}$ F) | 1.98 | 1.82 | 1.66 | 1.27 |
| $I_n$ ($10^{-4}$A) | 1.25 | 1.19 | 1.23 | 3.18 |

**Tableau C-1 : $C_{dc}$ et les $I_n$ extraits à partir des $S_0$ à 30°C**

| *Elément modélisé* | *Paramètres* | *Valeurs* | *unités* |
|---|---|---|---|
| Induction HF | $L_{élec}$ | $10^{-6}$ | H |
| Activation $(R_{act}^k)$ | $\alpha$ | 0.3 [*provenant du QS au Chapitre III*] | ∅ |
| Double couche $(Z_{f\|dc}^k)$ | $\mathcal{N}_{dc}$ | 0.95 | ∅ |
| Diffusion de l'$O_2$ $(Z_{diff}^{O_2,k})$ | $\beta_{O_2}$ | 0.09 [*QS Chap. III*] | ∅ |
| | $C_{diff}^{O_2}$ | 0.005 | F |
| | $\mathcal{N}_{O_2}$ | 0.55 | ∅ |
| Diffusion des $H^+$ $(Z_{diff}^{H^+,k})$ | $\beta_{H^+}$ | 0.1 [*QS Chap. III*] | ∅ |
| | $C_{diff}^{H^+}$ | 0.01 | F |
| | $\mathcal{N}_{H^+}$ | 0.45 | ∅ |

**Tableau C-2 : Paramètres indépendants de $\mathcal{P}_k$ extraits**

## C.1.1. $HR_a$ = 50%

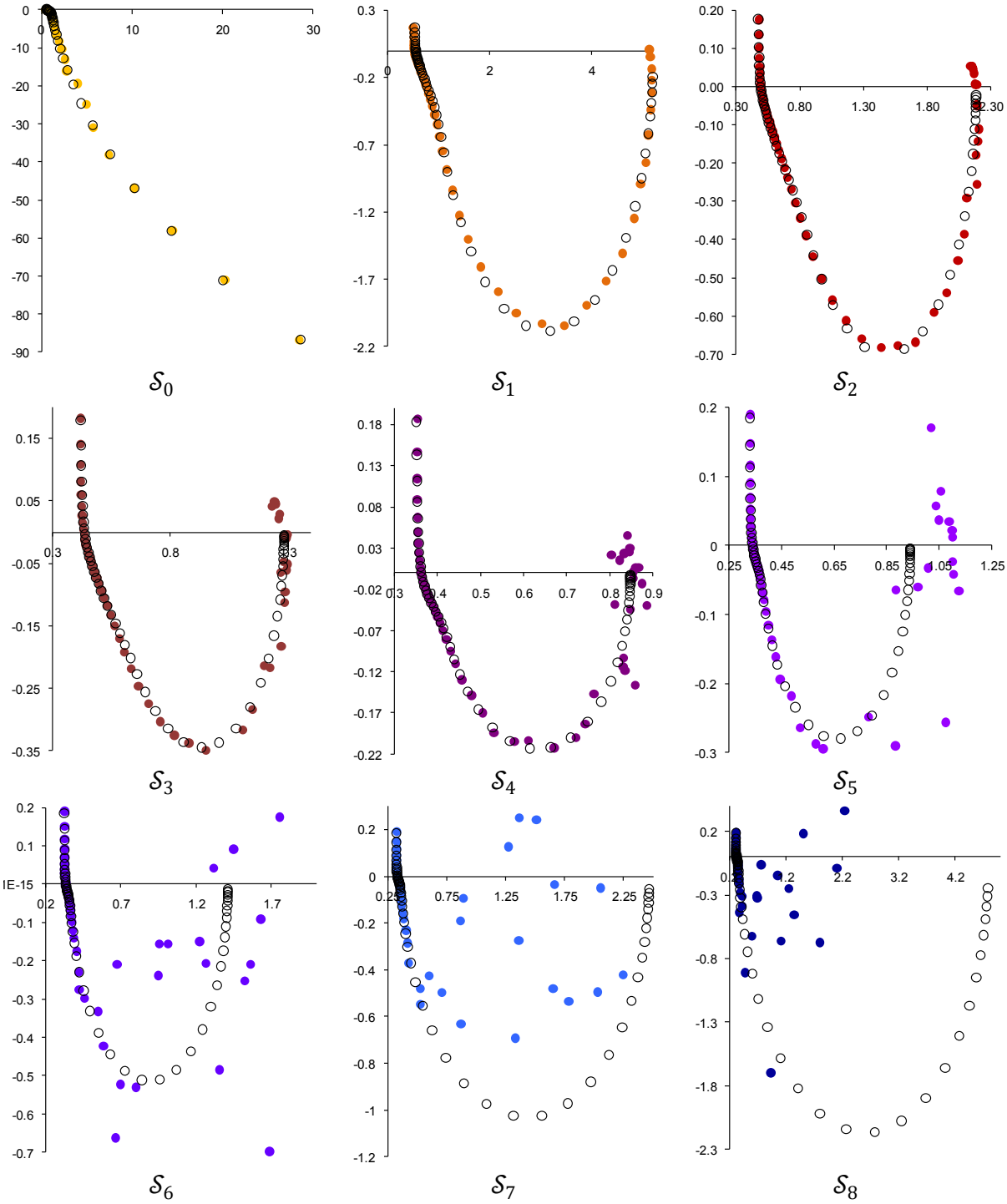



**Figure C-1 : Comparaison des modèle/mesure à (30°C;50%) (● mesure, ○ modèle)**

| | $\mathcal{S}_0$ | $\mathcal{S}_1$ | $\mathcal{S}_2$ | $\mathcal{S}_3$ | $\mathcal{S}_4$ | $\mathcal{S}_5$ | $\mathcal{S}_6$ | $\mathcal{S}_7$ | $\mathcal{S}_8$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $I_{FC}^{k}$ (A) | 0 | 0.011 | 0.052 | 0.144 | 0.321 | 0.441 | 0.525 | 0.606 | 0.645 |
| $R_{élec,k}$ (Ω) | 0.546 | 0.515 | 0.460 | 0.410 | 0.345 | 0.325 | 0.320 | 0.317 | 0.315 |
| $I_{lim}^{H^+,k}$ (A) | 0.26 | 0.3 | 0.45 | 0.8 | 2.2 | 3.5 | 4 | 4.1 | 4.2 |
| $I_{lim}^{O_2,k}$ (A) | 7 | 0.353 | 0.31 | 0.53 | 0.808 | 0.747 | 0.683 | 0.677 | 0.685 |

**Tableau C-3: Paramètres dépendants de $\mathcal{S}_k$ extraits à (30°C;70%)**

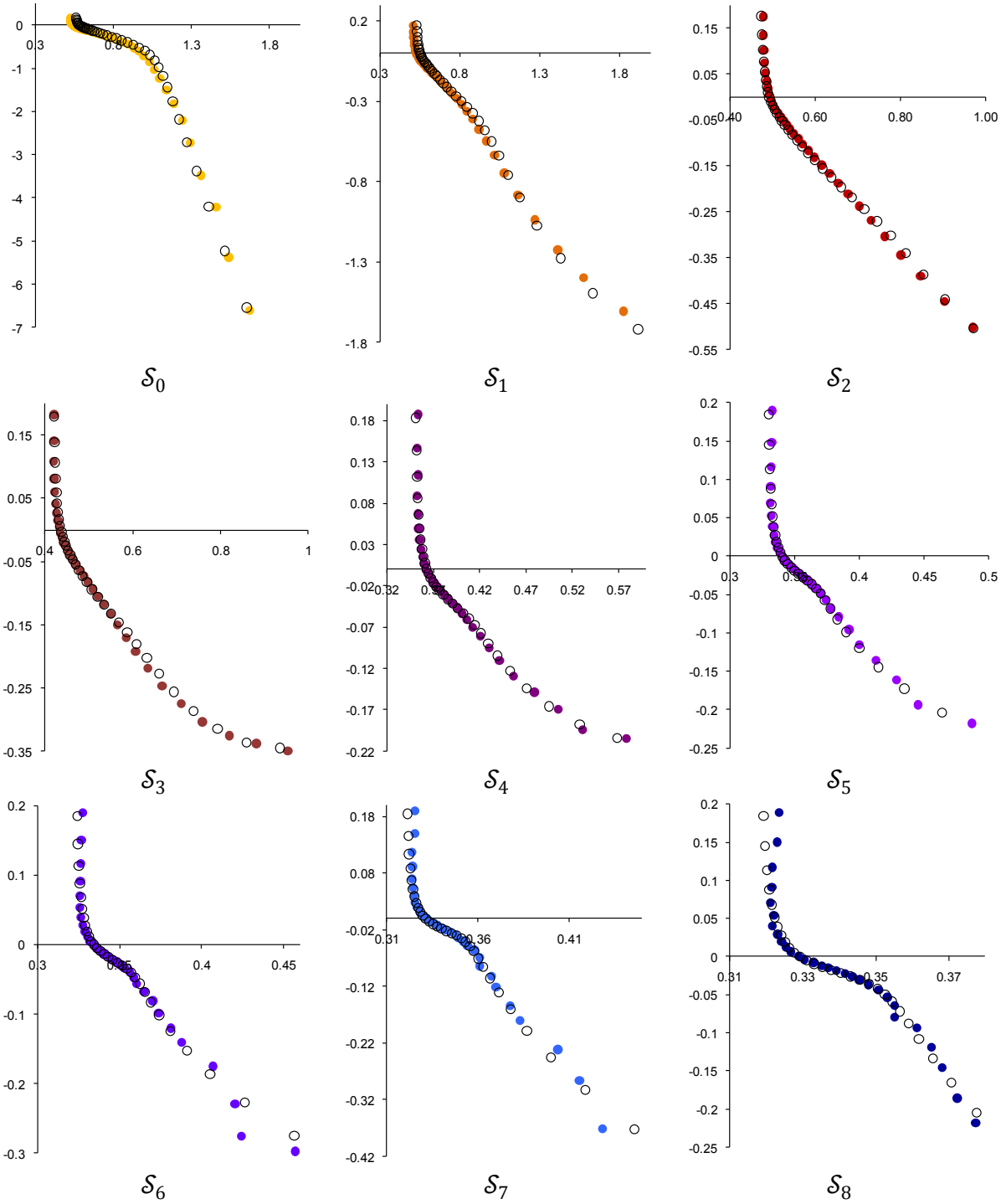



**Figure C-2 : Comparaison des modèle/mesure à (30°C;50%), Zoom HF**
**(● mesure, ○ modèle)**

## C.1.2. $HR_a$ = 30%

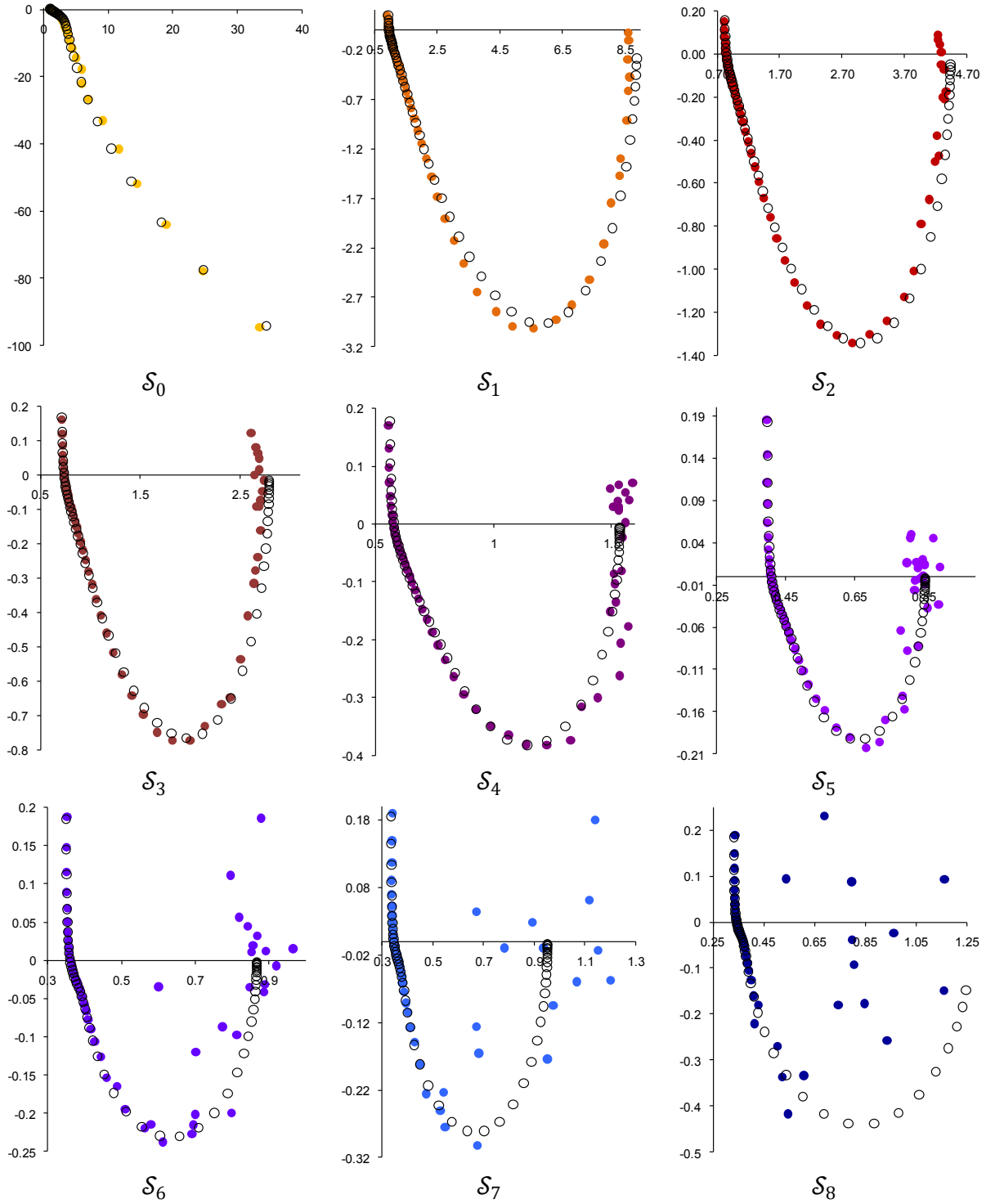



**Figure C-3 : Comparaison des modèle/mesure à (30°C;30%) (● mesure, ○ modèle)**

| | $\mathcal{S}_0$ | $\mathcal{S}_1$ | $\mathcal{S}_2$ | $\mathcal{S}_3$ | $\mathcal{S}_4$ | $\mathcal{S}_5$ | $\mathcal{S}_6$ | $\mathcal{S}_7$ | $\mathcal{S}_8$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $I_{FC}^{k}$ (A) | 0 | 0.009 | 0.032 | 0.072 | 0.163 | 0.388 | 0.575 | 0.710 | 0.760 |
| $R_{élec,k}$ (Ω) | 1 | 0.88 | 0.79 | 0.69 | 0.55 | 0.3 | 0.345 | 0.33 | 0.328 |
| $I_{lim}^{H^+,k}$ (A) | 0.062 | 0.055 | 0.110 | 0.215 | 0.7 | 2.1 | 3.2 | 3.6 | 3.8 |
| $I_{lim}^{O_2,k}$ (A) | 7 | 0.287 | 0.264 | 0.322 | 0.469 | 0.913 | 0.941 | 0.991 | 0.932 |

**Tableau C-4: Paramètres dépendants de $\mathcal{S}_k$ extraits à (30°C;30%)**

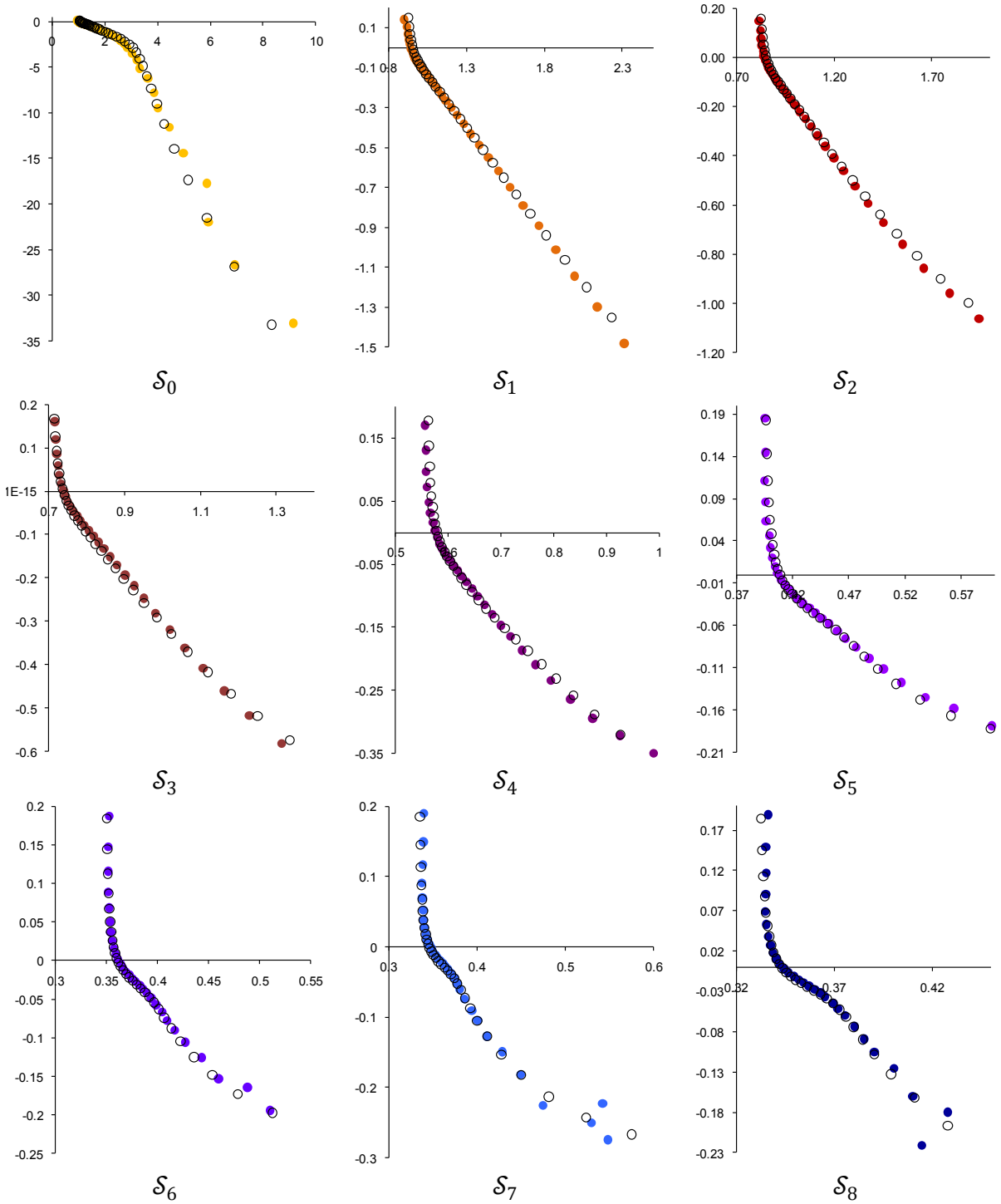



**Figure C-4 : Comparaison des modèle/mesure à (30°C;30%), Zoom HF**

**(● mesure, ○ modèle)**

## C.1.3. $HR_a$ = 10%

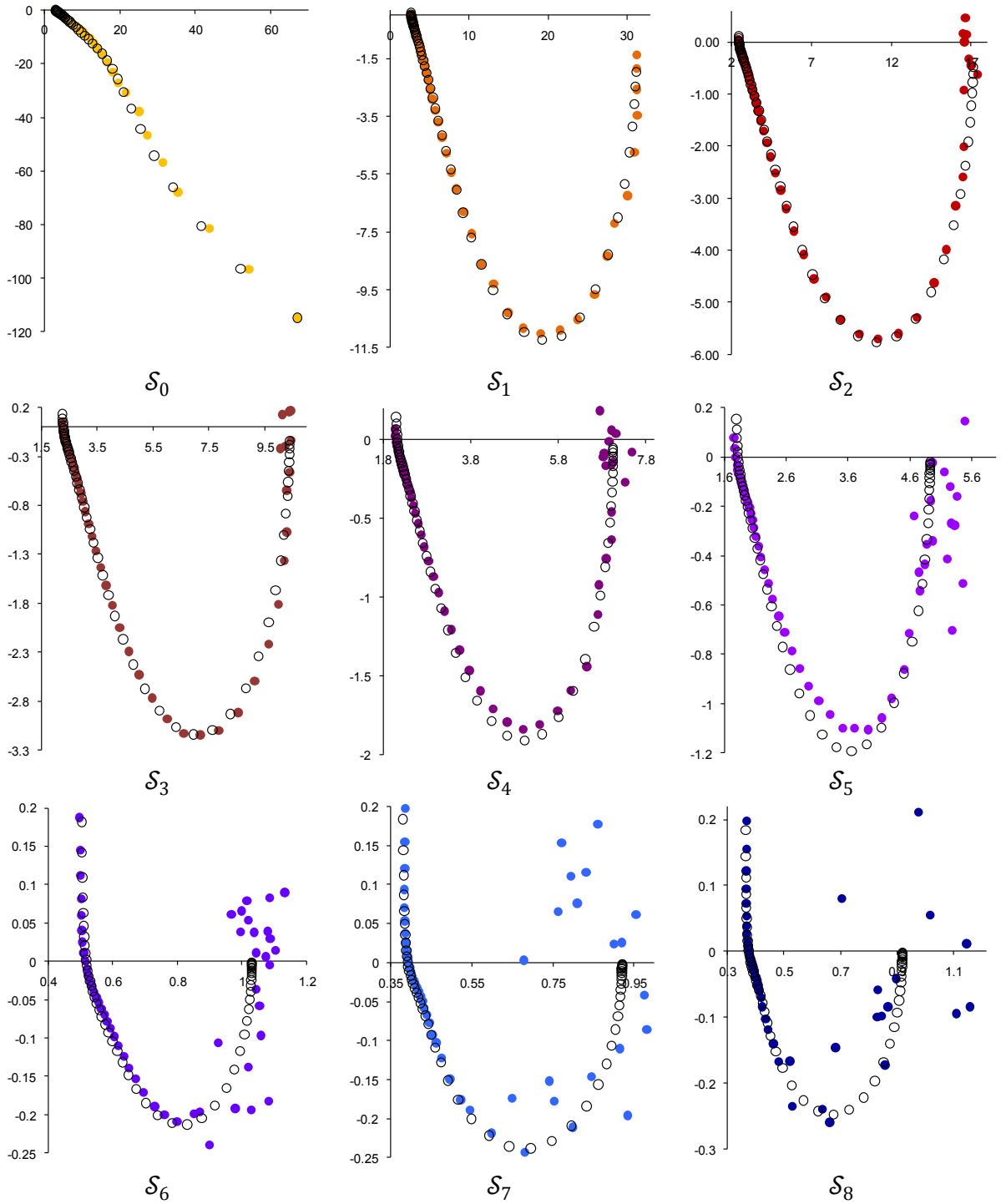



**Figure C-5 : Comparaison des modèle/mesure à (30°C;10%) (● mesure, ○ modèle)**

| | $\mathcal{S}_0$ | $\mathcal{S}_1$ | $\mathcal{S}_2$ | $\mathcal{S}_3$ | $\mathcal{S}_4$ | $\mathcal{S}_5$ | $\mathcal{S}_6$ | $\mathcal{S}_7$ | $\mathcal{S}_8$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $I_{FC}^{k}$ (A) | 0 | 0.003 | 0.007 | 0.016 | 0.028 | 0.067 | 0.390 | 0.665 | 0.777 |
| $R_{élec,k}$ (Ω) | 2.780 | 2.500 | 2.330 | 2.200 | 2.050 | 1.750 | 0.496 | 0.375 | 0.358 |
| $I_{lim}^{H^+,k}$ (A) | 0.009 | 0.012 | 0.022 | 0.040 | 0.066 | 0.124 | 1.5 | 2.9 | 3.1 |
| $I_{lim}^{O_2,k}$ (A) | 14 | 14.000 | 12.7 | 11 | 9.71 | 0.712 | 0.865 | 1.009 | 1.1 |

**Tableau C-5: Paramètres dépendants de $\mathcal{S}_k$ extraits à (30°C;10%)**

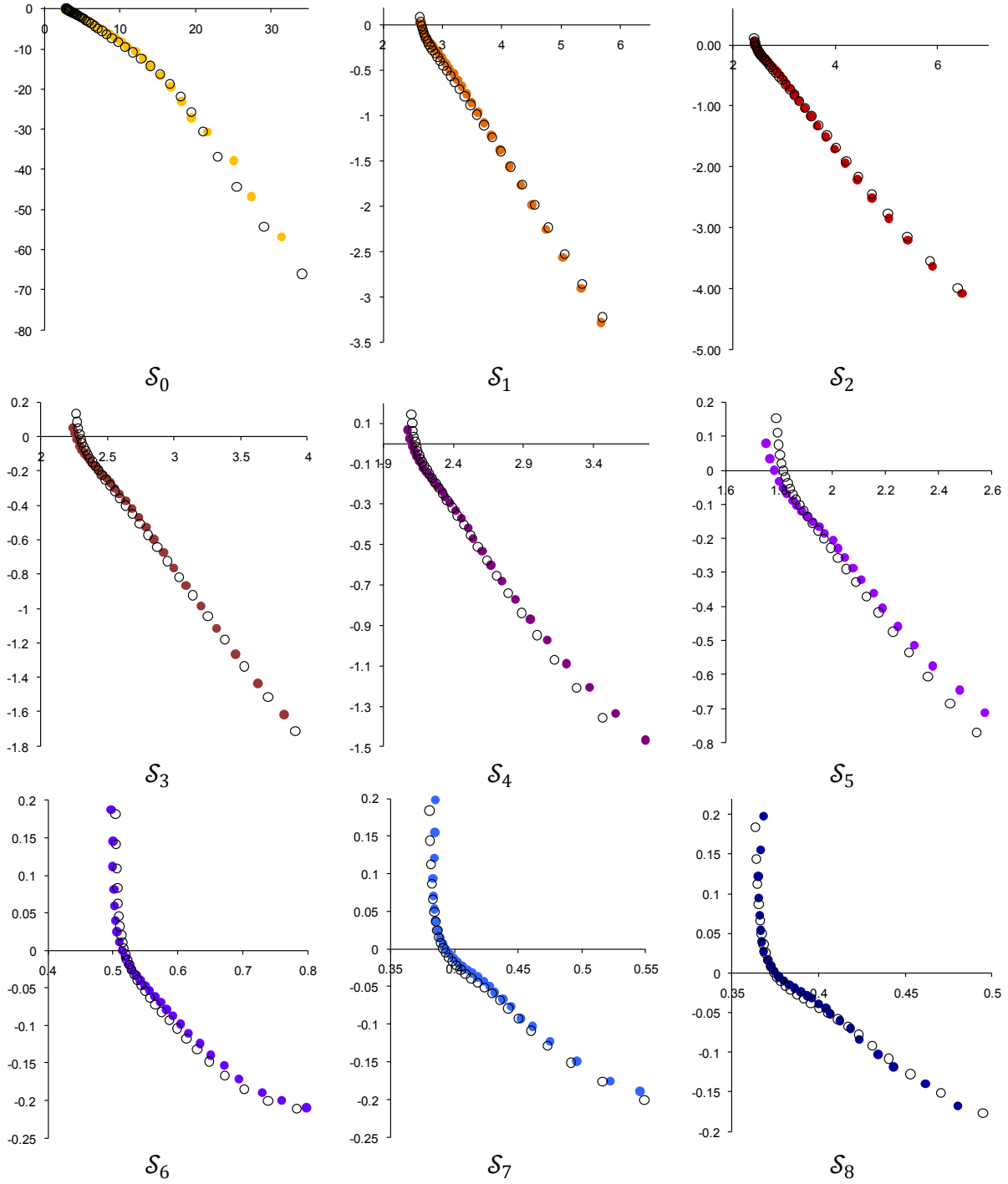



**Figure C-6 : Comparaison des modèle/mesure à (30°C;10%), Zoom HF**

**(● mesure, ○ modèle)**

## C.2. EXTRACTION A 45°C DES PARAMETRES OBTENUS A 30°C

Il s'agit ici de voir d'extraire *au mieux* les $I_{lim}^{X,k}$ pour les spectres réalisés à 45°C, à partir du jeu de paramètres constants obtenu à 30°C (Tableau C-2). Certains spectres donneront l'impression de ne pas avoir été correctement paramétrés, mais ce sera pourtant bien le mieux que l'on puisse faite avec un jeu de paramètres *constants*, quel qu'il soit. Les $C_{dc}$ et les $I_n$ extraits à 45°C, dans le Tableau C-6.

| | $\langle T_{FC}^{hyp} \rangle =$ **45°C** | | | |
|---|---|---|---|---|
| $\boldsymbol{HR_a}$ (%) | ***70*** | ***50*** | ***30*** | ***10*** |
| $\boldsymbol{C_{dc}}$ ($10^{-2}$ F) | 1.56 | 1.48 | 1.37 | 1.13 |
| $\boldsymbol{I_n}$ ($10^{-4}$A) | 2.03 | 1.33 | 1.17 | 1.4 |

**Tableau C-6 : $C_{dc}$ et les $I_n$ extraits à partir des $S_0$ à 45°C**

## C.2.1. $HR_a$ = 50%

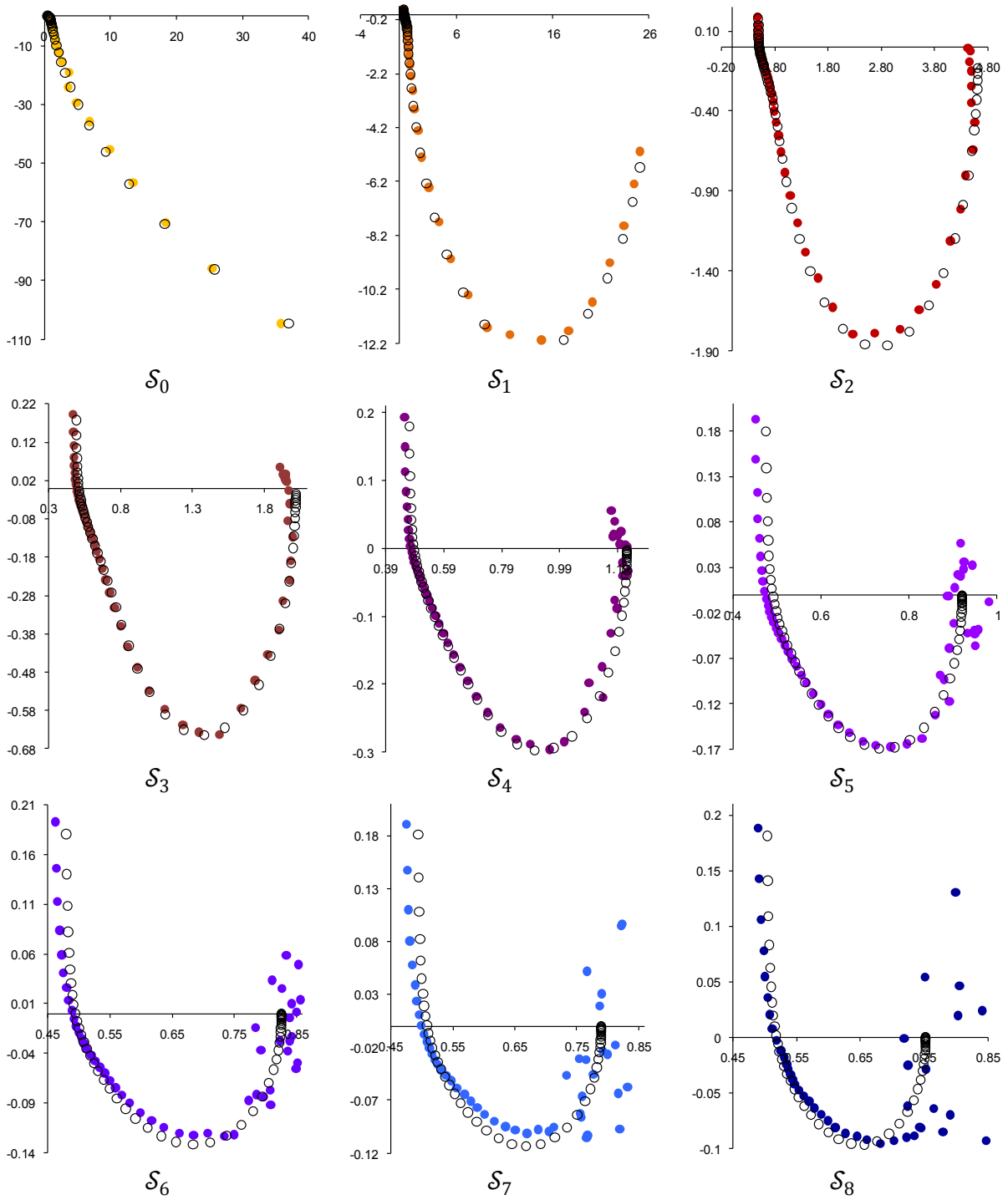



**Figure C-7 : Comparaison des modèle/mesure à (45°C;50%) (● mesure, ○ modèle)**

| | $\mathcal{S}_0$ | $\mathcal{S}_1$ | $\mathcal{S}_2$ | $\mathcal{S}_3$ | $\mathcal{S}_4$ | $\mathcal{S}_5$ | $\mathcal{S}_6$ | $\mathcal{S}_7$ | $\mathcal{S}_8$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $I_{FC}^{k}$ (A) | 0 | 0.003 | 0.016 | 0.062 | 0.149 | 0.271 | 0.398 | 0.536 | 0.591 |
| $R_{élec,k}$ (Ω) | 0.475 | 0.47 | 0.479 | 0.48 | 0.46 | 0.465 | 0.470 | 0.485 | 0.495 |
| $I_{lim}^{H^+,k}$ (A) | 0.370 | 0.4 | 0.44 | 0.6 | 0.85 | 1 | 1.3 | 1.5 | 1.6 |
| $I_{lim}^{O_2,k}$ (A) | 19 | 0.017 | 0.17 | 0.34 | 0.73 | 1.8 | 2.1 | 2.5 | 4 |

**Tableau C-7: Paramètres dépendants de $\mathcal{S}_k$ extraits à (45°C;50%)**

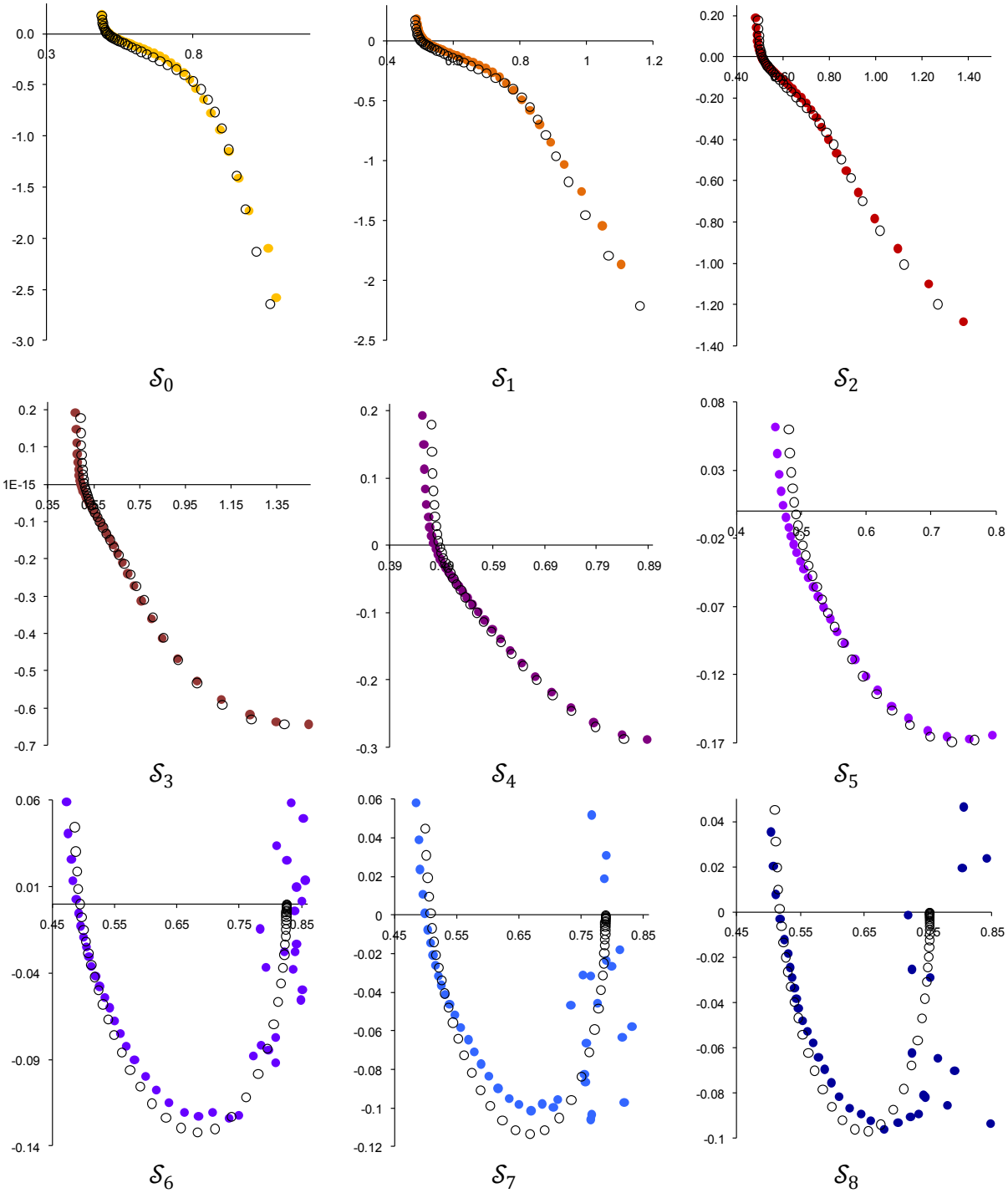



**Figure C-8 : Comparaison des modèle/mesure à (45°C;50%), Zoom HF**

**(● mesure, ○ modèle)**

## C.2.2. $HR_a$ = 30%

Notons qu'à cette condition opératoire, un problème métrologique a rendu le tracé de de $\mathcal{S}_7$ inopérant.

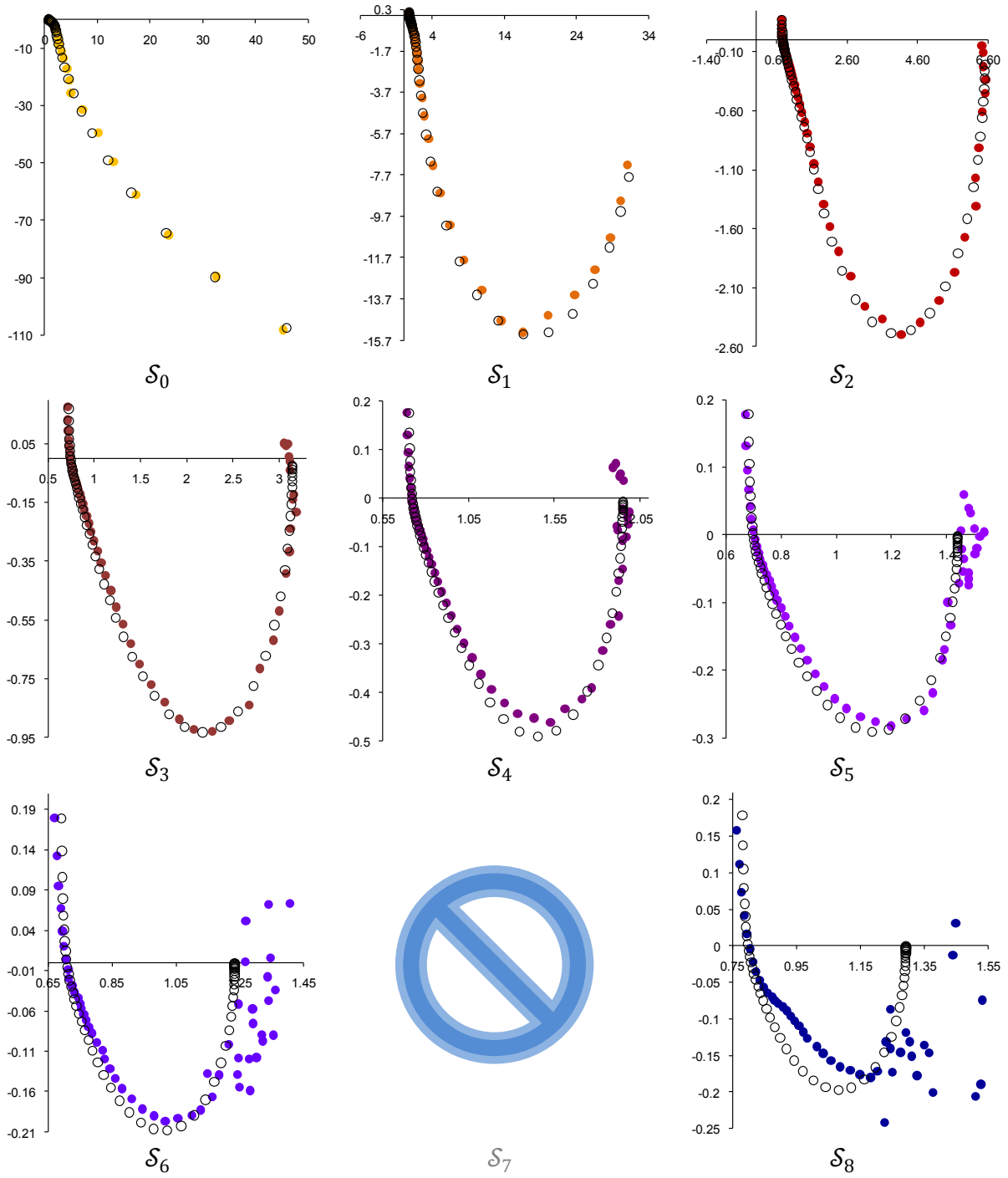



**Figure C-9 : Comparaison des modèle/mesure à (45°C;30%) (● mesure, ○ modèle)**

| | $\mathcal{S}_0$ | $\mathcal{S}_1$ | $\mathcal{S}_2$ | $\mathcal{S}_3$ | $\mathcal{S}_4$ | $\mathcal{S}_5$ | $\mathcal{S}_6$ | $\mathcal{S}_7$ | $\mathcal{S}_8$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $I_{FC}^{k}$ (A) | 0 | 0.002 | 0.011 | 0.04 | 0.091 | 0.168 | 0.258 | 0.325 | 0.345 |
| $R_{élec,k}$ (Ω) | 0.71 | 0.73 | 0.72 | 0.7 | 0.69 | 0.67 | 0.68 | | 0.77 |
| $I_{lim}^{H^+,k}$ (A) | 0.12 | 0.14 | 0.18 | 0.21 | 0.5 | 0.7 | 0.85 | | 0.900 |
| $I_{lim}^{O_2,k}$ (A) | 20 | 0.017 | 0.180 | 0.350 | 0.450 | 0.800 | 1.300 | | 1.400 |

**Tableau C-8: Paramètres dépendants de $\mathcal{S}_k$ extraits à (45°C;30%)**

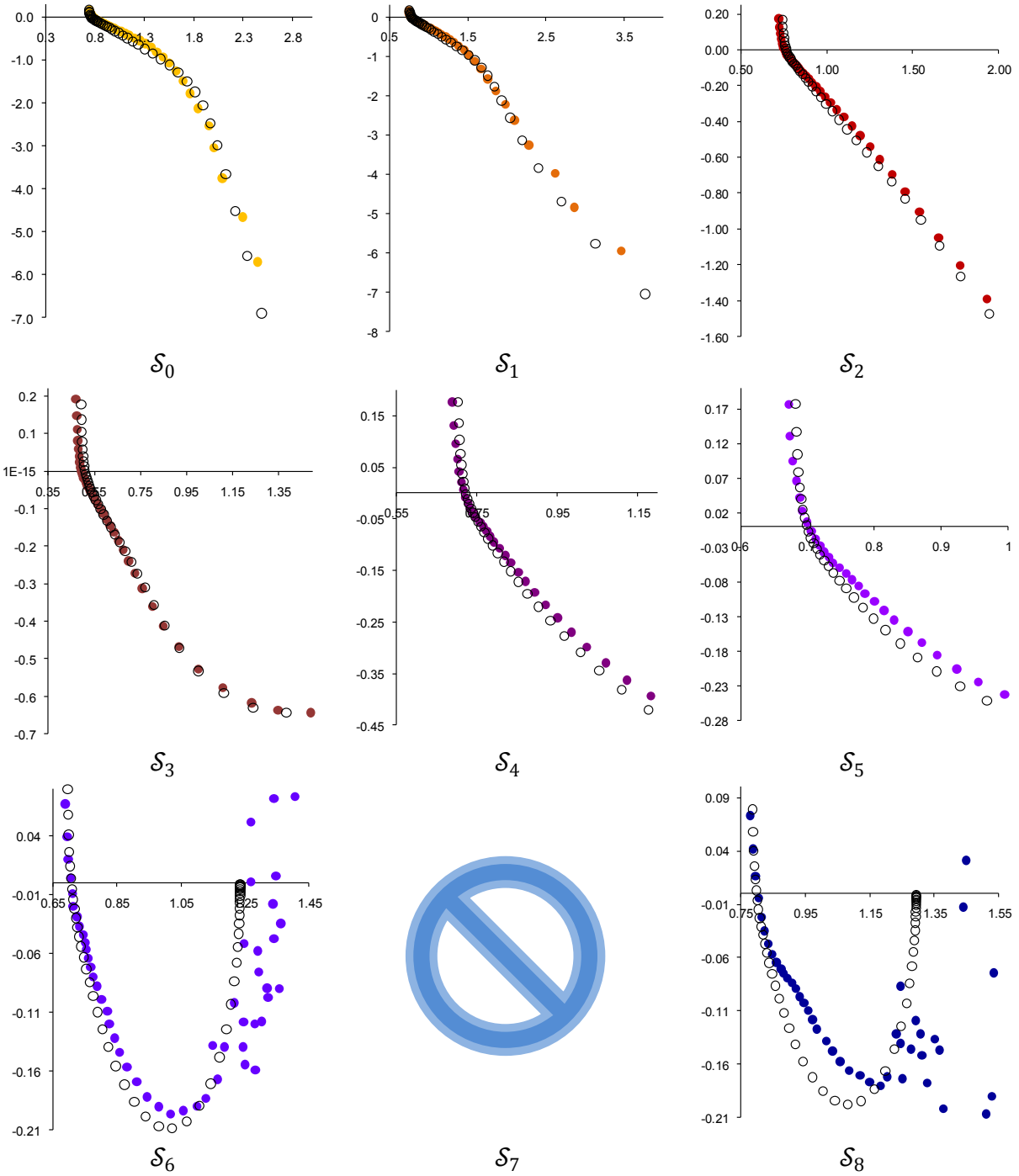



**Figure C-10 : Comparaison des modèle/mesure à (45°C;30%), Zoom HF**

**(● mesure, ○ modèle)**

# C.3. EXTRACTIONS MSP COND2 ET COND3

Dans ce paragraphe, il s'agit d'exposer les extractions des spectres réalisés au fil des courbes UBF 50µHz aux Cond2 et Cond3 (mesures Laplace), rappelées par le Tableau C-9. Les paramètres "supposés constants" sont redonnés par le Tableau C-11, et les $C_{dc}$ et les $I_n$ extraits, par le Tableau C-10.

| | ***Cond1*** | ***Cond2*** | ***Cond3*** |
|---|---|---|---|
| $\langle \boldsymbol{T_{FC}^{hyp}} \rangle$(°C) | 35 | 41 | 40 |
| $\boldsymbol{T_a}$ (°C) | 27.8 | 34 | 25 |
| $\boldsymbol{HR_a}$ (%) | 63 | 66.5 | 49 |

**Tableau C-9 : Résumé des conditions opératoires appliquées lors de la cartographie fréquentielle fort signal du LAPLACE**

| | ***Cond1*** | ***Cond2*** | ***Cond3*** |
|---|---|---|---|
| $\boldsymbol{C_{dc}}$ ($10^{-2}$ F) | 2.5 | 2.3 | 1.8 |
| $\boldsymbol{I_n}$ ($10^{-3}$A) | 4 | 4 | 2 |

**Tableau C-10 : $C_{dc}$ et les $I_n$ extraits pour les mesures LAPLACE**

| ***Elément modélisé*** | ***Paramètres*** | ***Valeurs*** | ***unités*** |
|---|---|---|---|
| Induction HF | $L_{élec}$ | $6{,}7.10^{-7}$ | H |
| Activation $\left(R_{act}^{k}\right)$ | $\alpha$ | 0.25 [*QS Chap. III*] | ∅ |
| Double couche $\left(Z_{f\|dc}^{k}\right)$ | $\mathcal{N}_{dc}$ | 0.95 | ∅ |
| Diffusion de l'$O_2$ $\left(Z_{diff}^{O_2,k}\right)$ | $\beta_{O_2}$ | 0.09 [*QS Chap. III*] | ∅ |
| | $C_{diff}^{O_2}$ | 0.005 | F |
| | $\mathcal{N}_{O_2}$ | 0.55 | ∅ |
| Diffusion des $H^+$ $\left(Z_{diff}^{H^+,k}\right)$ | $\beta_{H^+}$ | 0.2 [*QS Chap. III*] | ∅ |
| | $C_{diff}^{H^+}$ | 0.013 | F |
| | $\mathcal{N}_{H^+}$ | 0.52 | ∅ |

**Tableau C-11 : Paramètres indépendants de $\mathcal{P}_k$ extraits pour les mesures LAPLACE**

## C.3.1. Cond2

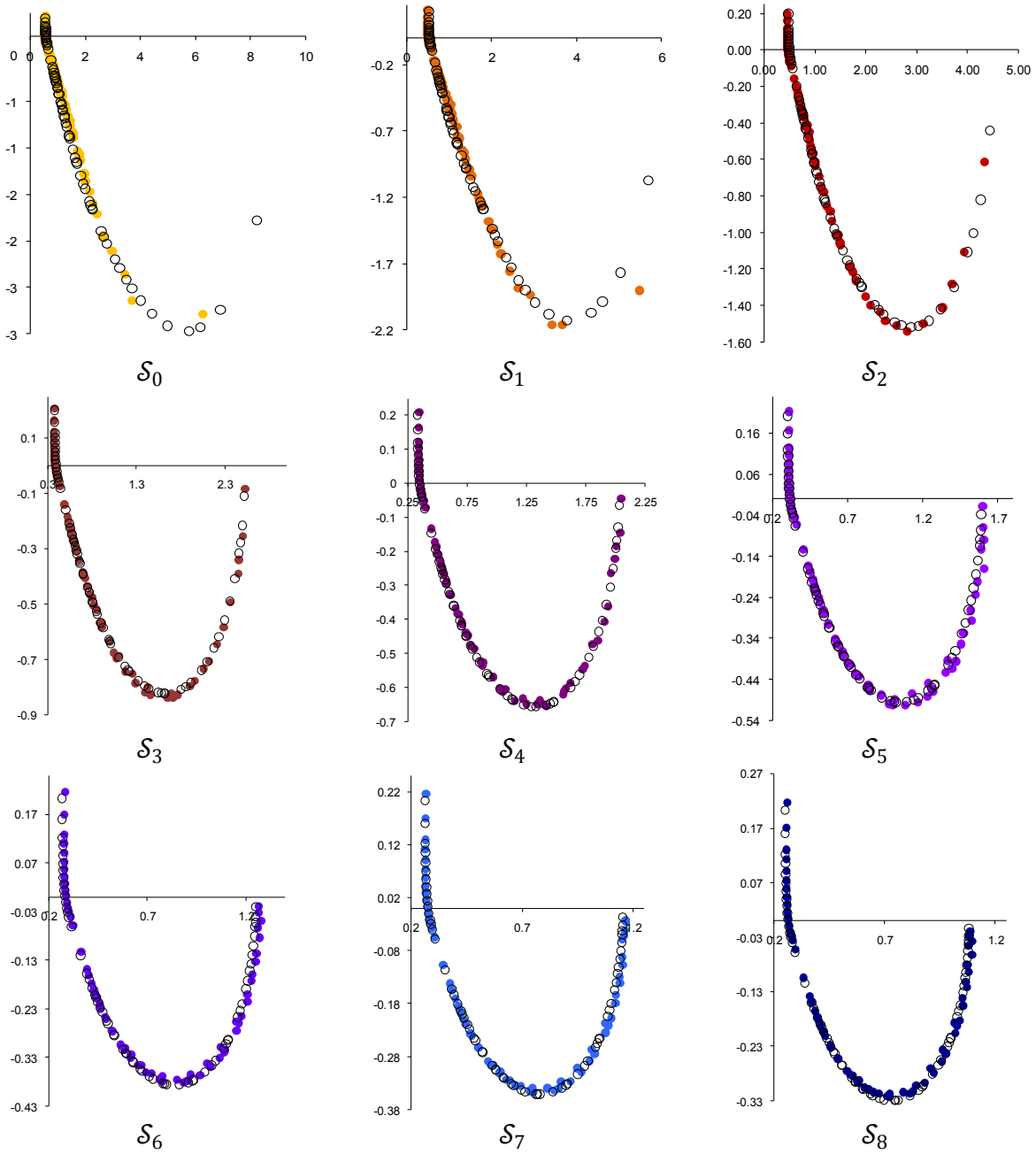



**Figure C-11 : Comparaison des modèle/mesure Cond2/BCC (● mesure, ○ modèle)**

| | $\mathcal{S}_0$ | $\mathcal{S}_1$ | $\mathcal{S}_2$ | $\mathcal{S}_3$ | $\mathcal{S}_4$ | $\mathcal{S}_5$ | $\mathcal{S}_6$ | $\mathcal{S}_7$ | $\mathcal{S}_8$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $I_{FC}^{k}$ (mA) | 6 | 10 | 20 | 50 | 70 | 100 | 150 | 175 | 200 |
| $R_{élec,k}$ (Ω) | 0.534 | 0.502 | 0.467 | 0.370 | 0.326 | 0.295 | 0.260 | 0.255 | 0.242 |
| $I_{lim}^{H^+,k}$ (A) | 0.033 | 0.060 | 0.065 | 0.120 | 0.153 | 0.210 | 0.280 | 0.315 | 0.345 |
| $I_{lim}^{O_2,k}$ (A) | 2 | 1.000 | 1.100 | 1.200 | 1.300 | 1.200 | 1.600 | 1.700 | 1.800 |

**Tableau C-12 : Paramètres dépendants de $\mathcal{S}_k$ extraits à la Cond2/BCC**

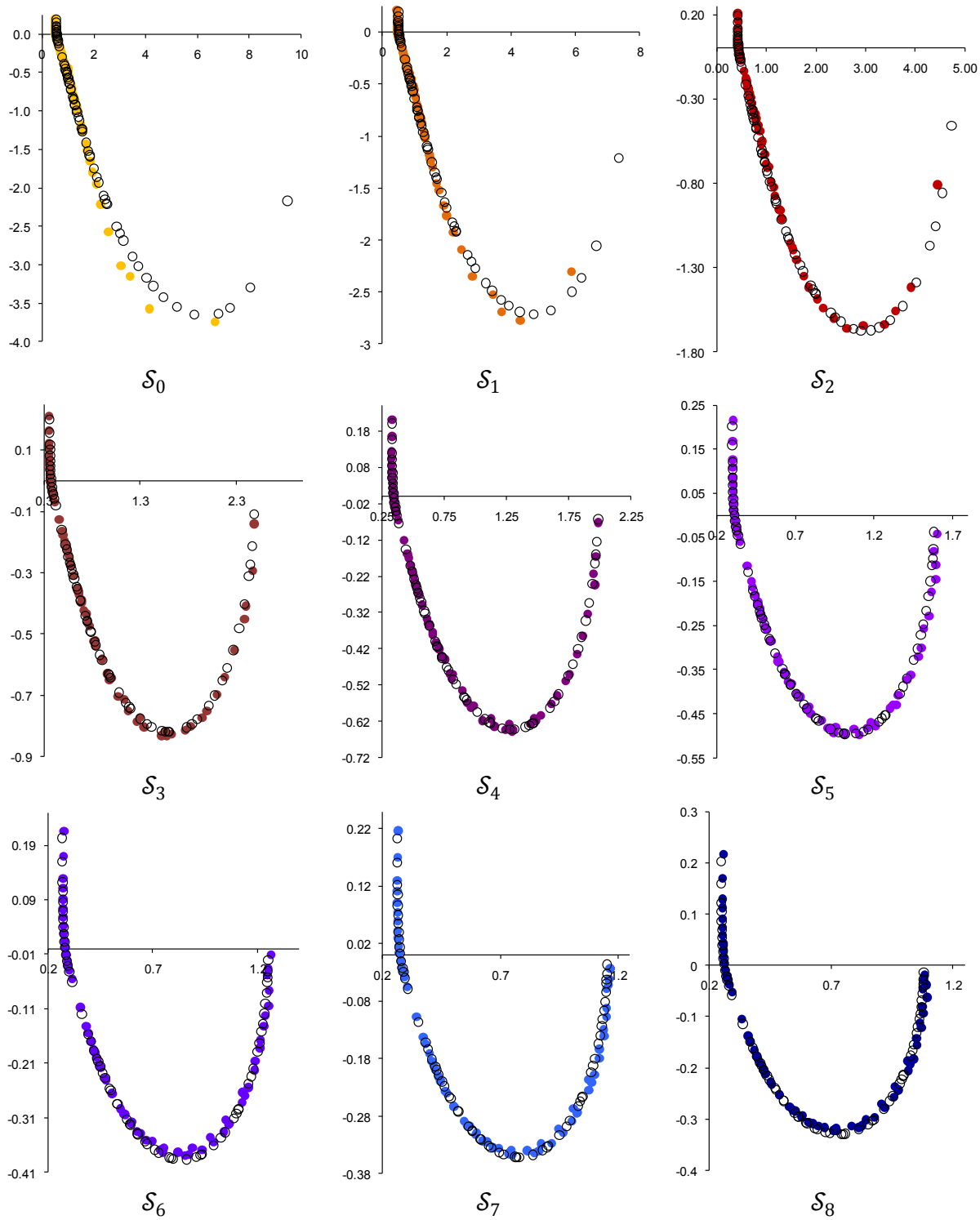



**Figure C-12 : Comparaison des modèle/mesure Cond2/BCD (● mesure, ○ modèle)**

| | $\mathcal{S}_0$ | $\mathcal{S}_1$ | $\mathcal{S}_2$ | $\mathcal{S}_3$ | $\mathcal{S}_4$ | $\mathcal{S}_5$ | $\mathcal{S}_6$ | $\mathcal{S}_7$ | $\mathcal{S}_8$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $I_{FC}^{k}$ (mA) | 6 | 10 | 20 | 50 | 70 | 100 | 150 | 175 | 200 |
| $R_{élec,k}$ (Ω) | 0.514 | 0.476 | 0.400 | 0.350 | 0.320 | 0.290 | 0.260 | 0.255 | 0.242 |
| $I_{lim}^{H^+,k}$ (A) | 0.026 | 0.035 | 0.057 | 0.120 | 0.155 | 0.210 | 0.280 | 0.315 | 0.345 |
| $I_{lim}^{O_2,k}$ (A) | 2 | 1.800 | 1.600 | 1.300 | 1.500 | 1.200 | 1.600 | 1.700 | 1.800 |

**Tableau C-13 : Paramètres dépendants de $\mathcal{S}_k$ extraits à la Cond2/BCD**

## C.3.2. Cond3

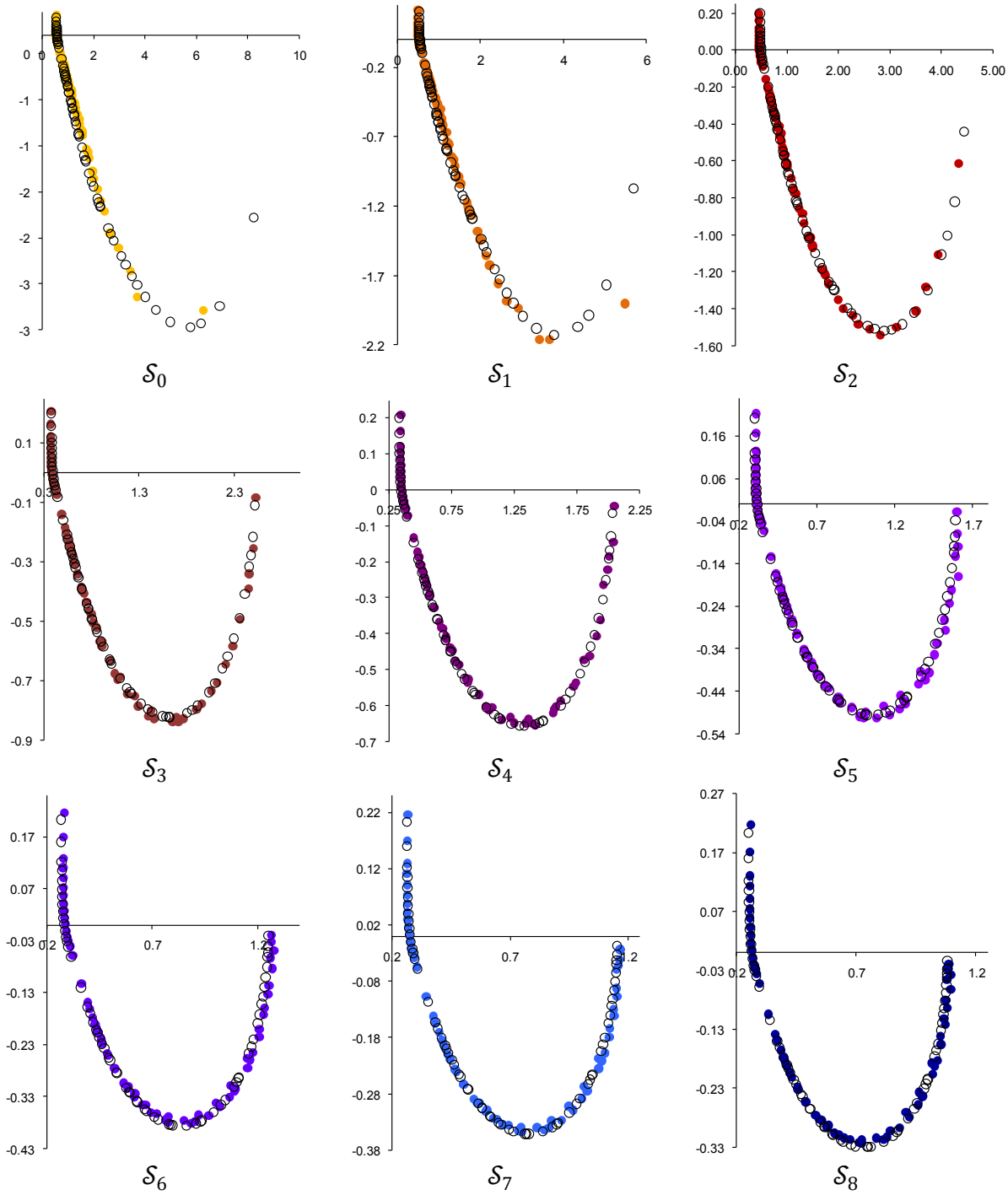



**Figure C-13 : Comparaison des modèle/mesure Cond3/BCC (● mesure, ○ modèle)**

| | $\mathcal{S}_0$ | $\mathcal{S}_1$ | $\mathcal{S}_2$ | $\mathcal{S}_3$ | $\mathcal{S}_4$ | $\mathcal{S}_5$ | $\mathcal{S}_6$ | $\mathcal{S}_7$ | $\mathcal{S}_8$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $I_{FC}^{k}$ (mA) | 6 | 10 | 20 | 50 | 70 | 100 | 150 | 175 | 200 |
| $R_{élec,k}$ (Ω) | 1.576 | 1.442 | 1.235 | 0.830 | 0.710 | 0.580 | 0.440 | 0.400 | 0.375 |
| $I_{lim}^{H^+,k}$ (A) | 0.021 | 0.029 | 0.042 | 0.085 | 0.112 | 0.150 | 0.225 | 0.260 | 0.285 |
| $I_{lim}^{O_2,k}$ (A) | 5 | 0.300 | 1.600 | 1.300 | 2.000 | 1.900 | 0.900 | 0.850 | 1.000 |

**Tableau C-14 : Paramètres dépendants de $\mathcal{S}_k$ extraits à la Cond3/BCC**

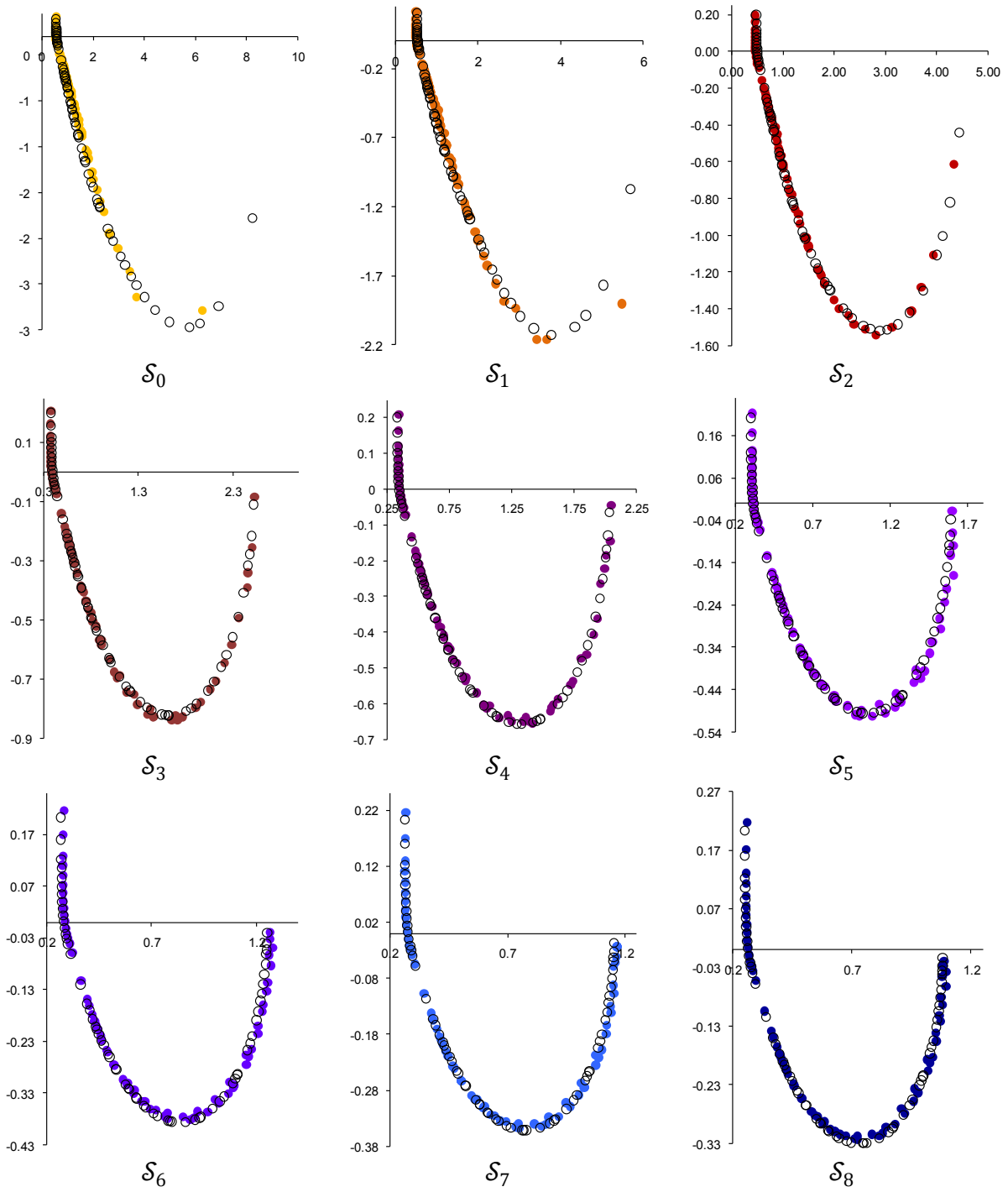



**Figure C-14 : Comparaison des modèle/mesure Cond3/BCD (● mesure, ○ modèle)**

| | $\mathcal{S}_0$ | $\mathcal{S}_1$ | $\mathcal{S}_2$ | $\mathcal{S}_3$ | $\mathcal{S}_4$ | $\mathcal{S}_5$ | $\mathcal{S}_6$ | $\mathcal{S}_7$ | $\mathcal{S}_8$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $I_{FC}^{k}$ (mA) | 6 | 10 | 20 | 50 | 70 | 100 | 150 | 175 | 200 |
| $R_{élec,k}$ (Ω) | 1.330 | 1.200 | 1.005 | 0.725 | 0.620 | 0.530 | 0.435 | 0.415 | 0.375 |
| $I_{lim}^{H^+,k}$ (A) | 0.019 | 0.028 | 0.042 | 0.089 | 0.117 | 0.157 | 0.228 | 0.255 | 0.285 |
| $I_{lim}^{O_2,k}$ (A) | 1 | 0.300 | 2.000 | 1.200 | 2.000 | 1.900 | 0.900 | 1.000 | 1.000 |

**Tableau C-15 : Paramètres dépendants de $\mathcal{S}_k$ extraits à la Cond3/BCD**

# ANNEXE D

## EVOLUTION DE *s* AVEC LE COURANT EN REGIME QS, SOUS CHAQUE CONDITION OPERATOIRE

La Figure D-1 affiche l'évolution de $s$ en fonction des conditions expérimentales :

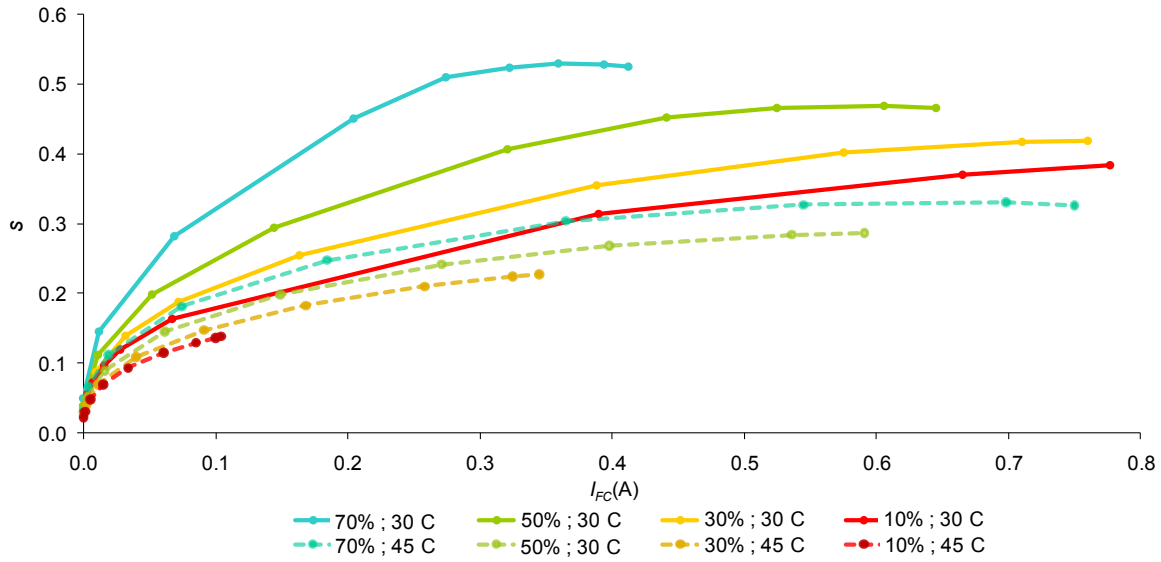



**Figure D-1: Tracé de $s$ pour chaque $HR_a$ ; $\langle T_{FC}^{hyp} \rangle$**

On remarque que le modèle donne un $s(45°C) < s(30°C)$. Seul $s(70\%\,;45°C)$ est légèrement supérieur à $s(10\%\,;30°C)$ pour $I_{FC} < 370$ mA. La situation est donc globalement, quelque soit l'humidité relative, plus sèche à 45°C.
On remarque de plus qu'à température fixée, $s$ augmente comme attendu avec l'humidité relative: plus celle-ci est élevée, plus l'évaporation est difficile, plus il y a d'eau dans la cathode de la µPEMFC. Tout ceci est cohérent avec le comportement pressenti de $s$.
On remarque en revanche que pour les conditions $(70\%\,;30°C)$ et $(50\%\,;30°C)$, $s$ commence à décroître légèrement à partir d'un courant assez fort.
Reprenons son expression condensée, donnée à l'origine au Chapitre III :

$$s = \left( \frac{(I_{FC} + I_n)}{2\mathcal{F} \frac{D_{H_2O} . \langle S_K \rangle}{\langle \delta_K \rangle} \varepsilon^a \Delta C_{H_2O}} \right)^{\frac{1}{b_{H_2O}}} \qquad \textbf{(D-1)}$$

Après étude, il s'avère que le comportement presque parabolique de $s$ à basse température/forte humidité est due au terme $\psi$, les autres facteurs contribuant à le lisser, voire à l'annuler :

$$\psi = \left( \frac{1}{\Delta C_{H_2O}} \right)^{\frac{1}{b_{H_2O}}} \qquad \textbf{(D-2)}$$

Soit:

$$\psi = \left( \frac{1}{C_{H_2O}^{sat}(T_{FC}) - C_{H_2O}^{surf}(I_{FC}, HR_a, T_a)} \right)^{\frac{1}{b_{H_2O}}} \qquad \textbf{(D-3)}$$

Avec:

$$C_{H_2O}^{surf}(I_{FC}, HR_a, T_a) = HR_a \frac{P_{H_2O}^{sat}(T_a)}{RT_a} + Z_{d\|c}^{eff} \frac{I_{FC} + I_n}{2\mathcal{F}} \qquad \textbf{(D-4)}$$

La Figure D-2 expose le tracé de $\psi(I_{FC})$ à 30°C :

*Evolution de s avec le courant en régime QS, sous chaque condition opératoire*

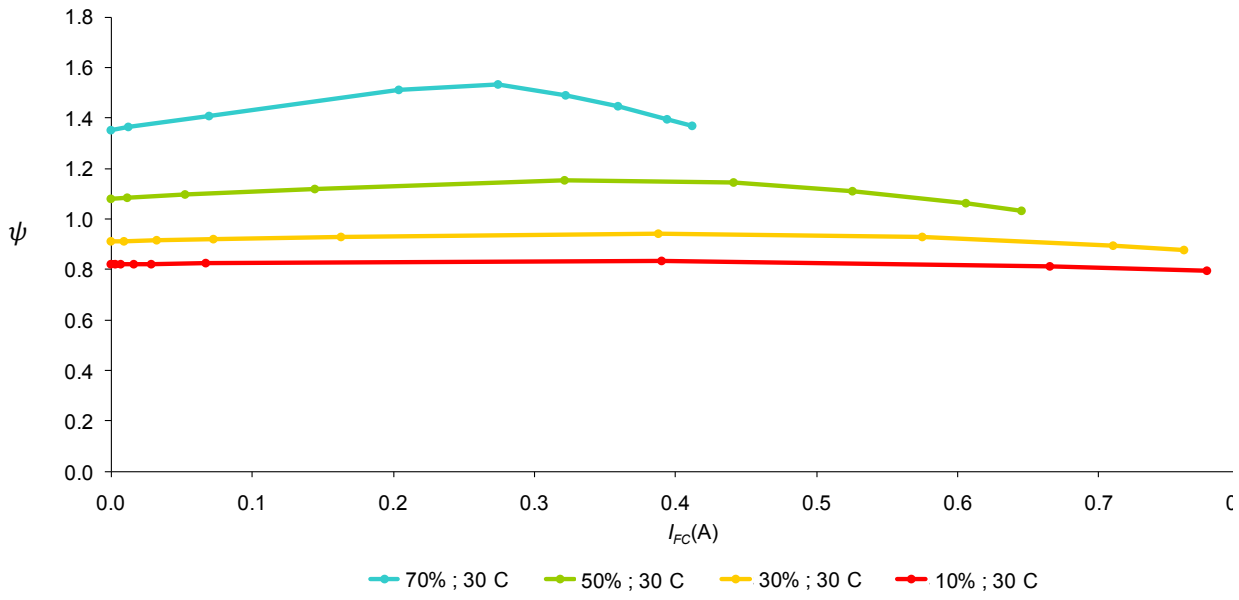



**Figure D-2: Tracé de $\psi$ pour chaque $HR_a$ ; $\langle T_{FC}^{hyp} \rangle$**

Ainsi, $\Delta C_{H_2O}$ est décroissant, puis croissant: $C_{H_2O}^{sat}$ croît moins vite que $C_{H_2O}^{surf}$ , puis la tendance s'inverse. En réalité, ceci est du à l'amplification par $C_{H_2O}^{sat}$ des petites accélérations de $T_{FC}$, plus marqués sur les courbes à (70% ; 30°C) et (50% ; 30°C) (Figure D-3, Figure D-4).

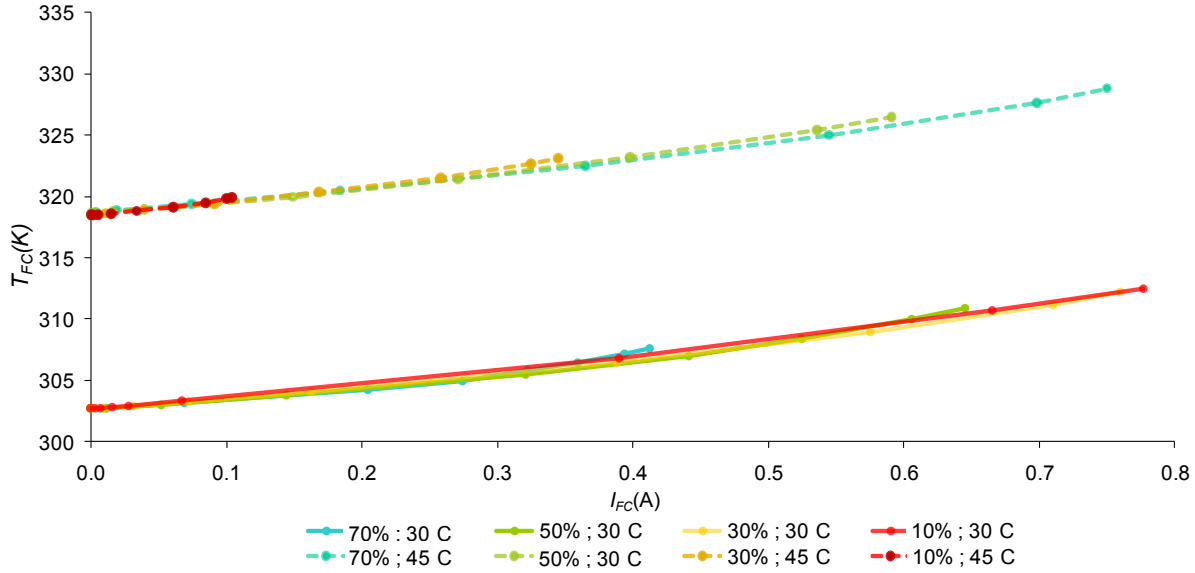



**Figure D-3: Tracé de $T_{FC}$ pour chaque $HR_a$ ; $\langle T_{FC}^{hyp} \rangle$**

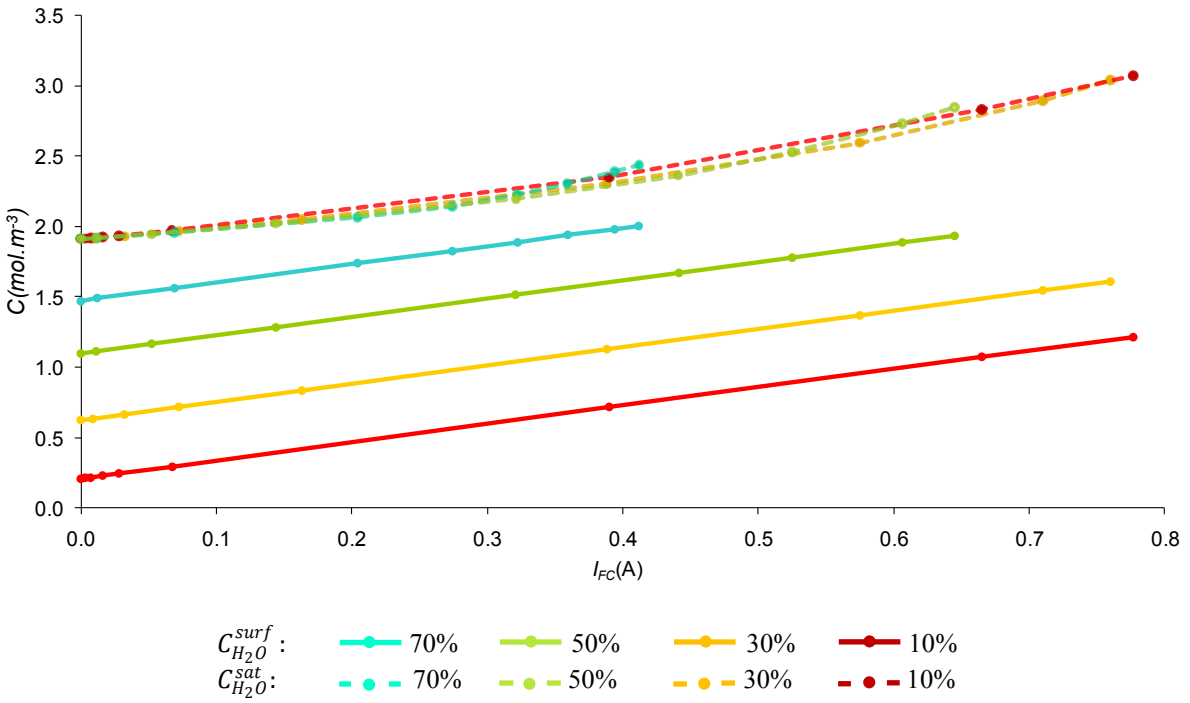



**Figure D-4: Tracé de $C_{H_2O}^{surf}$ et $C_{H_2O}^{sat}$ pour chaque $HR_a$, à 30°C**

Le facteur $s/\psi$ contribuant à lisser ces singularités, celles-ci n'apparaissent que sur les conditions (70% ; 30°C) et (50% ; 30°C).

Cependant, $T_{FC}$ est calculée à partir de la puissance thermique générée par les pertes réelles essuyées par la µPEMFC :

$$T_{FC} = T_{FC}^{hyp} + R_{th}(E_{rev} - V_{FC}^{mes})(I_{FC}^{mes} + I_n) \quad \textbf{(D-5)}$$

A posteriori, la réponse du modèle tendrait à attribuer les "accélérations" de $T_{FC}$ aux pertes par diffusion de l'$O_2$, beaucoup plus abruptes sur les conditions (70% ; 30°C) et (50% ; 30°C) que sur les autres (Figure D-5), là où les variations de $\eta_{act}$ sont par construction assez uniformes à $\langle T_{FC}^{hyp} \rangle$, quel que soit le $HR_a$ imposé (Figure D-6).

*Evolution de s avec le courant en régime QS, sous chaque condition opératoire*

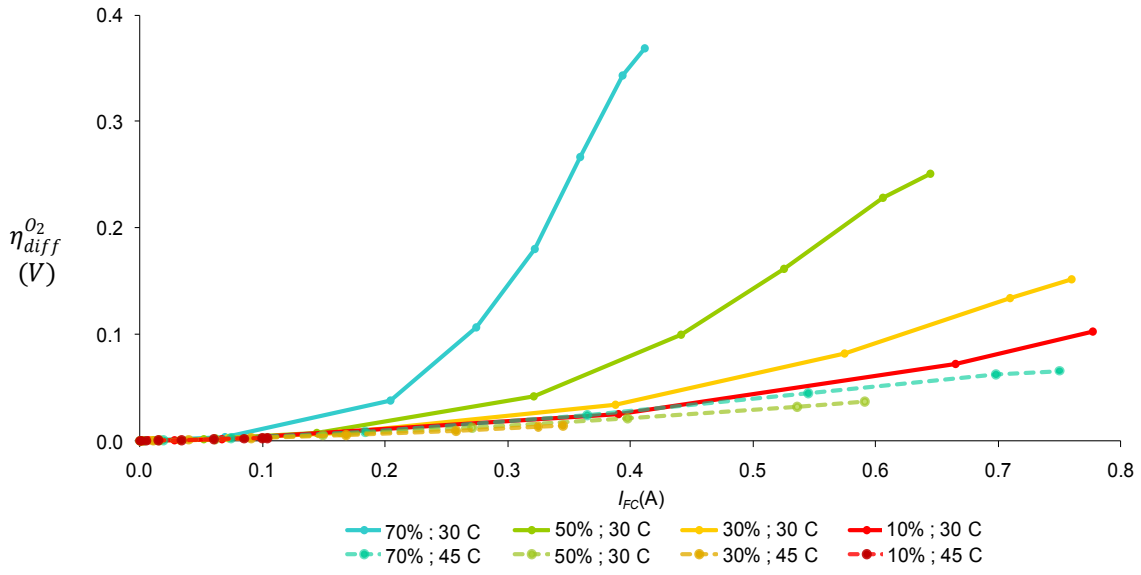



**Figure D-5: Tracé de $\eta_{diff}^{O_2}$ pour chaque ($HR_a$ ; $\langle T_{FC}^{hyp} \rangle$)**

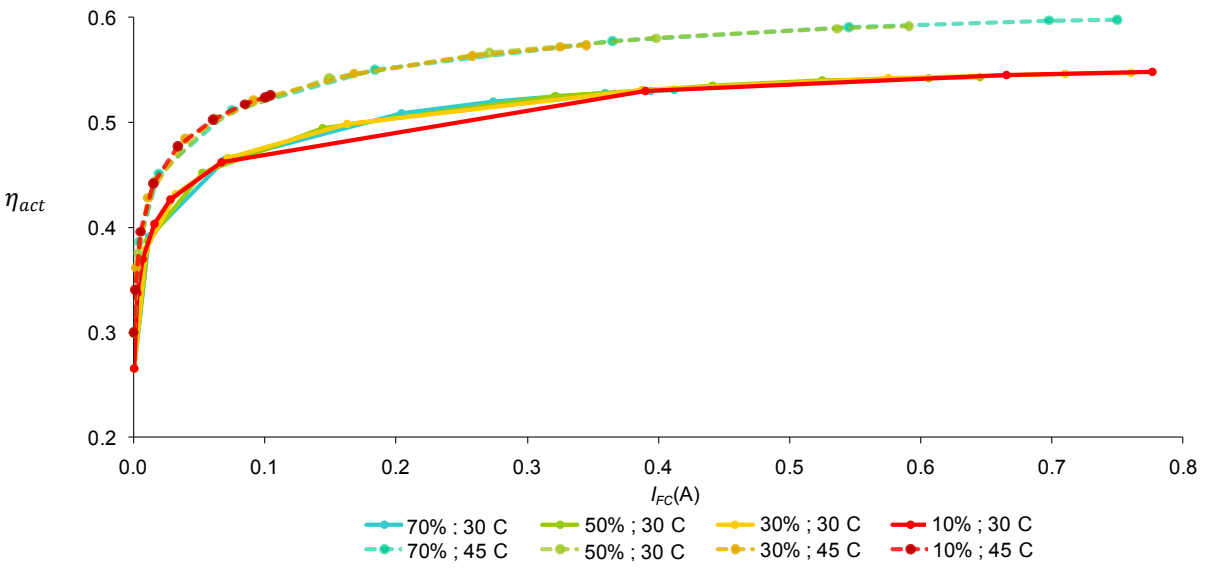



**Figure D-6: Tracé de $\eta_{act}$ pour chaque $HR_a$ ; $\langle T_{FC}^{hyp} \rangle$**

Bien entendu, pour conclure sur ce point, il faudrait monter un modèle thermique complet de la µPEMFC, mais cela ne correspondait pas à l'étape de développement à laquelle nous nous trouvions, et nous n'avons par la suite pas eu le temps de nous y atteler.

# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES


[Agm95] Noam Agmon:
"The Grotthuss mechanism",
*Chemical Physics Letters 244 (1995) 456-462*

[AKw] http://fr.akihabaranews.com/

[Ant01] O. Antoine, Y. Bultel et R. Durand:
"Oxygen reduction reaction kinetics and
mechanism on platinum nanoparticles inside nafion ",
*Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 118, pp. 179–182, (2001)*

[Bal93] N. Balkan, B. K. Ridley, A. J. Vickers:
"Negative differential resistance and instabilities in 2-D semiconductors"
*Livre, North Atlantic Treaty Organization. Scientific Affairs Division,p1 19, 1993*

[Bao06] Mingqiang Bao, and Kang L. Wang:
"Accurately Measuring Current–Voltage Characteristics of Tunnel Diodes",
*IEEE Transaction on electron devices, Vol.53, n°10, October 2006*

[Bar05] Evgenij Barsoukov J. Ross Macdonald :
"Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment, and application (second ed.)"
*Livre, Wiley, 2005*

[Ber03] T. Berning and N. Djilali:
"A 3D, Multiphase, Multicomponent Model of the Cathode and Anode of a PEM Fuel Cell",
*J. Electrochem.Soc., 150 (12) A1589-A1598 (2003)*

[Bir05] F. Barbir, H. Gorgun, X. Wang :
"Relationship between pressure drop and cell resistance as a diagnostic tool for PEM fuel cells"
*Journal of Power Sources 141 (2005) 96–101*

[Boi08] P. Boillat, D. Kramer, B.C. Seyfang, G. Frei, E. Lehmann, G.G. Scherer, A. Wokaun, Y. Ichikawa, Y. Tasaki, K. Shinohara :
*"In situ* observation of the water distribution across a PEFC using high resolution neutron radiography"
*Electrochemistry Communications 10 (2008) 546–550*

[Bru09] Yves Brunet :
"Problématiques du stockage d'énergie"
*Livre, Lavoisier, 2009*

[Cha06] Min-Hsing Chang, Falin Chen, Hong-She Teng:
"Effects of two-phase transport in the cathode gas diffusion layer on the performance of a PEMFC",
*J. Power Sources 160 (2006) 268–276*

[Che08] Yong-Song Chen, Huei Peng:
"A segmented model for studying water transport in a PEMFC",
*J. Power Sources 185 (2008) 1179–1192*

[Cho03] Pyoungho Choi,Ravindra Datta :
"Sorption in Proton-Exchange Membranes, an Explanation of Schroeder's Paradox"
*J. Electrochem. Soc., 150 (12) E601-E607 -2003)*

[Cho04] Tom Chou
"Water Alignment, Dipolar Interactions, and Multiple Proton Occupancy during Water-Wire Proton Transport"
*Biophysical Journal Volume 86 May 2004 2827–2836*

[Con99] B. E. Conway, J. O'M. Bockris, Ralph E. White:
"Modern aspects of electrochemistry, Numéro 32"
*Livre, White, Ralph E.(et al.), 1999*

[Con99a] B.E Conway :
"Electrochemical supercapacitors, Scientific fundamentals and technological applications",
*Livre, Kluwer academic/plenum Publishers, 1999.*

[Cus97] E.L. Cussler:
"Diffusion, Mass Transfer in fluid systems, second edition",
*Livre, presse universitaire de cambridge, (1997)*

[Deb08] Frédéric Debaste:
"Modélisation de l'évaporation en milieu poreux: développement de modèles fondamentaux et appliqués",
*Thèse de doctorat, ULB, (chap7, p99-103), (2008)*

[Dia02] J.-P. Diard, R. Michel, C. Montella :
"Comportement inductif de la réaction de Vommer-Tafel"
*Conférence, 14ème Forum sur les impédances électrochimiques, p253-262, 2002*

[DSw] http://dspt.perso.sfr.fr/

[ECw] http://www.ecochemie.nl/

[Eke99] M. Ekerling, A.A Kornyshev :
"Electrochemical impedance of the cathode fuel catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells"
*J. Electroanalytical Chemistry 475 (1999) 107-123*

[ETw] http://ettanps.blogspot.com/

[Fai07] Joseph D. Fairweather, Perry Cheung, Jean St-Pierre, Daniel T. Schwartz :
"A microfluidic approach for measuring capillary pressure in PEMFC gas diffusion layers",
*Electrochemistry Communications 9 (2007) 2340–2345*

[Lef03] René Lefebvre:
Ecoulement Multiphase en milieu poreux,
*Cours, INRS (UQ), chap4, p145. (2003)*

[Fon05] Guillaume Fontes:
"Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'´etude des interactions avec les convertisseurs statiques",
*Thèse de doctorat, INPT, (2005)*

[Fus06] K. Fushinobu, K. Shimizu, N. Miki, and K. Okazaki :
Optical Measurement Technique of Water Contents in Polymer Membrane for PEFCs
*J. Fuel Cell Sci. Technol.*, *3, 13 (2006)*

[Ger10] Mathias Gérard :
"Etude des interactions pile/système en vue de l'optimisation d'un générateur pile à combustible -interactions cœur de pile/compresseur- ; -interactions cœur de pile/convertisseur-
*Thèse de doctorat, INPG, (2010)*

[Gon06] Cécile Gondrand:
"Analyse des transferts d'eau dans les micropiles à combustible",
*Thèse de doctorat, INP, 2006*

[Gos08] Jeff T. Gostick, Marios A. Ioannidis, Michael W. Fowler and Mark D. Pritzker:
"Effect of Hydrophobic Polymer Treatments on the Capillary Properties of Gas Diffusion Layers for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells",
*Dept. of Chemical Engineering, University of Waterloo, 2008*

[Hay02] Ryan O'Hayre, Sang-Joon Lee, Suk-Won Cha, Fritz. B. Prinz:
"A sharp peak in the performance of sputtered platinum fuel cells at ultra-low platinum loadings"
*J. Power Sources 109 (2002) 483-493*

[Hof99] Douglas R. Hofstadter :
"Gödel, Escher, Bach: an Eternal Golden Braid"
*Livre, Basic Books, 20th Aniversary Edition (15 janvier 1999)*

[HSw] http://www.horlogerie-suisse.com

[HTw] http://www.h-tec.com/

[Ift06] M. Usman Iftikhar, D. Riu, F. Druart, S. Rosini, Y. Bultel, N. Retière :
"Dynamic modeling of proton exchange membrane fuel cell using non-integer derivatives",
*J. Power Sources 160 (2006) 1170–1182*

[Ina06] Minoru Inaba, Taro Kinumoto, Masayuki Kiriake, Ryota Umebayashi, Akimasa Tasaka, Zempachi Ogumi:
"Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells",
*Electrochimica Acta 51 (2006) 5746–5753*

[INw] http://www.industrie.com

[ITw] http://www.itechnews.net/

[Jal05] Nikhil H. Jalani, Pyoungho Choi, Ravindra Datta :
"TEOM: A novel technique for investigating sorption in proton-exchange membranes"
*J. Membrane Science 254 (2005) 31–38*

[Kar09] Nicolas Karst :
"Gestion de l'eau dans les micropiles à combustible"
*Thèse de doctorat, INPG, (2009)*

[Kav07] Massoud Kaviany :
"Pore water in polymer electrolyte fuel cell"
*Eurotherm 81 conference presentation, Ecole des mines d'Albi, (june 4-6 2007)*

[Kri03] Katharina Krischer :
"Non linear dynamics in electrochemical systems"
*Chapitre de Livre, Advances in electrochemical science and engineering, Volume 8, Richard C. Alkire,2003*

[Lee09] Yongtaek Lee, Bosung Kim, Yongchan Kim :
"An experimental study on water transport through the membrane of a PEFC operating in the dead-end mode"
*Int. J. hydrogen energy 34 (2009) 7768–7779*

H.-K. Lee, M. H.-C. Jin:
"Negative differential resistance in hydrated deoxyribonucleic acid thin films mediated by diffusion-limited water redox reactions"

[Lee10] *Applied Physics letters 97, 013306, (2010)*

[Leg00] Maryline Le Granvalet-Mancini, Tobias Hanrath, Dale Teeters :
"Characterization of the passivation layer at the polymer electrolyte / lithium electrode interface"
*Solid State Ionics 135 (2000) 283–290*

[Leg09] B. Legros, P.-X. Thivel, Y. Bultel, M. Boinet, R.P. Nogueira :
"Electrochemical Impedance and Acoustic Emission Survey of Water Desorption in Nafion Membranes"
*Electrochemical and solid-state letters A. 2009, vol. 12, n° 7, [B116-B118]*

[Leg10] B. Legros, P.-X. Thivel, Y. Bultel, M. Boinet, R.P. Nogueira :
"Acoustic emission: Towards a real-time diagnosis technique for Proton Exchange Membrane Fuel Cell operation"
*Journal of Power Sources 195 (2010) 8124–8133*

[Liu06] X. Liu, H. Guo, F. Ye and C.F. Ma :
"Water flooding and two-phase flow in cathode channels of proton exchange membrane fuel cells"
*J. Power Sources* 156 (2006), p. 267

[Liu07] X. Liu, H. Guo, F. Ye and C.F. Ma :
"Water flooding and pressure drop characteristics in flow channels of proton exchange membrane fuel cells"
*Electrochim. Acta 52 (2007), p. 3607*

[LIw] http://www-liten.cea.fr/

[Luo07] Gang Luo, Hyunchul Ju, Chao-Yang Wang:
"Prediction of Dry-Wet-Dry Transition in Polymer Electrolyte Fuel Cells",
*J.Electrochem. Soc., 154 (3) B316-B321 (2007)*

[Mal03] Kourosh Malek and Marc-Olivier Coppensa:
Knudsen self- and Fickian diffusion in rough nanoporous media
*J. Chemical Physics, (2003) 119(5)*

[Mar08] Omer Markovitch, Hanning Chen, Sergei Izvekov, Francesco Paesani, Gregory A. Voth, and Noam Agmon:
"Special Pair Dance and Partner Selection: Elementary Steps in Proton Transport in Liquid Water"
*J. Phys. Chem. B (2008), 112, 9456–9466*

[Mat06] Luis Matamoros, Dieter Brüggemann:
"Simulation of the water and heat management in proton exchange membrane fuel cells",
*J. Power Sources 161 (2006) 203–213*

[MAw] http://www.mobiles-actus.com/

[Mer02] J. V. D. Merwe:
"Proton Exchange Membrane Fuel Cel (PEMFC) : Installation, Testing and Modelling",
*Thèse de doctorat, INPT, (2002)*

[Mez02] M.M. Mezedur, M. Kaviany, W. Moore,
"Effect of pore structure, randomness and size on effective mass diffusivity",
*AIChE J. 48 (2002) 15–24*

[Nam03] Jin Hyun Nam, Massoud Kaviany:
"Effective diffusivity and water-saturation distribution in single- and two-layer PEMFC diffusion medium",
*Int. J. Heat and MassTransfer 46 (2003) 4595–461*

[Nam09] Jin Hyun Nam, Kyu-Jin Lee, Gi-Suk Hwang, Charn-Jung Kim, Massoud Kaviany:
"Microporous layer for water morphology control in PEMFC",
*Int. J. Heat and Mass Transfer 52 (2009) 2779–2791*

[NOw] www.nokia.fr/

[Pat05] Yatin P. Patil, Thomas A. P. Seery, Montgomery T. Shaw, and Richard S. Parnas :
"In Situ Water Sensing in a Nafion Membrane by Fluorescence Spectroscopy"
*Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44, 6141-6147*

[Phl09] Vincent Phlippoteau :
"Outils et méthodes pour le diagnostic d'un état de santé d'une pile à combustible"
*Thèse de doctorat, INPT, (2009)*

[Pie07] J. St-Pierre :
"PEMFC In situ Liquid water content monitoring status"
*J. Electrochem. Soc. 154 (2007), p. B724.*

[Riu03] Delphine M. Riu, Nicolas M. Retière, and Marcel S. Ivanès :
"Induced Currents Modeling by Half-Order Systems, Application to Hydro- and Turbo-Alternators",
*IEEE transactions on energy conversion, Vol.18, No1, March 2003*

[Rus05] Stefanie Russ, Stephan Zschiegner, Armin Bunde1, and Jörg Kärger:
"Lambert Diffusion in Porous Media in the Knudsen Regime"
*Adv. in Solid State Phys. 45, 59–69 (2005)*

[Sai07] Sébastien Sailler, M. Usman Iftikhar, Florence Druart, Delphine Riu, Yann Bultel, Nicolas Retière :
"Modélisation fractionnaire des piles à combustible de type PEMFC"
*Article de conférence, 18eme congrès Français de Mécanique, 2007*

[Sant06] M.G. Santarelli, M.F. Torchio and P. Cochis:
"Parameters estimation of a PEM fuel cell polarization curve and analysis of their behaviour with temperature"
*J. Power Sources 159 (2006), p. 824*

[SAw] http://www.saftbatteries.com/

[SBw] http://www.sba63.fr/

[Sim02] Cyriaque Simonard :
"Contribution à l'étude des intercalations anodique et cathodique dans le graphite, application aux accumulateurs à Ion Lithium et à un verrin électrochimique"
*Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2002*

[Sin06] Puneet K. Sinha, Philip Halleck, and Chao- Yang Wanga,
"Quantification of Liquid Water Saturation in a PEM Fuel Cell Diffusion Medium Using X-ray Microtomography"
*Electrochemical and Solid-State Letters,* 9 (7) A344-A348 (2006)

[Sol08] Joshua David Sole :
"Investigation of water transport parameters and processes in the gas diffusion layer of PEM Fuel Cells" ,
*Thèse Virginia Polytechnic Institute, 2008*

[Sun09] Hong Sun, Guangsheng Zhang, Liejin Guo, Hongtan Liua :
"A Study of dynamic characteristics of PEM fuel cells by measuring local currents"
*Int. J. hydrogen energy 34 (2009) 5529 – 5536*

[Sur06] B.M Suryavanshi, L.R. Dongre:
"Transport Phemomena",
*Livre, Nirali Prakashan, 2006*

[Tha00] Tony Thampan, Sanjiv Malhotra, Hao Tang, Ravindra Datta:
"Modeling of Conductive Transport in Proton-Exchange Membranes for Fuel Cells",
*J. Electrochem. Soc., 147 (9) 3242-3250 (2000)*

[TLw] http://www.poweredbythermolife.com/

[TTw] http://www.tweaktown.com

[Tur08] C. TURPIN :
" Piles à combustible et composants électrochimiques de stockage : caractérisation, modélisation et mise en œuvre dans des systèmes énergétiques"
*HDR INP-Toulouse 2008.*

[UGw] http://www.ubergizmo.com/

[Vig95] G.L. Vignoles:
"Modelling Binary, Knudsen and Transition Regime Diffusion Inside Complex Porous Media",
*J. Phys. IV France 05 (1995) C5-159-C5-166*

[Wan01] Z.H. Wang, C.Y. Wang, K.S. Chen:
"Two-phase flow and transport in the air cathode of proton exchange membrane fuel cells,"
*J. Power Sources 94 (2001) 40-50*

[Wan07] Qianpu Wang, Michael Eikerling, Datong Song, Zhong-Sheng Liu:
"Modeling of Ultrathin Two-Phase Catalyst Layers in PEMFCs"
*J.Electrochem. Soc., 154 (6) F95-F101 (2007)*

[Wan08a] Yun Wang:
"Modeling of two-phase transport in the diffusion media of polymer electrolyte fuel cells",
*J. Power Sources 185 (2008) 261–271*

[Wan08b] Yun Wang, Xuhui Feng:
"Analysis of the Reaction Rates in the Cathode Electrode of Polymer Electrolyte Fuel Cells, I. Single-layer electrodes",
*J. Electrochem. Soc., 155 (12) B1289-B1295 (2008)*

[Wan09] Yun Wang, Xuhui Feng:
"Analysis of the Reaction Rates in the Cathode Electrode of Polymer Electrolyte Fuel Cells, II. double-layer electrodes",
*J. Electrochem. Soc., 156 (3) B403-B409 (2009)*

[WAw] http://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Élément_Daniell.jpg

[Yat07] John T. Yates, J. Karl Johnson:
"Molecular physical chemistry for engineers"
*Livre, University Science Books,U.S., p128-129 (2007)*

[You02] Lixin You, Hongtan Liu:
"A two-phase flow and transport model for the cathode of PEM fuel cells",
*Int. J. Heat and Mass Transfer 45 (2002) 2277–2287*

[Yu10] Peter Y. Yu, Manuel Cardona :
"Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties"
*Livre, Springer,4th ed., 2010*

[Zha06] J. Zhang, D. Kramer, R. Shimoi, Y. Ono, E. Lehmann, A. Wokaun, K. Shinohara and G. Scherer,
"In situ diagnostic of two-phase flow phenomena in polymer electrolyte fuel cells by neutron imaging, Part B. Material variations"
*Electrochim. Acta 51 (2006), pp. 2715–2727*

[Zha08] Jiujun Zhang :
"Pem Fuel Cell Electrocatalysts and catalyst layers, fundamentals and applications"
*Livre, Springer, 2008*

**Experimental study and modeling of an air-breathing micro fuel cell**

Abstract: The micro breathing fuel cell is developed by STMicroelectronics Tours and the CEA Liten of Grenoble. It is very low power (1W stack) and will eventually be used in a portable charging system for small Li-Ion batteries (cell phones). The structure of these micro fuel cells is such that they are very sensitive, among other things, to weather conditions characterizing their environment. This sensitivity results in a very complex electrical behavior.

But the portable aspect of the application implies that it will have to cope with various atmospheres. It is therefore necessary to understand the interactions linking the electrical behavior of the micro fuel cell and the atmosphere. A model may then provide some concrete leads in terms of auxiliary control (micro fans ...) and packaging design, to control the immediate environment of the microcell in the best possible way.

To this end, a lot of measure were carried out under controlled atmosphere, and in several electrical operating modes, and were crossed with each other. They let us build the assumptions for a macroscopic steady state model of micro fuel cell, linking atmospheric and operating conditions to the electrical response of the micro fuel cell. This model was inspired by the theory of diffusion in porous media. This steady state model, involving a description of a cathodic protonic diffusion, is used to represent the behavior of the micro fuel cell on a wide range of atmospheric conditions, and physically illustrates both drying out situations than drowning.

The approach was then extended to develop a small signal model, configured with a multi spectral and multi-operating conditions approach. It allows among other things to quantify the dynamics associated with the phenomenon of proton diffusion, while consolidating its steady state description, this involving parameters consistent with those of the steady state model.

Finally, at the intersection of the steady state and small signal approaches, the bases for a large signal dynamic model are proposed. They involve the large signal model which is specific to the LAPLACE, by injecting in it the dynamic response to environmental stress and to water balance. This model, with parameters set from the steady state and small signal models, turns out to be able to represent the nonlinear behavior of the micro fuel cell over a wide range of frequencies of the galvanostatic strong signal solicitation.

**Etude expérimentale et modélisation d'une micropile à combustible à respiration**

Résumé:
La micropile à combustible à respiration est développée conjointement à STMicroelectronics Tours et au CEA Liten de Grenoble. De très faible puissance (stack de 1W), elle sera à moyen terme utilisée dans un système de recharge portable pour petites batteries Li-Ion (téléphones portables). Le fonctionnement et la structure de ces micropiles sont tels qu'elles sont très sensibles, entre autres, aux conditions atmosphériques caractérisant leur environnement. Cette sensibilité résulte en un comportement électrique très marqué et complexe.
Or, l'aspect nomade de l'application fait que celle-ci devra pouvoir faire face à des atmosphères diverses et variées. Il est donc nécessaire de comprendre les interactions liant le comportement électrique de la micropile et l'environnement. Leur modélisation pourra par la suite apporter des éléments concrets en termes de pilotage d'auxiliaires (micro ventilateurs…) et de design de packaging, visant à contrôler l'environnement immédiat de la micropile de la meilleure façon possible.
A cet effet, de nombreuses mesures, réalisées sous atmosphère maîtrisée, et sous plusieurs régimes de fonctionnement électrique, ont été croisées entre elles. Elles nous ont permis de poser les hypothèses d'un modèle quasistatique macroscopique de la micropile, reliant les conditions atmosphériques et opératoires à la réponse électrique de la micropile. Ce modèle a été développé à partir de la théorie de la diffusion en milieu poreux. Ce modèle quasistatique, faisant intervenir une description de la diffusion protonique cathodique, permet de représenter le comportement de la micropile sur une large gamme de conditions atmosphériques, et illustre physiquement autant les situations d'assèchement que de noyage.
L'approche a ensuite été élargie au développement d'un modèle petit signal, paramétré grâce à une approche multi spectrale et multi conditions opératoires. Celui-ci permet entre autres de quantifier la dynamique associée au phénomène de diffusion protonique, tout en consolidant sa description quasistatique, ceci faisant intervenir des paramètres cohérents avec ceux du modèle quasistatique.
Enfin, à la croisée des approches quasistatique et petit signal, les bases d'un modèle dynamique fort signal sont proposées. Elles font intervenir le modèle fort signal propre au LAPLACE, en y injectant la réponse dynamique à l'environnement et à la sollicitation électrique du bilan hydrique. Ce modèle, paramétré avec les paramètres issus du quasistatique et du petit signal, permet de représenter le comportement non linéaire de la micropile sur une large gamme de fréquences de sollicitations galvanostatiques fort signal.