



Caractérisation d'un système pile à combustible en vue de garantir son démarrage et fonctionnement à température ambiante négative

Vincent Reguillet

► To cite this version:

Vincent Reguillet. Caractérisation d'un système pile à combustible en vue de garantir son démarrage et fonctionnement à température ambiante négative. Energie électrique. Université de Franche-Comté, 2013. Français. NNT : 2013BESA2035 . tel-01175993

HAL Id: tel-01175993

<https://theses.hal.science/tel-01175993>

Submitted on 13 Jul 2015

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.

SPIM

Thèse de Doctorat

UFC

école doctorale sciences pour l'ingénieur et microtechniques
UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

N° 2 0 1 3 0 4 8

THÈSE présentée par

VINCENT RÉGUILLET

pour obtenir le

Grade de Docteur de
l'Université de Franche-Comté

Spécialité : **Sciences pour l'ingénieur**

Caractérisation d'un système pile à combustible en vue de garantir son démarrage et fonctionnement à température ambiante négative

Unité de Recherche :
Institut FEMTO-St Département ENERGIE

Soutenue publiquement le 24 juin 2013 devant le Jury composé de :

YVES BERTIN	Rapporteur	Professeur, Institut P', ENSMA - Université de Poitiers
DELPHINE RIU	Rapporteur	MCF (HDR), G2ELab, INP Grenoble/ENSE3
MICHEL FEIDT	Examinateur	Professeur, LEMTA, Université de Lorraine
HASSAN PEERHOSSAINI	Examinateur	Professeur, Directeur Institut des Energies de Demain
FRANÇOIS LANZETTA	Examinateur	Professeur, Département Energie, FEMTO-ST, Université de Franche-Comté
SANDRINE MOUTIN	Examinateur	Ingénieur, AIR LIQUIDE Advanced Technologies (Invitée)
AUDREY MONTAUT	Examinateur	Docteur-Ingénieur, AIR LIQUIDE Advanced Technologies (Invitée)
RAYNAL GLISES	Directeur	MCF (HDR), Département Energie, FEMTO-ST, Université de Franche-Comté
PHILIPPE BAUCOUR	Co-directeur	MCF, Département Energie, FEMTO-ST, Université de Franche-Comté
XAVIER FRANÇOIS	Co-directeur	Ingénieur de recherche, Université Technologique de Belfort-Montbéliard

Président

Hassan Peerhossaini, Professeur, Directeur Institut des Energies de Demain (IED)
[LIED (URD 0001)]

Rapporteurs

Yves Bertin, Professeur, ENSMA Poitiers, Institut P' (UPR CNRS 3346), CNRS -
ENSMA - Université de Poitiers

Delphine Riu, MC (HDR), INP Grenoble/ENSE3, G2ELab/Equipe SYstèmes et
Réseaux Electriques (SYREL)

Examineurs

Philippe BAUCOUR, MC, Département Energie, FEMTO-ST, Université de Franche-
Comté

Xavier FRANCOIS, Ingénieur de recherche, université Technologique de Belfort-
Montbéliard

Raynal GLISES, MC HDR, Département Energie, FEMTO-ST, Université de Franche-
Comté

Michel FEIDT, Professeur, LEMTA - Université de Lorraine

Invités

Sandrine MOUTIN, Ingénieur, AIR LIQUIDE ADVANCED TECHNOLOGIES

Table des matières

Remerciements	1
Introduction	3
1. Étude théorique du système pile à combustible	5
1.1. Pile à combustible	5
1.1.1. Historique	6
1.1.2. Principe	8
1.1.3. Types de piles à combustible	9
1.1.4. Tension réversible d'une pile à combustible	10
1.1.5. Potentiels de polarisation	13
1.1.6. Efficacité et rendement	19
1.2. Démarrage à froid	24
1.2.1. Effet du gel sur les dégradations irréversibles et réversibles . .	25
1.2.2. Stockage de l'eau dans les membranes polymères	29
1.2.3. Spectroscopie d'impédance	30
1.2.4. Teneur en eau et résistance haute fréquence	31
1.2.5. Étude des démarrages isothermes	34
1.2.6. Démarrage de piles non-isothermes	36
1.2.7. Procédures de purge	43
1.2.8. Démarrages assistés	47
1.2.9. Fonctionnement à températures négatives	48
1.2.10. Brevets	48
1.2.11. Recommandations sur le démarrage à froid	50
1.3. Humidificateur	51
1.3.1. Présentation du module humidificateur	52
1.3.2. Établissement des critères de performances selon le premier principe	53
1.3.3. Établissement des critères de performances selon le second principe	57
1.3.4. Synthèse : récapitulatif des critères de performances	61
1.4. Compresseur	62
1.4.1. Efficacité	63
1.4.2. Lois de similitude	65
1.5. Batterie	67
1.5.1. Définitions	68

1.5.2.	Fonctionnement	68
1.5.3.	Force électromotrice	69
1.5.4.	Diffusion	70
1.5.5.	Capacité	71
1.5.6.	Charge	72
1.5.7.	Électrolyse de l'eau et recombinaison	73
1.5.8.	État de charge	73
1.5.9.	Efficacités de charge et de décharge	74
1.6.	Critères de performances du système pile	75
1.6.1.	Efficacité exergetique	76
1.6.2.	Rendement exergetique	76
1.6.3.	Conclusion sur les critères de performances du système	77
1.7.	Conclusion	78
2.	Caractérisation des auxiliaires	79
2.1.	Plans d'expériences	79
2.1.1.	Notions sur les plans d'expériences	80
2.1.2.	Plans factoriels complets	80
2.1.3.	Les plans d'expériences fractionnaires	85
2.1.4.	Bilan sur les plans d'expériences	89
2.2.	Batterie	89
2.2.1.	Protocole expérimental	90
2.2.2.	Résultats des essais	92
2.2.3.	Conclusion	96
2.3.	Compresseur	96
2.3.1.	Banc d'essais	97
2.3.2.	Protocole expérimental	98
2.3.3.	Résultats et analyse	99
2.3.4.	Conclusion sur la caractérisation du compresseur	110
2.4.	Humidificateur	110
2.4.1.	Grandeurs mesurées	111
2.4.2.	Mise en œuvre	113
2.4.3.	Enregistrements des mesures et calculs des réponses	116
2.4.4.	Instrumentation : plage de fonctionnement et précision	116
2.4.5.	Méthode des plans d'expériences appliquée à l'humidificateur	117
2.4.6.	Construction du plan d'expériences	120
2.4.7.	Résultats et analyse des premiers essais	122
2.4.8.	Choix du plan complémentaire	126
2.4.9.	Modèle comportemental linéaire	128
2.4.10.	Interprétation du modèle et recommandations	133
2.4.11.	Analyse complémentaire appliquée à la pile à combustible	138
2.4.12.	Comportement au gel	138
2.4.13.	Conclusion et perspectives sur l'humidificateur	139

2.5.	Embase	140
2.5.1.	Circulation air	140
2.5.2.	Circulation hydrogène	141
2.5.3.	Écoulement de l'eau	143
2.5.4.	Recommandations sur l'embase	145
2.6.	Conclusion	145
3.	Caractérisation et démarrage à froid du système pile à combustible	147
3.1.	Banc d'essais du système pile à combustible	147
3.1.1.	Procédure Industrial Management and System	148
3.1.2.	Synoptique	148
3.1.3.	Mesures et précision	149
3.2.	Méthode des plans d'expériences appliquée aux purges	150
3.2.1.	Mesures et précision	150
3.2.2.	Choix des facteurs et de la réponse	151
3.2.3.	Définition du domaine expérimental	152
3.2.4.	Construction du plan d'expériences fractionnaire	153
3.2.5.	Analyse des résultats	154
3.2.6.	Conclusion	155
3.3.	Bipasse de l'humidificateur	156
3.4.	Étude des purges avec bipasse	158
3.4.1.	Temps de purge	158
3.4.2.	Résistivité finale après relaxation	163
3.5.	Résistivité locale	165
3.6.	Recommandations sur les purges en air	167
3.7.	Étude des démarrages à froid	167
3.7.1.	Profil de courant	169
3.7.2.	Influence des purges anodiques	171
3.7.3.	Influence de la résistivité haute fréquence en fin de purge . . .	174
3.7.4.	Température ambiante limite	177
3.7.5.	Influence du débit d'air	179
3.7.6.	Influence de l'inclinaison des stacks	181
3.7.7.	Évolution de la température au cours d'un démarrage	182
3.7.8.	Performances locales de la pile	184
3.7.9.	Recommandations sur le démarrage à froid	186
3.8.	Modélisation du démarrage à froid	186
3.8.1.	Modèle électrique	187
3.8.2.	Modèle thermique	193
3.8.3.	Rendement exergetique	196
3.9.	Conclusion	196
	Conclusion	198

A. Tableaux pour accumulateurs au plomb	203
A.1. Intensité, capacité et puissance en fonction de la température	203
A.2. Coefficients pour le calcul de l'état de charge	205
B. Conversion du débit massique en débit normal	207
C. Complément sur les plans d'expériences et les modèles linéaires	209
C.1. Plan fractionnaire et génération d'alias	209
C.1.1. Générateurs d'alias	210
C.1.2. Matrice des effets 2^{5-2}	211
C.2. Le modèle ajusté	212
C.3. Hypothèses associées au modèle linéaire	213
C.4. Estimation des coefficients du modèle	213
C.4.1. Principe de l'ajustement	213
C.4.2. Écriture matricielle	213
C.4.3. Adimensionnement des variables	215
D. Notions de statistiques	217
D.1. Analyse statistique	217
D.1.1. Test de Fisher-Snedecor	217
D.1.2. Loi de Student	217
D.2. Analyse de la variance	219
D.2.1. Matrice des effets	219
D.2.2. Équation de l'analyse de la variance	219
D.2.3. Estimation de la variance des mesures	220
D.2.4. Recherche d'un biais	220
D.2.5. Signification de la régression	221
D.2.6. Incertitude sur les coefficients	222
D.3. Débitmètre d'hydrogène	223
Bibliographie	225
Nomenclature	235

Remerciements

Les premiers remerciements que je souhaiterais formuler s'adressent à Raynal Glises, Maître de conférences à l'Université de Franche-Comté, qui a dirigé cette thèse de manière dynamique et en bonne intelligence avec Air Liquide. Au-delà de ses compétences scientifiques, la confiance qu'il m'a témoignée et sa bonne humeur ont allégé les phases de piétinement que j'ai pu rencontrer.

En adéquation avec un sujet pluridisciplinaire, la complémentarité des encadrants a été un atout certain dans le bon déroulement de ces travaux. Aussi, je remercie vivement Philippe Baucour, Maître de conférences à l'Université de Franche-Comté, pour son aide en programmation et en modélisation de systèmes thermodynamiques. Xavier François, ingénieur de recherche à l'Université Technologique de Belfort-Montbéliard, a maintenu un regard critique sur les résultats expérimentaux obtenus. Je le remercie pour sa rigueur et sa disponibilité. Je lui suis également très reconnaissant pour son implication dans le montage des bancs d'essais et la mise à disposition des moyens d'essais.

Audrey Montaut, Ingénieure chez Air Liquide Advanced Technologies, a assuré avec efficacité l'encadrement du côté de l'industriel. Je lui exprime toute ma gratitude pour son exigence et sa bienveillance. Sandrine Moutin, Ingénieure chez Air Liquide Advanced Technologies, a contribué avec diligence et constance à la conception des bancs d'essais ainsi qu'à l'analyse des risques. Je la remercie pour sa disponibilité et son soutien. Je remercie également Patrice Rival, technicien chez Air Liquide Advanced Technologies, pour son aide précieuse dans le montage des bancs d'essais.

J'adresse mes remerciements à Eric Claude et à toute l'équipe d'Axane qui m'ont apporté leur expertise et m'ont fourni les informations nécessaires à cette étude.

Michel Feidt, Professeur à l'Université de Lorraine, a gracieusement accepté de présider le jury lors de la soutenance et je le remercie. Ses remarques constructives ont ouvert de nombreuses perspectives.

Merci à Delphine Riu, Maître de conférences à Grenoble INP, et à Yves Bertin, Professeur à l'Université de Poitiers, d'avoir rapporté mon manuscrit avec attention et dans un temps réduit.

Merci à François Lanzetta, Maître de conférences à l'Université de Franche-Comté, ainsi qu'à Hassan Hassan Peerhossaini, Professeur à l'Université de Nantes, d'avoir examiné mes travaux.

Je remercie tout particulièrement Fabien Harel, Ingénieur d'étude à l'Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux,

de m'avoir guidé dans le monde de l'instrumentation et d'avoir répondu favorablement à mes requêtes précipitées. Je lui dois un gain de temps considérable sur la durée des essais.

Un grand merci à Alexandre Vaudrey, Enseignant-chercheur à l'École Catholique d'Arts et Métiers de Lyon, auprès duquel j'ai beaucoup appris sur l'analyse exergétique. Mes travaux s'inscrivent dans la continuité de ses études.

Merci à Laurent Callegari, Technicien à l'Université de Franche-Comté, pour les pièces qu'il a usinées de manière irréprochable.

Ces années de doctorat à Belfort se sont passées dans une atmosphère conviviale. Aussi, j'aimerais exprimer ma sincère gratitude aux personnes que j'ai côtoyées, à mes collègues, qui ont su par leur sollicitude entretenir une ambiance propice à la recherche.

Enfin, je remercie ma famille et mes amis pour leur soutien inconditionnel.

Introduction

La pile à combustible est un générateur électrique en voie d'atteindre une maturité technologique et commerciale. Pour que ce moyen de production d'énergie puisse concurrencer des systèmes similaires, tels que les batteries et les groupes électrogènes, des obstacles restent néanmoins à franchir. L'un d'entre eux est la capacité de la pile à démarrer et fonctionner à température ambiante négative.

Un système pile à combustible est composé de modules qui doivent être choisis et dimensionnés en fonction des conditions d'utilisation du système. Pour cela, deux approches sont envisageables. Il est tout d'abord possible de s'appuyer sur des modèles analytiques permettant de simuler le fonctionnement du système et de tester différentes configurations. Cette démarche implique cependant plusieurs contraintes. Elle nécessite d'une part une connaissance complète des composants et de l'architecture de chaque module. D'autre part, si l'on souhaite comparer des configurations faisant intervenir des modules de technologies différentes (exemple des compresseurs à vis, à lobes, à spirales...), le développement de modèles analytiques distincts adaptés à chaque technologie peut s'avérer incontournable. Enfin, la fiabilité de tout modèle analytique doit être validée par des données expérimentales. L'approche analytique dans la phase de conception d'un système est donc valable dès lors que le constructeur prend en charge la fabrication de chaque module. Dans le cas où le rôle du constructeur consiste à assembler des systèmes à partir de composants conçus en partie ou en totalité par d'autres entités, il est préférable d'adopter une démarche pragmatique basée sur la caractérisation de chaque module. À partir de résultats expérimentaux, on peut alors dégager des relations empiriques ou semi-analytiques.

Axane, filiale d'Air Liquide, commercialise des systèmes pile à combustible de type PEM (Proton Exchange Membrane) de faibles et moyennes puissances (entre 0,5 et 10 kW). La société a concentré son activité de développement sur la pile à combustible en concevant notamment ses propres plaques bipolaires et ses organes de gestion des gaz. La partie contrôle et commande du système est également réalisée par Axane. Les autres composants, tels que la batterie, le compresseur, l'humidificateur et les cellules électrochimiques, proviennent de fabricants extérieurs. Cette position présente l'avantage de bénéficier d'une grande liberté quant au choix des technologies et des architectures de systèmes. Pour des raisons de gain de temps et d'accès limité aux données des constructeurs, l'approche expérimentale est naturellement privilégiée par Axane.

Dans le cadre de l'optimisation du fonctionnement d'une pile à combustible, la gestion de l'eau est un point essentiel, tels qu'en témoignent les phénomènes d'assè-

chement des membranes et de noyage des électrodes pouvant entraîner une baisse des performances de la pile. Issue de la réaction d'oxydoréduction entre l'oxygène et l'hydrogène, l'eau devient un facteur critique lorsque la pile est amenée à démarrer et à fonctionner à température ambiante négative. L'enjeu d'un démarrage à froid est de pouvoir atteindre une température de pile positive avant que la formation de glace ne bloque les lieux de réactions électrochimiques.

Les travaux que nous présentons sont consacrés à l'étude du comportement à température ambiante négative d'un système pile Axane d'une puissance de 2,5 kW. L'objectif de cette étude est, d'une part, de caractériser le comportement à froid de chaque module afin d'en déduire un ensemble de recommandations, et d'autre part, de tester des solutions permettant de garantir le démarrage à froid du système. Dans un premier chapitre, nous ferons une présentation théorique de chaque module composant le système accompagnée de la définition de critères exergétiques qui nous permettront d'évaluer les performances de ces modules lors des chapitres suivant. L'accent sera mis sur le module pile à combustible et sur l'état de l'art du démarrage à froid.

Le deuxième chapitre traitera de la caractérisation des auxiliaires : batterie, compresseur et humidificateur. Les résultats expérimentaux obtenus sur des bancs d'essais dédiés seront ainsi présentés et valorisés sous forme de recommandations et de procédures visant à améliorer le fonctionnement des auxiliaires, notamment à température ambiante négative. Un modèle reliant grandeurs entrantes et grandeurs sortantes sera également proposé pour chaque auxiliaire.

Enfin, le troisième chapitre portera sur la caractérisation du système complet et sur l'étude des démarrages à froid. Nous y compléterons les recommandations issues de l'état de l'art du premier chapitre en réalisant une étude paramétrique des procédures de purge et en testant plusieurs configurations de démarrages. En plus d'une méthode fiable de démarrage à froid, nous présenterons en fin de chapitre un modèle électrique et thermique du système pile dont nous pourrions extraire des recommandations supplémentaires.

1. Étude théorique du système pile à combustible

Le terme pile à combustible (fuel cell en anglais) peut désigner soit une cellule électrochimique, soit un empilement de cellules, soit un système composé d'auxiliaires permettant le fonctionnement d'un empilement de cellules.

Nous proposons dans ce chapitre une étude théorique pour chaque auxiliaire d'un système pile à combustible s'apparentant au Mobixane. La figure 1.1 décrit l'agencement des principaux modules dans un système tel que le Mobixane.

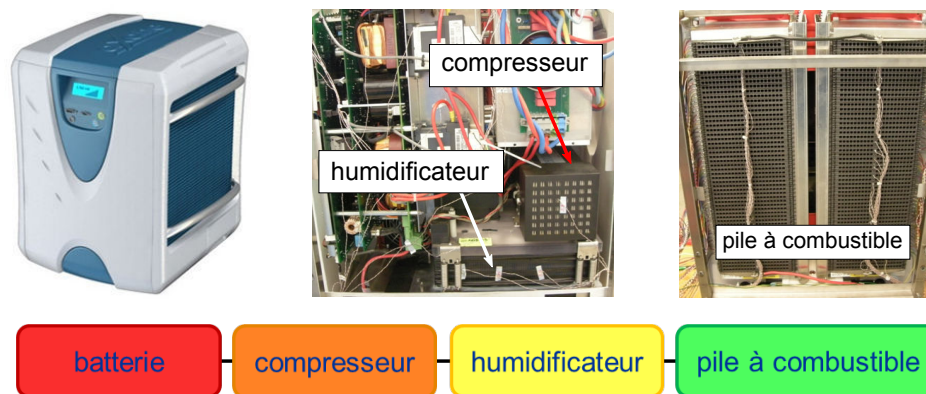


Figure 1.1.: agencement d'un système pile à combustible de type Mobixane.

Nous commençons l'étude théorique du système par la pile à combustible puisque ses caractéristiques conditionnent le choix des auxiliaires. Sont ensuite présentés l'humidificateur, le compresseur et enfin la batterie.

1.1. Pile à combustible

La pile à combustible est un convertisseur d'énergie chimique en énergies électrique et thermique. L'énergie chimique est contenue dans un composé, dit combustible, stocké extérieurement au système pile à combustible (l'hydrogène dans le cas des piles à membranes échangeuses de protons). L'alimentation continue du système en réactifs extérieurs implique également l'évacuation régulière des produits de réaction dont l'eau est le plus critique. La gestion de l'eau, directement liée à la problématique

du démarrage à températures négatives, fait l'objet d'une étude détaillée en partie 1.2. Avant d'aborder les aspects techniques de la pile à combustible, présentons une brève chronologie des étapes ayant conduit aux systèmes actuels.

1.1.1. Historique

La découverte de la pile à combustible est attribuée au suisse Christian Schönbein en 1838. Celui-ci observa après une électrolyse que le courant se déplaçait en sens opposé. La première pile à combustible fut cependant conçue par le gallois William Robert Grove en 1842. En 1889, Ludwig Mond et Charles Langer remplacèrent l'électrolyte liquide par un matériau poreux non conducteur imprégné d'une solution d'acide sulfurique.



(a) tracteur Allis-Chalmers - premier véhicule alimenté par une pile à combustible (1959)



(b) pile à combustible alcaline utilisée pour les missions spatiales Apollo (années 1960)



(c) motocyclette Union Carbide équipée d'une pile à combustible alcaline (1967)



(d) Austin hybride de Karl Kordesch - pile à combustible alcaline et batteries au plomb (1970)

Figure 1.2.: premières applications de la pile à combustible.

Par la suite, Friedrich Wikhem Ostwald décrit les phénomènes électrochimiques entrant en jeu dans le fonctionnement d'une pile à combustible en attribuant les fonctions associées à chaque composant (électrodes, électrolyte, oxydant, réducteur, anion, cation). Il souligna en outre l'importance des zones de contact entre les phases. Walther Hermann Nernst contribua largement au développement de la thermodynamique appliquée aux systèmes électrochimiques. Nous lui devons entre autres l'équation reliant la tension d'une pile à sa température. En 1897, il initia l'apparition d'une nouvelle famille de piles à combustible dites à oxyde solide en élaborant des électrolytes solides. En 1932, Francis Thomas Bacon repris les travaux de Mond et Langer pour aboutir en 1959 à la mise au point d'un système de 5 kW au sein de la société Marshall Aerospace. C'est ce prototype qui servit de modèle aux piles à combustible utilisées dans les missions Apollo et Gemini à partir de 1966 (Figure 1.2).

Malgré ce succès, les piles à combustible restèrent un moyen de produire de l'électricité peu accessible au grand public, principalement du fait de leur coût de fabrication rédhibitoire. En 1974, le premier choc pétrolier mit au jour la vulnérabilité des économies n'ayant pas suffisamment diversifié leur production énergétique.

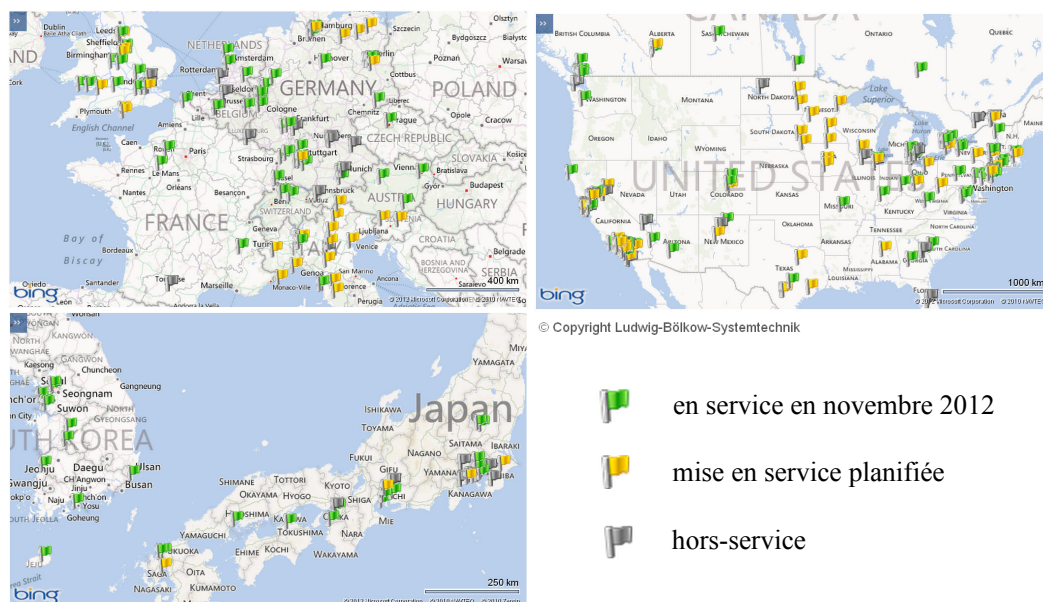


Figure 1.3.: répartition géographique des stations de remplissage d'hydrogène en novembre 2012 - Ludwig-Bölkow-Systemtechnik GmbH [1].

Que ce soit au Japon, en Europe ou aux États-Unis, il s'ensuivit un investissement massif dans la recherche appliquée aux énergies alternatives, notamment relative aux piles à combustible. En France, Gaz de France, Alsthom, Thomson, IFP, ONIA et Renault participèrent à des programmes de recherche ambitieux. Toutefois, à partir des années 1980, les résultats n'étant pas au rendez-vous, ces programmes furent progressivement abandonnés au profit d'autres filières de production d'électricité.

Ce n'est qu'au milieu des années 1990 que les recherches reprirent, encouragées et financées en partie par l'État qui crée en 1999 le Réseau de recherche technologique "pile à combustible". En 2012, le retard de la France sur l'Allemagne reste conséquent puisque l'Allemagne compte 15 stations publiques à hydrogène contre 3 privées en France. Air Liquide a inauguré en septembre 2012 sa première station de distribution d'hydrogène accessible au grand public pour les voitures particulières à Düsseldorf, en Allemagne. D'ici à 2015, 50 stations grand public sont prévues en Allemagne, 100 au Japon. La figure 1.3 indique la répartition mondiale des stations de remplissage d'hydrogène en 2012 [1]. Cette représentation donne un bon aperçu de l'implication des États dans le développement de la filière hydrogène.

1.1.2. Principe

Une pile à combustible est constituée de deux électrodes poreuses séparées par un électrolyte assurant le transport des ions (Figure 1.4). On appelle anode et cathode les électrodes respectivement négative et positive. Un stack est un empilement de cellules séparées par des plaques bipolaires.

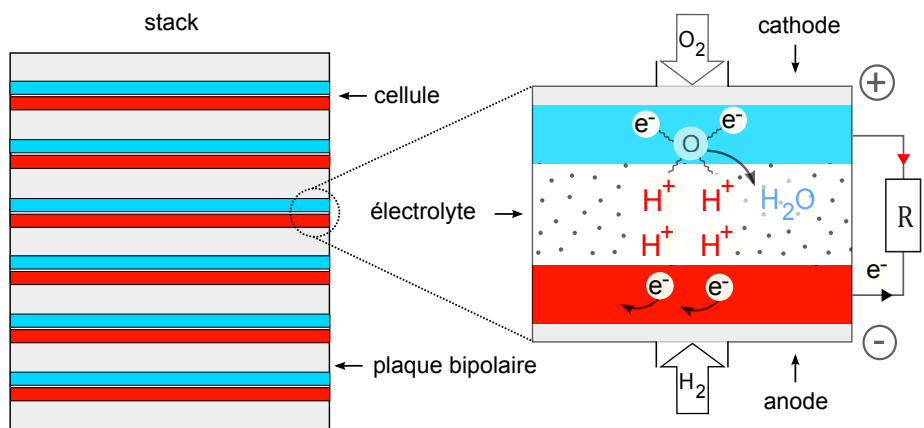


Figure 1.4.: schéma de principe d'une pile à combustible.

Dans le cas d'une cellule de type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), chaque électrode se compose d'une couche de diffusion de gaz (GDL pour Gaz Diffusion Layer) et d'une couche catalytique. La GDL a pour rôle d'homogénéiser la distribution des gaz et des électrons au niveau des catalyseurs. La couche catalytique, jonction entre la GDL et l'électrolyte (membrane polymère), est le lieu des réactions partielles d'oxydoréduction. La membrane servant d'électrolyte doit être imperméable aux gaz et conduire les protons H^+ sans laisser passer les électrons. Le ionomère¹ le plus fréquemment utilisé pour la membrane est le Nafion. En plus

1. Copolymère thermoplastique assurant le transport des ions.

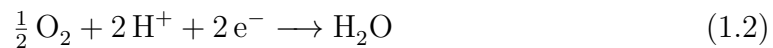
d'être un excellent conducteur ionique, il possède une bonne stabilité thermique et mécanique. L'Assemblage Membrane Électrodes (AME), constitue une cellule de pile à combustible. Les plaques bipolaires séparant chaque AME distribuent les gaz réactifs, canalisent les produits de la réaction et permettent la circulation des électrons entre le circuit électrique et la GDL.

Réactions

Côté anode l'hydrogène traverse l'électrode et arrive en contact avec l'électrolyte. Le combustible se décompose alors suivant la demi-réaction :



Les électrons libérés rejoignent la cathode par le circuit extérieur. Ils participent ensuite à la demi-réaction avec l'oxygène et les protons H^+ qui ont traversé l'électrolyte :



La capacité d'un électrolyte à laisser migrer les ions est appelée conductivité ionique et se mesure en siemens par centimètre ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Plus elle est élevée, plus les ions circulent facilement.

Des demi-réactions (1.1) et (1.2) on déduit la réaction globale (1.3) qui a lieu dans une pile à combustible :



1.1.3. Types de piles à combustible

Il existe plusieurs types de piles à combustible qui se distinguent par la nature de l'électrolyte, la température d'utilisation et la gamme de puissance.

Type	Électrolyte	Température	Puissance	Utilisation
PEMFC	membrane polymère	80 °C	100 mW à 10 MW	portable, transport, stationnaire
SOFC	mélange d'oxydes	900 °C	1 à 1000 kW	stationnaire, transport
DMFC	membrane polymère	120 °C	1 à 100 W	portable (téléphonie, informatique)
AFC	hydroxyde de potassium	90 °C	1 kW à 10 kW	stationnaire, transport
PAFC	acide phosphorique	200 °C	10 kW à 10 MW	stationnaire
MCFC	mélange de carbonates	650 °C	1 à 10 MW	stationnaire

1.1.4. Tension réversible d'une pile à combustible

La tension d'une pile à combustible dépend de grandeurs thermodynamiques que nous rappelons ici.

1.1.4.1. Énergie interne

D'après le premier principe de la thermodynamique, l'énergie interne U d'un système est la somme d'une quantité de chaleur Q et d'un travail W . Pour une transformation élémentaire on a :

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1.4)$$

Si de plus on considère une transformation **réversible** dans laquelle seules les forces de pression sont en jeu, $\delta Q = TdS$ et $\delta W = -pdV$. L'équation (1.4) devient alors :

$$dU = TdS - pdV \quad (1.5)$$

où S est la fonction entropie. L'entropie S d'un système est une fonction d'état qui peut être interprétée comme la mesure du degré de désordre du système au niveau microscopique. D'après le second principe de la thermodynamique, l'entropie d'un système isolé ne peut pas diminuer, elle augmente ou elle reste constante si la transformation est réversible.

1.1.4.2. Énergie de Gibbs

L'énergie de Gibbs G , également appelée enthalpie libre, est une fonction d'état qui suit la relation :

$$G = H - TS \quad (1.6)$$

Pour une réaction **réversible** à température constante, la variation d'enthalpie libre $\Delta_r G$, également appelée enthalpie libre de réaction, caractérise la partie de l'enthalpie qui peut être échangée à l'extérieur sous forme de travail, l'autre partie étant dissipée sous forme de chaleur $T\Delta S$:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S \quad (1.7)$$

Sous une forme différentielle, (1.7), prend la forme :

$$dG = Vdp - SdT \quad (1.8)$$

L'équation de Faraday relie l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G^0$ à la tension réversible E^0 d'une pile à combustible à l'équilibre, c'est-à-dire lorsqu'elle ne débite pas de courant. Également appelée tension à vide, E^0 est définie dans l'état standard (*i.e.*, à une pression de 1 bar) :

$$E^0 = -\frac{\Delta_r G^0}{n\mathcal{F}} \quad (1.9)$$

avec n le nombre d'électrons en jeu dans la réaction globale et $\mathcal{F}$ la constante de Faraday ($\mathcal{F} = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$).

Pour une pression de 1 bar et une température de 25 °C, la variation d'enthalpie libre correspondant à la réaction globale (1.3) vaut : $\Delta_r G^0 = -237,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$. La tension à vide standard obtenue à partir de l'équation (1.9) pour une pile à combustible hydrogène-oxygène sera donc :

$$E^0 = \frac{-237,1 \times 10^{-3}}{2 \times 96500} = 1,229 \text{ V}$$

Indépendamment de l'état de l'eau (liquide ou vapeur), pour une pression de 1 bar et une température de 80 °C, $\Delta_r G^0 = -228,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $E^0 = 1,185 \text{ V}$.

1.1.4.3. Influence de la température

À partir de l'équation (1.8) on peut exprimer l'entropie à pression constante sous la forme :

$$S = \left(-\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

d'après l'équation de Faraday (1.9), et sachant que d'après l'expérience la tension à vide ne dépend que de la température [2], on a alors :

$$\left(-\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_p = n\mathcal{F} \frac{dE}{dT}$$

soit :

$$\frac{\Delta_r S}{n\mathcal{F}} = \frac{dE}{dT} \quad (1.10)$$

Pendant son fonctionnement, une pile à combustible cède de la chaleur au milieu ambiant ($T\Delta S < 0$). Par conséquent, le potentiel réversible de la pile diminue lorsque la température augmente ($\frac{dE}{dT} < 0$). Toutefois, cette observation est valable pour un système réversible : le potentiel d'une pile réelle en fonctionnement est dégradé par les irréversibilités qui peuvent diminuer avec l'augmentation de la température. C'est le cas des irréversibilités causées par l'énergie d'activation nécessaire aux réactions (Section 1.1.5.1).

1.1.4.4. Influence de la pression

Soit la réaction électrochimique suivante :



où A et B sont les réactifs, C et D les produits, ν_a , ν_b , ν_c et ν_d les coefficients stoechiométriques.

L'équation de Nernst s'écrit :

$$E = E^0 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\frac{(a_C)^{\nu_c} (a_D)^{\nu_d}}{(a_A)^{\nu_a} (a_B)^{\nu_b}} \right) \quad (1.12)$$

tel que a représente l'activité des différents composants.

Pour les gaz, l'activité est égale à la pression partielle p . En appliquant la relation (1.12) à la réaction globale $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$ on obtient :

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}_2\text{O}} \times (a_{\text{O}_2})^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (1.13)$$

Sachant que l'activité de l'eau liquide est $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{1}{p_{\text{H}_2} \times (p_{\text{O}_2})^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (1.14)$$

Nous pouvons alors remarquer que la tension fournie par la pile augmente avec la pression partielle des gaz réactifs. Cependant, cette croissance étant logarithmique, il faut prendre en compte l'énergie nécessaire à la montée en pression des gaz. Pour une pression de l'oxygène et de l'hydrogène variant de 1 à 30 bar à une température de 25 °C, le gain de tension est de 0,065 V.

1.1.5. Potentiels de polarisation

Les potentiels de polarisation d'une pile à combustible représentent les pertes de tension engendrées par les irréversibilités du système. La tension effective U d'une pile en fonctionnement est donnée par la tension réversible définie en section 1.1.4 à laquelle nous retranchons les potentiels de polarisation. On peut distinguer trois formes de polarisation :

- la polarisation d'**activation** E_{act} , due à la cinétique des réactions ayant lieu à l'interface réactionnelle électrode/membrane,
- la polarisation de **résistance** E_{ohm} , provoquée par les pertes ohmiques dues à la résistance électrique des différents éléments de la pile,
- la polarisation de **concentration** E_{conc} , causée par la variation de concentration des réactifs sur l'électrode.

Selon la densité du courant débité par la pile, le type de polarisation prédominant dans les pertes de tension irréversibles varie. La figure 1.5 montre l'évolution de la tension réelle U d'une pile de type PEM en fonction de la densité de courant j . Cette représentation est appelée courbe de polarisation.

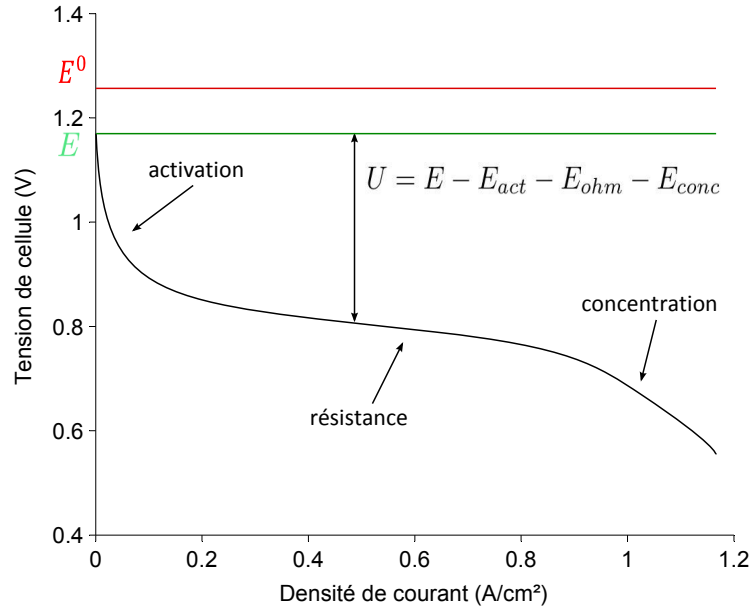


Figure 1.5.: courbe de polarisation d'une cellule de PEMFC.

1.1.5.1. Potentiel d'activation

Le rendement d'une pile à combustible est directement lié aux vitesses des réactions qui ont lieu à l'anode et à la cathode. Or, la réduction de l'oxygène et l'oxydation de l'hydrogène étant des réactions naturellement lentes, une accélération de celles-ci apparaît indispensable pour optimiser le fonctionnement d'une pile à combustible.

La loi empirique d'Arrhenius (1.15) utilisée en cinétique chimique, permet de décrire la variation de la vitesse d'une réaction chimique. Cette vitesse de réaction est fonction de la température de réaction et de l'énergie d'activation E_a :

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1.15)$$

où k est la constante de vitesse et A une constante fonction de la réaction. Ainsi, on remarque qu'une élévation de température permet d'augmenter la vitesse de réaction. D'autre part, en diminuant l'énergie d'activation nécessaire à initier la réaction, on augmente également la constante de vitesse. Le rôle du catalyseur est précisément de réduire cette énergie d'activation. De par ses propriétés physico-chimiques (malléabilité, conductivité et stabilité chimique), le platine est un des catalyseurs les plus utilisés dans les piles à combustible, notamment celles de type PEM. Il est incorporé à un support (poudre de carbone par exemple) sous forme de fines particules pour être ensuite déposé sur l'électrode. Chaque particule de catalyseur forme alors un site actif, siège des réactions électrochimiques. Plus précisément, les

réactions se produisent à l'interface catalyseur/carbone/électrolyte encore appelée zone de triple contact (Figure 1.6).

Dans le cas des piles de type PEM, l'utilisation du platine est difficilement contournable. Pour accélérer la réduction de l'oxygène, de nouveaux catalyseurs à base de cobalt ionique entouré de molécules azotées, ont été mis au point [3]. Malgré leur stabilité dans le temps, qui est une première pour les catalyseurs sans platine, ils n'ont pas amélioré le rendement des piles : les réactions restent environ cent fois moins rapides qu'avec les catalyseurs à base de platine. Avec une tendance continue à la croissance, le coût élevé du platine constitue actuellement un frein à la production de masse des PEMFC. L'utilisation incontournable du platine peut cependant être optimisée et la quantité de catalyseur ainsi que la taille des particules sont des paramètres pouvant encore être réduits. Les recherches de P. Brault et A. Caillard [4] ont d'ailleurs démontré l'intérêt de méthodes de dépositions de nanoparticules de platine par plasma : pour des performances identiques à celles obtenues avec des électrodes utilisant une couche catalytique mince, la pulvérisation plasma permet de consommer 3,5 fois moins de platine.

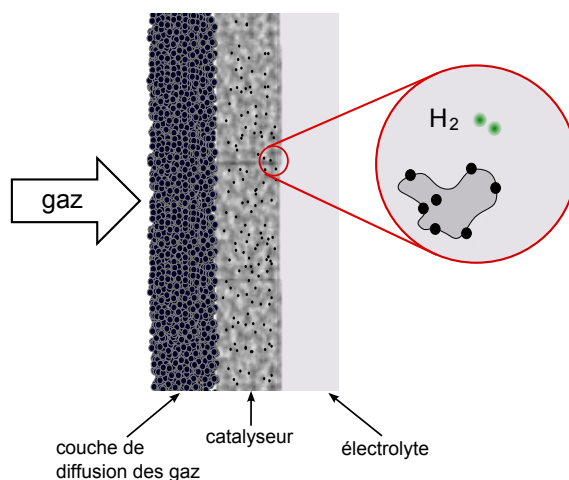
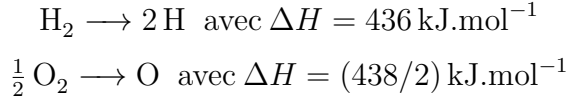


Figure 1.6.: zone de triple contact.

Energie d'activation

L'énergie d'activation d'une réaction peut se calculer à partir des enthalpies de liaison des molécules. Par exemple, pour la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène, les énergies nécessaires sont celles d'une molécule d'hydrogène et d'une demi-molécule d'oxygène :



soit une énergie d'activation de 655 kJ.mol^{-1} .

Equation de Butler-Volmer

L'énergie d'activation consommée à la cathode et à l'anode induit une baisse du potentiel de chaque électrode appelée polarisation d'activation et notée E_{act} . Celle-ci est liée à la densité de courant j par l'équation de Butler-Volmer :

$$j = j_0 \left[\underbrace{\exp\left(\frac{\alpha n \mathcal{F}}{RT} E_{act}\right)}_{\text{anodique}} - \underbrace{\exp\left(-\frac{(1-\alpha)n \mathcal{F}}{RT} E_{act}\right)}_{\text{cathodique}} \right] \quad (1.16)$$

où n est le nombre d'électrons transférés, j_0 la densité de courant d'échange et α le coefficient de transfert de charges. La densité de courant d'échange est la mesure du taux de transfert de charges à l'équilibre. Plus il est élevé, plus la réaction est facile à initier. α indique la répartition du potentiel d'activation entre l'anode et la cathode tel que $\alpha_{anode} + \alpha_{cathode} = 1$. Il donne la proportion du potentiel d'activation nécessaire pour l'énergie d'activation anodique qui correspond au sens direct de l'équation (1.3). Cette proportion à la cathode est donc $(1 - \alpha)$.

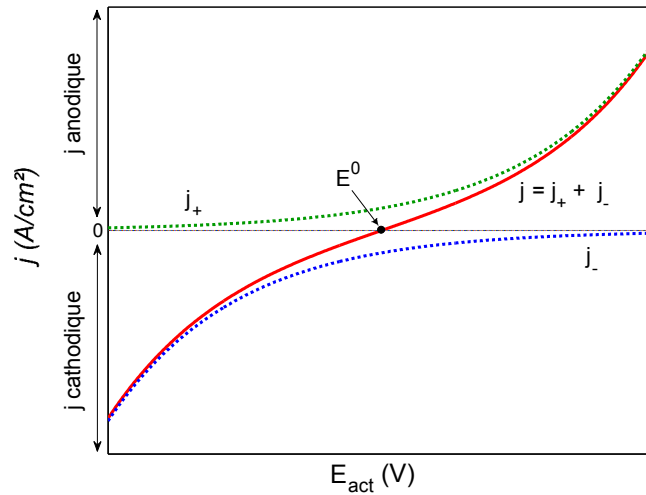


Figure 1.7.: représentation de l'équation de Butler-Volmer.

La densité de courant cathodique j_- porte les charges positives de la phase solution vers la phase solide de l'électrode, tandis que la densité de courant anodique j_+

transporte les charges négatives de la phase solution à la phase solide (Figure 1.7). La somme de ces deux densités partielles donne le courant total que l'on peut mesurer simplement en plaçant un ampèremètre dans le circuit externe. Pour des valeurs de polarisation importantes ($|E| \gg RT/\mathcal{F}$), c'est à dire supérieures à 50 ou 100 mV, le terme de la réaction inverse est négligeable et l'on utilise l'équation simplifiée de Tafel :

$$j = j_0 \exp\left(\frac{\alpha n \mathcal{F}}{RT} E_{act}\right) \quad (1.17)$$

Soit :

$$E_{act} = -\frac{RT}{\alpha n \mathcal{F}} \ln j_0 + \frac{RT}{\alpha n \mathcal{F}} \ln j \quad (1.18)$$

Que l'on peut écrire :

$$E_{act} = a + b \ln |j| \quad (1.19)$$

La représentation graphique de E_{act} en fonction de $\ln |j|$ permet ensuite de déduire α du coefficient directeur et j_0 de l'intersection à l'origine.

Par convention, pour une réaction d'oxydo-réduction, le courant anodique est positif et le courant cathodique négatif. Pour une pile à combustible, la réaction d'oxydation de l'hydrogène est extrêmement rapide comparée à la réduction de l'oxygène. Le potentiel d'activation est donc mesuré principalement à la cathode.

Si l'équation (1.18) montre que la pente de la polarisation d'activation augmente avec la température, en réalité, l'impact le plus significatif de T sur E_{act} est observé sur la densité de courant d'échange j_0 . C'est j_0 qui conditionne majoritairement la cinétique de réaction selon la relation :

$$j_0 = n \mathcal{F} C_r f \exp(-\Delta_r G / (RT)) \quad (1.20)$$

où C_r est la concentration des réactifs et f le taux de décroissance que l'on peut considérer constant. Par conséquent, pour augmenter j_0 et donc réduire E_{act} , il existe quatre modes d'action :

- augmenter la concentration des réactifs,
- augmenter la température de réaction,
- diminuer l'énergie d'activation (catalyseur),
- augmenter la surface active des électrodes.

Cependant, il existe une configuration pour laquelle une augmentation de la température peut conduire à une augmentation de E_{act} . En intégrant l'expression (1.20) de j_0 dans l'équation (1.17), on remarque que lorsque la polarisation d'activation E_{act} est supérieure à $\Delta_r G / (\alpha n \mathcal{F})$, une hausse de la température T entraîne une diminution de j . Toutefois, en pratique, ce cas de figure est très rarement rencontré [5].

1.1.5.2. Potentiel de résistance

Le potentiel de résistance E_{ohm} a deux origines : la résistance interne de l'électrolyte R_{memb} et la résistance de contact R_{cont} entre les collecteurs de courant, les plaques bipolaires et les électrodes. La résistance de cellule est donc la somme de ces deux résistances :

$$R_{cell} = R_{memb} + R_{cont} \quad (1.21)$$

Le potentiel de résistance se déduit alors de la loi d'Ohm en connaissant le courant i débité par la pile :

$$E_{ohm} = R_{cell}i \quad (1.22)$$

Pour les pile de type PEM, la résistivité de membrane r_{memb} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) est généralement déterminée par la relation suivante :

$$r_{memb} = \frac{e_{memb}}{\sigma_{memb}} \quad (1.23)$$

où e_{memb} est l'épaisseur de la membrane et σ_{memb} sa conductivité en $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. En 1991, Springer proposa pour le Nafion 117 une relation empirique entre la conductivité σ_{memb} , la teneur en eau de la membrane λ et la température de la cellule T_{cell} [6]. Ces travaux furent ensuite repris par Ahluwalia et Wang qui validèrent l'expression de σ_{memb} pour des températures négatives afin de proposer un modèle de démarrage à froid [7]. Les équations et hypothèses utilisées pour le modèle de démarrage à froid sont explicitées dans la partie 3.8.2 du chapitre 3.

1.1.5.3. Potentiel de concentration

Nous avons vu à partir de l'équation de Nernst (1.13) que le potentiel d'une pile à l'équilibre pouvait être prédit à partir de la connaissance de la pression des gaz réactifs, c'est-à-dire de leur concentration. Une baisse de la concentration des réactifs entraîne ainsi une diminution de ce potentiel. Ce phénomène est observé lorsque la consommation des réactifs est limitée par le débit des gaz : on atteint un seuil de courant limite i_l au-delà duquel la tension de la pile s'effondre. Yerramalla *et al.* [8] proposent un modèle empirique du potentiel de concentration qui suit la relation :

$$E_{conc} = a_{conc} \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\frac{i_l}{i_l - i} \right) \quad (1.24)$$

où a_{conc} est un paramètre à identifier.

1.1.6. Efficacité et rendement

Dans l'optique de définir un critère permettant d'évaluer les performances globales du système, nous avons établi un ou plusieurs critères de performance pour chaque module. Afin d'éviter certaines confusions entre les notions d'efficacité et de rendement, nous nous sommes basés sur les définitions et le formalisme utilisés notamment par Borel [9].

L'**efficacité**, notée η , désigne le rapport d'une ou plusieurs grandeurs utiles produites par un système, à une ou plusieurs grandeurs de même dimension consommées par celui-ci pour cette tâche. Puisque les grandeurs utiles dépendent du point de vue de l'utilisateur, un tel critère est arbitraire et peut prendre une valeur supérieure à l'unité (cas des machines frigorifiques).

Le **rendement**, noté ζ , est quant à lui indépendant du système concerné. Il caractérise le rapport d'une ou plusieurs grandeurs sortant d'un système, à une ou plusieurs grandeurs de même dimension entrant dans celui-ci.

En comparant une pile à une machine thermique on peut assimiler les irréversibilités causes des tensions de polarisations à la production interne d'entropie. À partir de la courbe de polarisation d'une pile on peut estimer ses performances énergétiques et exergetiques.

1.1.6.1. Efficacité réversible

L'efficacité réversible $\eta_{rév}$ d'une pile est définie comme le rapport entre la variation d'énergie de Gibbs $\Delta_r G$ de la réaction d'oxydation du combustible (1.3) et l'enthalpie de la réaction $\Delta_r H$.

$$\eta_{rév} = \frac{\Delta_r G}{\Delta_r H} \quad (1.25)$$

D'après la loi des gaz parfaits, l'enthalpie est indépendante de la pression. En considérant la capacité calorifique de l'hydrogène constante, la loi de Kirchhoff nous permet de déterminer la variation d'enthalpie de réaction en fonction de la température :

$$\frac{d\Delta_r H}{dT} = \sum_k \nu_k C_{p,k} = C_p \quad (1.26)$$

où les ν_k sont les coefficients stoechiométriques des espèces k (négatifs pour les réactifs et positifs pour les produits) de la réaction globale (1.3). Nous pouvons alors exprimer l'enthalpie de réaction à une température T en fonction de l'enthalpie de réaction standard $\Delta_r H^0$ définie à la pression $p_{réf} = 100000$ Pa et à la température $T_{réf} = 298,15$ K :

$$\Delta_r H = \Delta_r H^0 + C_p (T - T_{réf}) \quad (1.27)$$

Lorsque l'eau produite est à l'état liquide, l'enthalpie de réaction comprend à la fois la chaleur sensible et la chaleur latente de vaporisation que l'on récupère par condensation de l'eau vaporisée : $\Delta_r H^0 = -285,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$. On parle alors de pouvoir calorifique supérieur (PCS). Lorsque l'eau est produite à l'état de vapeur, l'enthalpie de réaction correspond uniquement à la chaleur sensible dégagée : $\Delta_r H^0 = -241,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$. On parle dans ce cas de pouvoir calorifique inférieur (PCI). Par la suite, la pile fonctionnant à une température inférieure à 100 °C, nous ferons référence au PCS [10].

D'après l'équation de Faraday, l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ dépend du potentiel réversible de Nernst E que l'on peut déterminer à partir de la relation (1.14) :

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F}E \quad (1.28)$$

Le tableau 1.1 rassemble les grandeurs thermodynamiques nécessaires au calcul de l'enthalpie, de l'entropie et de l'enthalpie libre de réaction. Les valeurs sont données pour les conditions standard de pression et de température.

Espèce	Grandeurs thermodynamiques			
	C_p	ΔH^0	S^0	ΔG^0
	(J.(K.mol) ⁻¹)	(kJ.mol ⁻¹)	(J.(K.mol) ⁻¹)	(kJ.mol ⁻¹)
H ₂	28,8	0	130,7	0
O ₂	29	0	205,1	0
H ₂ O _{liq}	75,3	-285,8	69,6	-237,1
H ₂ O _{vap}	33,6	-241,8	188,8	-228,6

Tableau 1.1.: données thermodynamiques des composants de la réaction de combustion de l'hydrogène dans les conditions standard de température et de pression.

1.1.6.2. Efficacité irréversible

Une transformation est dite **réversible** si la transformation inverse peut être réalisée en passant rigoureusement par les mêmes états d'équilibre intermédiaires, aussi bien pour le système que le milieu ambiant. Nous comprenons alors que de telles transformations (idéales) ne peuvent avoir lieu que de manière infiniment lente. En pratique, on peut affirmer que **toute transformation réelle est irréversible** puisqu'elle implique une cinétique non nulle. Les irréversibilités sont donc nécessaires pour réaliser des transferts énergétiques dans des temps limités. Nous avons vu précédemment que le **premier principe** était un principe de **conservation** et qu'il

nous donnait une information sur la quantité d'énergie que l'on peut transmettre d'un fluide à un autre. Le **second principe** est quant à lui un principe d'**évolution**, il nous informe sur la qualité de l'énergie transférée au cours d'une transformation. En effet, la création d'entropie S' , qui accompagne toute transformation irréversible, est la cause de la dégradation des énergies nobles (mécanique, électrique...) en énergie thermique. Cette dégradation a une répercussion sur le rendement général du système qui sera d'autant plus faible que la création d'entropie sera grande. Afin d'optimiser un système énergétique, il est donc important de pouvoir mesurer le poids des irréversibilités [11]. Nous pourrions pour cela nous contenter d'établir un bilan entropique du système, mais nous perdriions alors les informations quantitatives que nous procurent les bilans énergétiques. L'approche exergetique permet de concilier l'aspect quantitatif et qualitatif d'une transformation.

L'**exergie** d'un système est une fonction d'état qui exprime la capacité de ce système à produire du travail en raison de son déséquilibre avec l'ambiance [12]. On peut définir l'exergie d'une source d'énergie comme la quantité maximale de travail qu'il serait possible d'en retirer au moyen d'un cycle thermodynamique de Carnot, l'autre source étant en équilibre avec l'ambiance.

Dans le cas d'un transfert thermique réversible, l'exergie peut ainsi être vue comme la partie mécanisable de la chaleur. Elle est définie par la relation :

$$Ex = H - T_{\infty}S \quad (1.29)$$

où T_{∞} est la température du milieu ambiant. Il est intéressant de souligner que l'exergie est équivalente à l'énergie de Gibbs pour une transformation réversible à la température T_{∞} .

Lorsque la pression est constante ou dans le cas des gaz parfaits [13], la variation d'enthalpie du fluide correspond à la quantité de chaleur échangée. Pour une source de chaleur Q à la température T on a alors :

$$Ex = Q \left(1 - \frac{T_{\infty}}{T} \right) = Q \Theta \quad (1.30)$$

où Θ est le **facteur de Carnot**.

Les équations (1.29) et (1.30) nous montrent bien que l'exergie est fonction des propriétés du milieu ambiant. Or, par convention, la température de référence $T_{réf}$ utilisée classiquement pour l'enthalpie et l'entropie, et la pression de référence $p_{réf}$ utilisée pour l'entropie sont : $T_{réf} = 0^{\circ}\text{C}$ et $p_{réf} = 101325 \text{ Pa}$. Nous devons donc adapter la température et la pression de référence aux propriétés du milieu ambiant.

Pour utiliser la fonction exergie, nous fixons la température de référence à la température ambiante et la pression de référence à la pression ambiante : $T_{réf} = T_\infty$ et $p_{réf} = p_\infty$. L'exergie d'un fluide aux conditions ambiantes de température et de pression est donc nulle.

Considérons maintenant un système réel siège de transformations irréversibles. En notant S' l'entropie créée au long des transformations, la quantité d'**exergie détruite** par le système Ex_d sera représentée par le terme :

$$Ex_d = T_\infty S' \quad (1.31)$$

Dans le cas de la pile à combustible, l'exergie détruite peut être assimilée aux polarisations d'activation E_{act} , de résistance E_{ohm} et de concentration E_{conc} qui viennent diminuer le potentiel réversible de Nernst E . Nous pouvons maintenant définir l'efficacité irréversible, ou efficacité exergetique d'une pile par la relation :

$$\eta_{II} = \frac{W}{-\Delta_r Ex} \quad (1.32)$$

où $\Delta_r Ex$ est l'exergie de réaction telle que :

$$\Delta_r Ex = \Delta_r H - T_\infty \Delta_r S \quad (1.33)$$

En utilisant la vitesse de réaction notée $\dot{\xi}$, nous pouvons traduire l'efficacité (1.32) en termes de flux :

$$\eta_{II} = \frac{\dot{W}}{-\dot{\xi} \Delta_r ex_n} = \frac{U i}{-\dot{\xi} \Delta_r ex_n} \quad (1.34)$$

où $\Delta_r ex_n$ est l'exergie de réaction molaire et où $\dot{\xi}$ correspond à la variation de la quantité de réactifs ou de produits au cours du temps :

$$\dot{\xi} = \frac{1}{\nu_k} \frac{dn_k}{dt} = -2\dot{n}_{O_2} = -\dot{n}_{H_2} = \dot{n}_{H_2O} \quad (1.35)$$

Soit :

$$\dot{\xi} = \frac{i}{2\mathcal{F}} \quad (1.36)$$

1.1.6.3. Rendement irréversible

Le rendement irréversible ζ , ou rendement exergetique, se définit comme le ratio entre les exergies sortantes et les exergies entrantes. La somme des exergies entrantes correspond à l'exergie de la réaction d'oxydation de l'hydrogène $\Delta_r Ex$. Les exergies sortant de la pile sont d'une part le travail électrique fourni par la réaction et d'autre

part l'exergie contenue dans le flux de chaleur $\dot{Q}$ sortant de la pile. Par conséquent, le rendement aura pour expression :

$$\zeta = \frac{Ui + \dot{Q}\Theta}{-\dot{\xi}\Delta_{rex_n}} \quad (1.37)$$

Intéressons-nous maintenant au flux de chaleur $\dot{Q}$ sortant de la pile. Celui-ci peut se décomposer en une partie réversible $\dot{Q}_{rév}$ et une partie irréversible $\dot{Q}_{irrév}$. Le flux $\dot{Q}_{rév}$ provient de la variation entre le potentiel standard théorique de la pile E^0 et le potentiel de Nernst E . Le flux $\dot{Q}_{irrév}$ est quant à lui fonction des irréversibilités engendrées par les différentes polarisations de la pile ($E_{act} + E_{ohm} + E_{conc}$). La figure 1.8 permet de comprendre la composition des puissances thermiques et électriques produites par une pile irréversible à partir de sa courbe de polarisation.

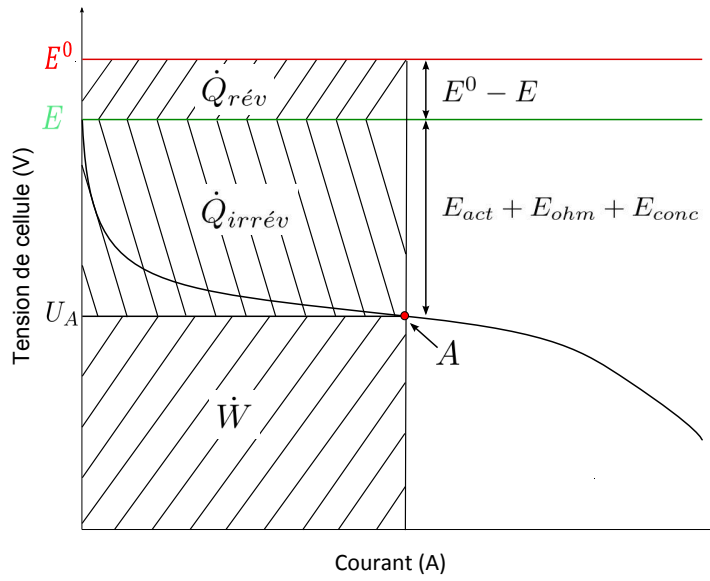


Figure 1.8.: représentation des puissances thermiques et électriques produites par une pile irréversible au point A, d'après [14].

Le flux $\dot{Q}$ peut donc s'écrire :

$$\begin{aligned} \dot{Q} &= \dot{Q}_{rév} + \dot{Q}_{irrév} \\ \dot{Q} &= (E^0 - E) i + (E - U) i \\ \dot{Q} &= (E^0 - U) i \end{aligned} \quad (1.38)$$

Finalement, le rendement exergetique de la pile irréversible suit la relation :

$$\zeta = \frac{(U + (E^0 - U) \Theta) i}{-\dot{\xi}\Delta_{rex_n}} \quad (1.39)$$

En réalité, la somme des exergies entrant dans la pile sera supérieure à la seule exergie de réaction $\Delta_r Ex$ car nous devons également prendre en compte :

- la quantité d'hydrogène $\dot{n}_{H_2,excès}$ qui n'a pas réagi, *i.e.* :

$$\dot{n}_{H_2,excès} = \dot{n}_{H_2,e} - \frac{i}{2\mathcal{F}} \quad (1.40)$$

- la quantité d'azote (neutre) et d'oxygène qui n'a pas réagi, *i.e.* :

$$\dot{n}_{O_2,excès} = \dot{n}_{air,e} - \frac{i}{4\mathcal{F}} \quad (1.41)$$

$$\dot{n}_{N_2} = \dot{n}_{air,e} (1 - \chi_{O_2}) \quad (1.42)$$

Par conséquent, la somme des flux exergétiques $\sum \dot{Ex}_e$ entrants dans la pile a pour expression :

$$\sum \dot{Ex}_e = -\xi \Delta_r ex_n + \dot{n}_{H_2,excès} ex_{n,H_2,e} + \dot{n}_{O_2,excès} ex_{n,O_2,e} + \dot{n}_{N_2} ex_{n,N_2,e} \quad (1.43)$$

avec $ex_{n,H_2,e}$, $ex_{n,O_2,e}$ et $ex_{n,N_2,e}$ les exergies molaires respectives de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote prises aux conditions d'entrée de pile. Le rendement exergétique de la pile nouvellement défini prend donc la forme :

$$\zeta = \frac{(U + (E^0 - U) \Theta) i}{\sum \dot{Ex}_e} \quad (1.44)$$

Les expressions d'efficacité et de rendement exergétiques que nous venons de définir pour la pile ne s'appliquent pas au système complet puisqu'elles n'intègrent pas les performances des auxiliaires. Aussi, nous proposons à la fin de ce chapitre une partie consacrée aux critères de performances du système complet.

Maintenant que nous connaissons le fonctionnement théorique d'une pile à combustible, nous allons pouvoir, dans la partie suivante, comprendre les mécanismes qui entrent en jeu dans la problématique du démarrage à températures négatives.

1.2. Démarrage à froid

Résumé de l'état de l'art

En 2002, l'un des objectifs de l'U.S. Department Of Energy était qu'en 2010, un stack initialement à -20 °C devait pouvoir atteindre sa puissance maximale en 30 s [15]. Nous résumons ici les nombreuses études qui ont été menées sur le sujet.

Les piles à combustible se basent sur une réaction exothermique dont l'eau est le produit, ce qui représente à la fois une solution et un obstacle au problème du démarrage à température négative. Sachant que l'augmentation du courant débité par la pile induit une augmentation de la quantité de chaleur dégagée mais aussi d'eau produite, les procédures de démarrages (profils de courant, stoechiométries) ont fait l'objet de nombreux travaux.

Si ces procédures apparaissent indissociables d'un démarrage réussi, il n'en demeure pas moins qu'en dessous d'une température critique de l'ordre de $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$, un démarrage autonome de la pile (sans apport extérieur d'énergie) s'avère impossible en l'absence de procédure de conditionnement préalable. En effet, la solidification de l'eau contenue dans les couches actives et dans la GDL bloque les sites catalytiques et empêche la diffusion des gaz. Des purges opérées après arrêt du système permettent de retirer une partie de l'eau stockée par les membranes et ainsi de créer une capacité de stockage de l'eau produite au moment du démarrage.

Notons que l'eau reste à l'état liquide au sein des membranes pour des températures allant jusqu'à $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ [16], ce qui s'explique par le faible espace inter-atomique que comporte la structure cristalline des polymères utilisés. En dehors de la combinaison purge/procédure de démarrage, d'autres moyens de démarrage ont été explorés et brevetés. Ceux-ci portent entre autres sur des méthodes de calorifugeage du système, et d'apport de chaleur soit via un mélange direct d'hydrogène et d'oxygène à l'anode, soit à l'aide d'éléments chauffants disposés judicieusement (chauffage des gaz, des plaques bipolaires). Dans tous les cas, plusieurs critères de performance permettent d'évaluer une méthode de démarrage par rapport à une autre : la quantité d'eau produite, la chaleur cumulée dégagée par les réactions, l'énergie consommée ou encore la rapidité du démarrage.

Enfin, selon les domaines d'utilisation envisagés, le critère prédominant peut être différent ; les contraintes temporelles étant notamment plus souples pour les applications stationnaires que pour le transport.

1.2.1. Effet du gel sur les dégradations irréversibles et réversibles

1.2.1.1. Dégradations irréversibles

L'influence des cycles gel/dégel sur la durée de vie des AME et plus précisément des électrodes, ne fait pas l'unanimité dans la littérature. Wilson *et al.* ont montré qu'à $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, une AME ne présentait pas de signe de détérioration, même pour une teneur en eau élevée de la membrane [17]. Cependant, plusieurs études révèlent qu'après seulement quelques cycles, sous l'effet de la formation de cristaux de glace, des trous ainsi que des phénomènes de délamination apparaissaient à la surface des couches actives et à l'interface membrane/couche active [16, 18, 19]. L'impact négatif des cycles gel/dégel sur les AME est d'autant plus grand que la teneur en eau initiale de la membrane est élevée [20].

Cho *et al.* ont rapporté que les performances d'une cellule dont la membrane a une teneur en eau élevée se dégradent à la suite de cycles gel/dégel entre -10 et 80 °C [21]. En particulier, la résistance de membrane augmente et la surface active des catalyseurs diminue. Au contraire, lorsque les cellules sont purgées pendant 20 min, presque aucune dégradation n'est relevée à la suite des cycles gel/dégel. Des mesures par voltamétrie cyclique ont quant à elles révélé des dégradations de la surface cathodique suite à des démarrages isothermes répétés à -10 °C [22].

Afin de mieux comprendre comment se manifestaient ces dégradations sur les AME, Kim *et al.* ont mené des analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) [23, 24]. Pour une AME complètement hydratée, après 30 cycles gel/dégel, nous pouvons observer une forte délamination de la couche active au niveau du canal (Figure 1.9). En revanche, il n'y a pas de délamination visible au niveau des parties pleines de la plaque bipolaire, en appui sur l'électrode [23]. De manière générale, les dégradations sont localisées sous les canaux ; le ratio canal/partie pleine est donc un paramètre non négligeable à prendre en compte lors de la conception des plaques.

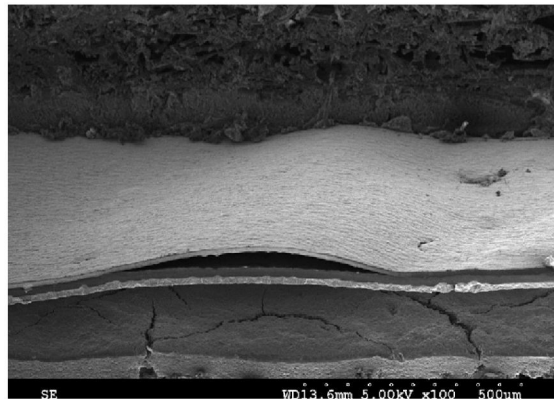


Figure 1.9.: MEB - image d'une surface de couche active sans craquelures assemblée sur une membrane non renforcée de 18 μm . Image prise au niveau d'un canal après 30 cycles gel/dégel entre -40 °C et 70 °C [23].

Plus globalement, Alink *et al.* soulignent l'utilité du serrage des stacks qui en plus de réduire la résistance de contact, permet de prévenir une dégradation des AME due à la formation de la glace [18]. Le rôle de la GDL sur le comportement au gel des cellules a également été étudié [24].

Sur la figure 1.10, au bout de 100 cycles gel/dégel entre -40 °C et 70 °C, la GDL (DM sur la figure) s'est désolidarisée de l'AME au niveau du canal (channel). Quant à la surface de GDL en contact avec la partie pleine de la plaque bipolaire (land), elle ne s'est pas décollée. D'autre part, les AME avec une membrane renforcée ne présentent pas ou peu de signes de délamination de la couche active.

En conclusion, la configuration la plus résistante aux cycles gel/dégel selon Kim *et al.* correspond à :

- une compression de la GDL la plus uniforme possible en réduisant le ratio canaux/surfaces pleines ou en rigidifiant la GDL,
- l'assemblage d'une membrane fine et renforcée avec une électrode sans craquelures.

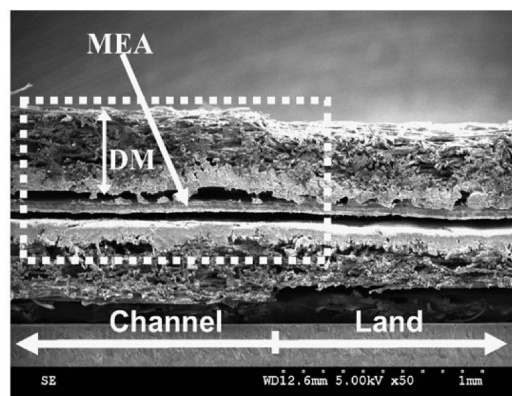


Figure 1.10.: MEB - coupe transversale d'une AME constituée d'une couche active sans craquelures initiales assemblée sur une membrane renforcée de $18\ \mu\text{m}$. Image prise après 100 cycles gel/dégel entre $-40\ ^\circ\text{C}$ et $70\ ^\circ\text{C}$ [24].

Néanmoins, cette configuration n'empêche pas l'apparition de dégradations irréversibles lorsque les cycles gel/dégel sont répétés dans les conditions les plus défavorables. Un moyen de garantir l'intégrité des cellules réside alors dans la réduction de la teneur en eau λ des membranes à l'aide de purges. L'imprégnation des AME d'un composé antigel a également été envisagée comme solution. Toutefois, l'ajout d'antigel semble avoir un effet négatif sur la conductivité et peut conduire à une pollution des sites catalytiques [21]. Nous nous limiterons donc à l'étude des purges et de leur impact sur la durée de vie des cellules ainsi que sur le démarrage à froid.

L'exemple de l'étude d'Alink *et al.* illustre l'effet positif des purges sur la durée de vie des cellules au cours de cycles gel/dégel [18]. Après un fonctionnement à $T_{amb} = 25\ ^\circ\text{C}$ et $50\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pendant 10 min, la résistivité haute fréquence² (à 1 kHz) d'un stack de 6 cellules a initialement une valeur de $0,14\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ puis est purgé en air et en hydrogène jusqu'à atteindre $0,51\ \Omega\cdot\text{cm}^2$. Cette résistivité est ensuite maintenue en ajustant l'humidité des gaz de purge pendant 5 min. Le système est enfin arrêté et refroidi à $T_{amb} = -40\ ^\circ\text{C}$. Ce cycle gel/dégel est répété 10 fois. Un protocole similaire est suivi pour un stack non purgé après arrêt. Les clichés tirés d'un microscope électronique à balayage (Figure 1.11) révèlent la dégradation des électrodes lorsque le stack n'est pas purgé.

Lorsque qu'une cellule est refroidie en dessous de $0\ ^\circ\text{C}$, une partie de l'eau présente dans la membrane désorbe et l'eau en dehors de celle-ci gèle [16, 18].

Il semble également que l'eau produite dans la couche active cathodique soit transportée à l'état liquide par l'effet des forces capillaires vers la GDL. Les cristaux

2. La relation entre teneur en eau et résistivité haute fréquence est abordée à la section 1.2.4.

de glace se forment ensuite soit dans les pores de la GDL, soit dans les canaux de distribution des gaz [20].

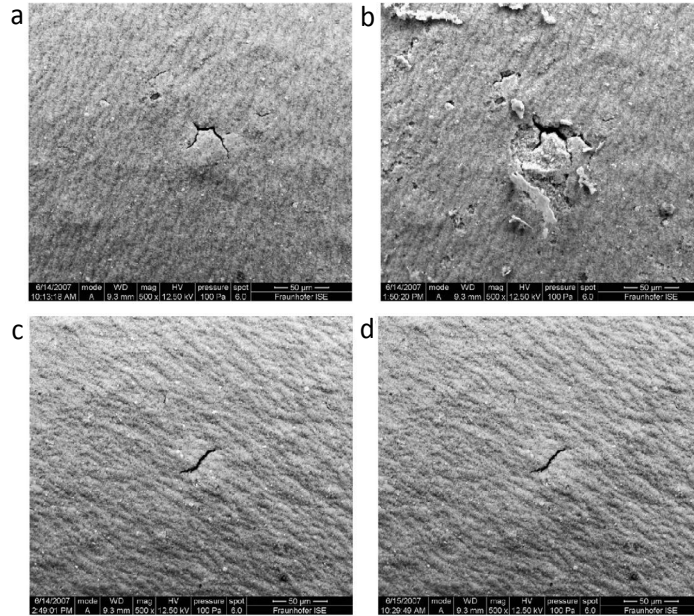


Figure 1.11.: surface des électrodes avant (a et c) et après (b et d) 10 cycles gel/dégel pour un stack non purgé (a et b) et un stack purgé (c et d) [18].

La dégradation des membranes fut constatée seulement après un nombre élevé de cycles, cette fois justifiée par la sorption-désorption de l'eau sous contraintes mécaniques (plaques bipolaires et serrage du stack) [16].

1.2.1.2. Dégradations réversibles

Si comme nous l'avons vu, les démarrages à températures négatives peuvent entraîner une dégradation des performances de la pile, cette dégradation n'est pas forcément irréversible. C'est ce que nous enseigne l'analyse de démarrages à froid par voltamétrie cyclique de Ge *et al.* [25]. Après un fonctionnement nominal de 6 h à $T_{amb} \simeq 20^\circ\text{C}$, la cellule utilisée est purgée en azote sec pendant 2 min à 55°C et avec un débit de $400\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ (anode) et $900\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ (cathode). Les mesures montrent que la surface active de platine à la cathode diminue avec le nombre de démarrages. Cette perte de surface active semble venir de la formation de glace entre les particules de platine et le ionomère de la couche catalytique cathodique. Elle est d'autant plus significative que la température de démarrage est basse et que la quantité d'eau produite au cours du démarrage est importante. Même si, une fois la pile réchauffée à 25°C , les pertes de surface active diminuent considérablement, on observe des pertes résiduelles que l'on suppose être causées par la présence d'eau liquide piégée entre le ionomère et les particules de platine, résultat de la fusion de la glace. Côté

anode, aucune perte de surface active n'a été détectée, ce qui est probablement dû à l'absence d'eau produite de manière électrochimique. Les surfaces actives perdues peuvent être retrouvées en faisant fonctionner le système à une température de 70 °C et à fort courant pendant un temps suffisamment long (2 h dans ce cas) : l'eau piégée est chassée par le dégagement de chaleur. Cependant Ge *et al.* mesurent après chaque démarrage des baisses de performances irréversibles, comprises entre 1 et 3%³. Pour récupérer les performances dégradées de manière réversible, St Pierre *et al.* élèvent la température de fonctionnement jusqu'à 100 °C [26], cette méthode est cependant délicate compte tenu de la faible résistance mécanique du Nafion actuel au-dessus de 80 °C [27].

St Pierre *et al.* suggèrent que la meilleure stratégie consiste à stopper la purge lorsque l'eau a été évacuée des canaux et des GDL mais que l'eau dans les membranes est encore largement présente [26].

Nous avons vu qu'une succession de cycles gel/dégel entraînait des dégradations irréversibles et réversibles au niveau des AME et des GDL, et qu'une purge de la pile après fonctionnement permettait de prévenir ces dégradations. Qu'en est-il de l'influence d'une purge sur le démarrage à froid ? Avant de nous y intéresser, il est utile d'aborder quelques aspects des membranes polymères qui sont à la fois un lieu de passage et de stockage de l'eau. Nous présenterons ensuite le moyen de déterminer la teneur en eau d'une membrane à partir de mesures de résistance à haute fréquence (HFR).

1.2.2. Stockage de l'eau dans les membranes polymères

Les électrolytes couramment utilisés dans les PEMFC sont des membranes polymères perfluoro-sulfonées de type Nafion. En plus d'être un bon conducteur ionique, le Nafion est reconnu pour sa haute stabilité chimique, mécanique et thermique.

La teneur en eau λ d'une membrane correspond au nombre de molécules d'eau par site d'acide sulfonique. La teneur maximale est obtenue lorsque la vapeur d'eau à l'interface membrane-électrode est saturée [28]. Pour le Nafion 117, qui est l'un des types les plus répandus, la teneur en eau maximale à 30 °C est de 14 [6]. Pour un poids équivalent (PE) de 1100 g⁴, ceci correspond à une masse d'eau de 0,229 g par gramme de matière sèche. Cependant, cette teneur en eau diminue avec la température par désorption de la membrane [18]. À 20 °C, Zawodinski détermine une masse d'eau à saturation de 0,220 g par gramme de matière sèche [29] ; et pour une membrane saturée en eau à 20 °C, Pineri *et al.* observent qu'en abaissant la température en-dessous de 0 °C, le pourcentage de la masse d'eau par rapport à la masse totale de la membrane passe de 22% à 8%, soit une teneur maximale environ égale à 5 à

3. Calculées en comparant les densités de courant pour un potentiel de 0,5 V.

4. Le poids équivalent d'une membrane correspond à la masse de matière sèche par mole d'acide sulfonique.

-50 °C. Cette teneur marque la limite au-delà de laquelle la membrane ne peut plus désorber sous l'effet de la température [16].

Les études de Corti *et al.* montrent que la température de transition vitreuse T_g du Nafion 117 se situe entre -132 °C et -108 °C [30]. En dessous de cette température, la mobilité relative des molécules présentes dans le Nafion est très faible et l'activité de l'eau proche de 0. Toutefois, les expériences de spectroscopie d'absorption en rayons X menées par Pineri *et al.* mettent en évidence la formation de cristaux de glace à partir de -50 °C, au-dessus de cette température, les molécules d'eau restent mobiles dans la membrane, assurant ainsi une conductivité ionique [16].

En conclusion, pour les températures qui nous concernent (au-dessus de -30 °C), les cristaux de glace, cause de la chute de potentiel au cours d'un démarrage, se forment dans les couches actives et dans les GDL [7, 16, 20, 31]. On comprend donc l'enjeu d'assécher suffisamment une membrane à température positive afin qu'elle ne désorbe pas lorsqu'elle est refroidie.

L'outil le plus fréquemment utilisé pour déterminer la teneur en eau d'une membrane est la mesure de la résistance à haute fréquence de la pile.

1.2.3. Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est une méthode d'analyse électrochimique largement utilisée pour caractériser et diagnostiquer les pile à combustible de type PEM. Cette méthode non-invasive consiste à appliquer une petite perturbation alternative (sur la tension ou le courant) dont l'amplitude, la phase et la fréquence sont connues. La réponse du système à cette perturbation possède une amplitude, une phase et une fréquence propre sans contenu harmonique riche. L'obtention de l'impédance de la pile à combustible à une fréquence donnée se calcule à partir de la loi d'Ohm complexe. La figure (1.12) représente le spectre d'impédance complet dans un plan de Nyquist [32]. Il peut être facilement analysé grâce à des circuits électriques équivalents. Dans ce type d'analyse, chacun des composants électriques passifs (résistance, condensateur, inductance) utilisés modélise une particularité physique ou un processus chimique de la pile.

Sur la figure (1.12), en partant des hautes fréquences, la première information que l'on obtient concerne la résistance de membrane. Elle se détermine par l'intersection formée par le spectre d'impédance avec l'axe des réels. La deuxième information que l'on obtient se situe dans l'arc de cercle dit « haute fréquence ». Cet arc de cercle traduit les phénomènes de transfert et d'accumulation de charges électriques aux interfaces électrode-électrolyte. Pour des fréquences allant de quelques Hz à quelques mHz, on remarque un deuxième arc de cercle qui traduit la diffusion des espèces dans la réaction d'oxydation/ réduction des canaux à la couche catalytique. Aux très basses fréquences (quelques mHz), nous pouvons obtenir une image des performances de la pile (rendement tension). Ce point du spectre correspond à la

résistance de polarisation [32] et peut en théorie être retrouvé en traçant la tangente à la courbe de polarisation au point de fonctionnement considéré.

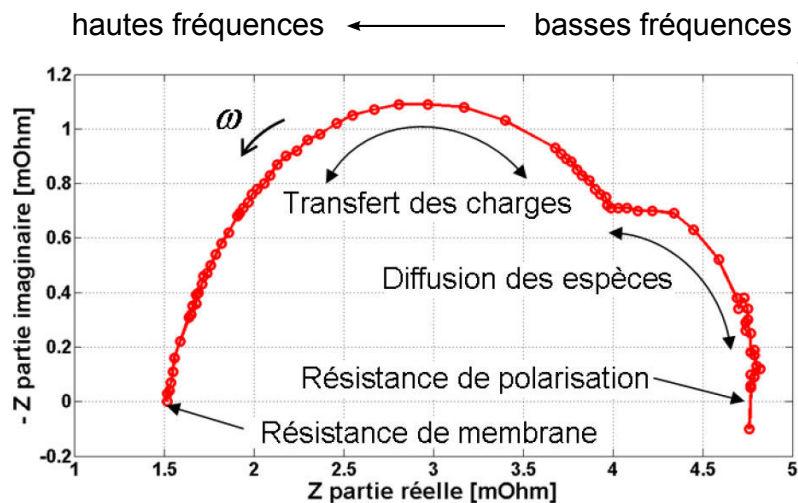


Figure 1.12.: dissociation des zones physiques modélisées par un spectre d'impédance [32].

1.2.4. Teneur en eau et résistance haute fréquence

La mesure de la résistance à haute fréquence R_{hf} (Ω) est effectuée à un 1 kHz dans la majorité des cas [7, 28, 31, 33]. Elle représente la somme des résistances de cellule R_{cell} , elles-mêmes composées de la résistance de contact R_{cont} et de la résistance de membrane R_{memb} (expression 1.21). Pour un stack de n_{cell} cellules, nous aurons donc la relation suivante :

$$R_{hf} = n_{cell} (R_{memb} + R_{cont}) \quad (1.45)$$

La résistivité haute fréquence r_{hf} , exprimée en $\Omega \cdot \text{cm}^2$, se déduit de R_{hf} par l'équation :

$$r_{hf} = r_{memb} + r_{cont} \quad (1.46)$$

$$r_{hf} = \frac{R_{hf} A_{cell}}{n_{cell}} \quad (1.47)$$

où r_{memb} et r_{cont} sont respectivement les résistivités de membrane et de contact et A_{cell} , la surface d'une cellule (cm^2).

1.2.4.1. Résistivité de contact

En premier lieu, la résistivité de contact peut être considérée comme constante [28, 34]. Toutefois, des mesures par spectrométrie d'impédance sur une pile monocellule au cours de démarrages à -10 °C ont permis d'identifier plusieurs paramètres influençant la résistivité de contact r_{cont} . Celle-ci diminue au long du démarrage, lorsque la densité de charges cumulée augmente. Ce phénomène peut s'expliquer entre autres par la dilatation des AME avec la production d'eau, entraînant ainsi un serrage du stack plus important. Par ailleurs, r_{cont} augmente avec le nombre de démarrages : après 10 démarrages successifs à -10 °C, Oszcipok *et al.* notent une hausse de la résistivité de contact de 13 % [22]. Cette fois, le décollement des électrodes à l'interface membrane/électrode pourrait être une des causes de cette évolution.

1.2.4.2. Résistivité de membrane

La résistivité de membrane est généralement estimée par la relation :

$$r_{memb} = \frac{e}{\sigma_{memb}} \quad (1.48)$$

où e est l'épaisseur de la membrane en cm et σ_{memb} la conductivité de la membrane en S.cm⁻¹. Parmi les relations empiriques utilisées pour calculer σ_{memb} , nous pouvons citer celle de Springer *et al.*, valable pour le Nafion 117 [6] :

$$\sigma_{memb} = C_{\lambda}(5,139.10^{-3}\lambda - 3,26.10^{-3}) \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (1.49)$$

avec T , la température de la cellule en K, λ la teneur en eau et C_{λ} un coefficient introduit par Pinton *et al.* [28] permettant d'adapter la relation à différents types de membrane. D'après l'équation (1.49), la conductivité augmente avec la teneur en eau et la température. Par conséquent, plus la teneur en eau et la température sont faibles, plus la résistivité membranaire est grande.

1.2.4.3. Influence de l'épaisseur de la membrane sur la résistivité haute fréquence

La figure 1.13, issue des expériences de Freire *et al.* sur des piles monocellule, confirme la prédiction de Springer *et al.* selon laquelle la résistivité membranaire augmente avec la densité de courant [6]. Nous pouvons en outre remarquer que moins la membrane est épaisse, moins la résistivité r_{hf} varie avec le courant [35]. Dans ce cas, la résistance de contact due aux GDL, couches actives et plaques bipolaires est considérée constante, l'évolution de r_{hf} nous renseigne donc directement sur celle de r_{memb} .

Ces résultats peuvent s'expliquer à partir des phénomènes de transport de l'eau dans la membrane : à fort courant, le flux d'eau allant de l'anode vers la cathode est prédominant et entraîne une diminution de la teneur en eau côté anode.

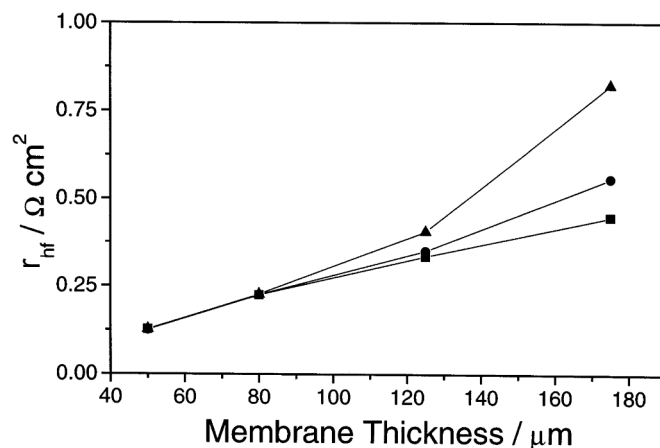


Figure 1.13.: résistivité membranaire en fonction de l'épaisseur de membrane et de la densité de courant : (■) $j = 66 \text{ mA.cm}^{-2}$, (●) $j = 250 \text{ mA.cm}^{-2}$, (▲) $j = 740 \text{ mA.cm}^{-2}$. Les gaz réactifs sont saturés en eau et $T_{amb} \simeq 25^\circ\text{C}$ [35].

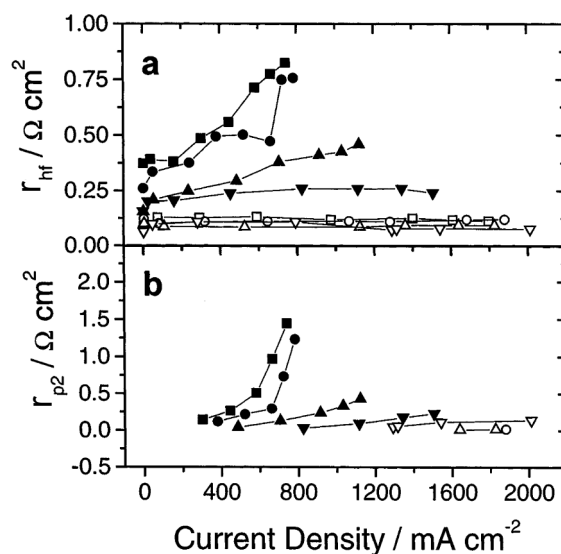


Figure 1.14.: résistivités haute (a) et basse (b) fréquence en fonction de la température et de la densité de courant pour deux cellules d'épaisseur de membrane différentes. Nafion 117 ($e = 175 \mu\text{m}$) : (■) $T = 25^\circ\text{C}$, (●) $T = 40^\circ\text{C}$, (▲) $T = 60^\circ\text{C}$, (▼) $T = 80^\circ\text{C}$. Nafion 112 ($e = 50 \mu\text{m}$) : (□) $T = 25^\circ\text{C}$, (○) $T = 40^\circ\text{C}$, (△) $T = 60^\circ\text{C}$, (▽) $T = 80^\circ\text{C}$ [35].

D'autre part, moins une membrane est épaisse, moins sa résistivité est sensible à la

variation de température. En effet, en se reportant au graphique (a) de la figure 1.14, on observe que pour le Nafion 117 d'épaisseur $e = 175 \mu\text{m}$, plus la température est basse plus la résistivité r_{hf} est haute. Au contraire, pour le Nafion 112 d'épaisseur $e = 50 \mu\text{m}$, r_{hf} est indépendante du courant et de la température et est inférieure à la résistivité du Nafion 117.

La résistivité basse fréquence r_{bf} , représentée sur le graphique (b) de la figure 1.14, nous renseigne sur le transport de l'eau dans la membrane et notamment sur la cinétique de relaxation. Plus r_{bf} est élevée, plus le transport de l'eau de la cathode vers l'anode est difficile et plus le temps mis par la membrane pour retrouver un état d'équilibre est long [35]. Nous pouvons donc déduire de ces courbes qu'une membrane plus fine facilite la rétro-diffusion de l'eau vers l'anode.

1.2.5. Étude des démarrages isothermes

Afin d'étudier le comportement de différents AME indépendamment des autres éléments qui composent une pile à combustible, Tajiri *et al.* appliquent une méthode dite de démarrage isotherme : les capacités thermiques des plaques bipolaires et des collecteurs de courant sont très élevées comparées à la chaleur dégagée par réaction électrochimique. Il en résulte que la température de la cellule testée reste constante au cours du démarrage, celui-ci est donc interrompu lorsque, la glace ayant recouvert la couche active, la tension s'effondre. La quantité d'eau produite avant arrêt de la pile, en mg.cm^{-2} , est le critère utilisé pour évaluer un démarrage [36]. La membrane de la cellule testée a une épaisseur de $30 \mu\text{m}$. Pour régler sa teneur en eau avant le démarrage, une purge dite d'équilibre [18, 36] est effectuée après un fonctionnement nominal de 30 min à 30°C et 500 mA.cm^{-2} : pendant plus de 2 h, la cellule est purgée en azote à 1 l.min^{-1} ; l'humidité relative Ψ est connue et contrôlée. En fin de purge, l'eau contenue dans les canaux, les GDL et les couches actives a été expulsée et on peut déterminer l'activité de l'eau $a_{\text{H}_2\text{O}}$ correspondant au rapport entre la pression de vapeur d'eau sur la pression de vapeur saturante. Celle-ci est liée à la teneur en eau de la membrane λ par la relation de Springer [6] :

$$\lambda = 0,043 + 17,81a_{\text{H}_2\text{O}} - 39,85a_{\text{H}_2\text{O}}^2 + 36,0a_{\text{H}_2\text{O}}^3 \quad (1.50)$$

Une fois descendue en température, on démarre la cellule jusqu'à ce que son potentiel chute en-dessous de $0,3 \text{ V}$.

La quantité d'eau produite $m_{\text{H}_2\text{O}}$ par une cellule pendant une durée t est liée au courant i par la relation :

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{2\mathcal{F}} \int_0^t i \, dt \quad (1.51)$$

1.2.5.1. Influence de la température

La figure 1.15 montre l'évolution du potentiel avec le temps pour différentes températures ambiantes de démarrage. Nous remarquons que le démarrage est d'autant plus court que la température ambiante est basse. Seul le démarrage à -3°C ne montre pas de chute de potentiel au cours du temps, ce qui traduit que l'eau reste à l'état liquide dans la couche active cathodique.

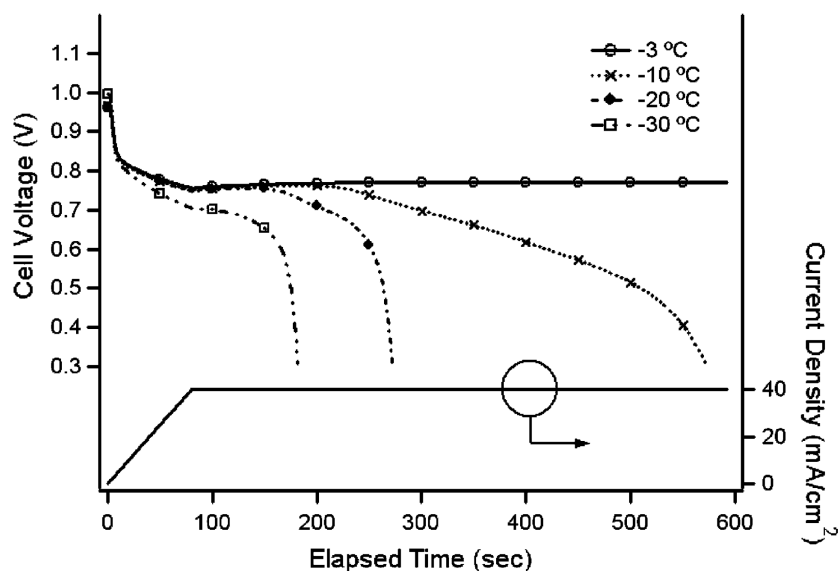


Figure 1.15.: évolution de la densité de courant et du potentiel avec le temps lors de démarrages isothermes et une teneur en eau initiale $\lambda_0 = 6,2$ [36].

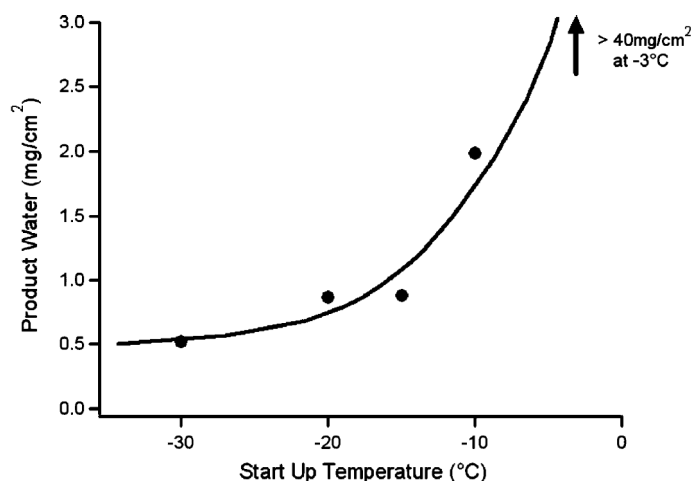


Figure 1.16.: quantité d'eau produite en fonction de la température de démarrage pour une teneur en eau initiale $\lambda_0 = 6,2$ et une densité de courant $j = 40 \text{ mA.cm}^{-2}$ [36].

Ge *et al.* ont d'ailleurs observé que la dépression du point de solidification de l'eau dans la couche active n'excédait pas 3 °C [37], autrement dit, en dessous de -3 °C, l'eau gèle dans la cathode. C'est pourquoi la température minimum à laquelle un démarrage est possible sans conditionnement préalable (purges) se situe autour de -3 °C.

Pour une même teneur en eau initiale, la figure 1.16 montre la relation entre la quantité d'eau produite avant arrêt et la température du démarrage. Plus la température est basse, moins la quantité d'eau produite est grande.

Ces résultats sont à mettre en parallèle avec les travaux de Pineri *et al.* qui montrent que la teneur en eau maximale de la membrane diminue avec la température par phénomène de désorption [16].

1.2.5.2. Influence de la teneur en eau initiale

Dans une autre publication basée sur le même protocole expérimental [20], Tajiri *et al.* étudient l'influence de la teneur en eau initiale sur l'évolution du potentiel pour un démarrage isotherme à -30 °C. Les résultats présentés sur la figure 1.17 indiquent que plus la teneur en eau initiale est faible, plus la durée avant défaillance est longue.

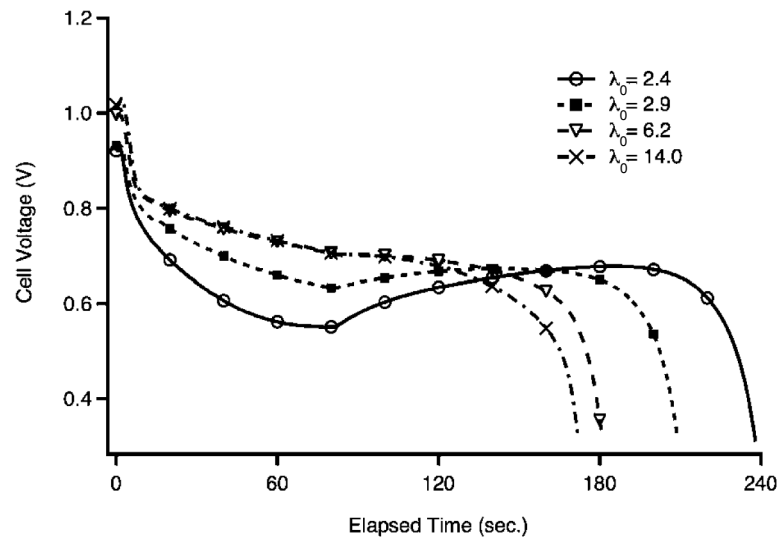


Figure 1.17.: influence de la teneur en eau initiale λ_0 sur les performances d'un démarrage isotherme à -30 °C [20].

1.2.6. Démarrage de piles non-isothermes

Dans cette section nous nous intéressons aux piles à combustible non-isothermes, c'est-à-dire aux systèmes réels dont la capacité thermique est nettement inférieure à la chaleur dégagée par les réactions.

1.2.6.1. Capacités thermiques et plaques bipolaires

Le démarrage à température négative est plus rapide si les plaques bipolaires sont en métal plutôt qu'en graphite [7]. Ceci est justifié par le fait que les plaques bipolaires en graphite sont souvent plus épaisses que les plaques métalliques et que la capacité thermique du graphite ($720 \text{ J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$) est plus grande que celle des métaux ayant une bonne conductivité électrique ($450 \text{ J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$ pour l'acier Inox). À partir d'un modèle thermique simplifié, il est d'ailleurs possible de montrer que pour la même quantité de chaleur produite, l'élévation de la température d'un stack de $-10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ à $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ est deux fois plus longue si la capacité thermique du stack est deux fois plus grande [38]. La capacité thermique des plaques d'extrémité est un autre frein au réchauffement des cellules et engendre un gradient de température entre le milieu du stack et ses extrémités. Les cellules d'extrémités, plus froides, sont alors davantage sujettes au gel et au noyage. Pour estomper l'impact des collecteurs sur le réchauffement, il est donc recommandé d'augmenter le nombre de cellules par stack [38] ou de modifier le matériau des plaques de serrage.

1.2.6.2. Formation de la glace

Si de nombreux travaux attribuent l'effondrement des tensions de cellules à la formation de glace dans la couche catalytique [7, 16, 33, 36], Jiao *et al.* observent que la glace peut également apparaître dans les canaux de distribution et les GDL, ce qui se traduit par une augmentation de la pression d'entrée des gaz [39]. Ce cas, moins fréquent, a lieu lorsque la température de la couche catalytique est supérieure à la température de solidification T_s de l'eau, mais que les canaux et/ou la GDL ont une température inférieure à T_s .

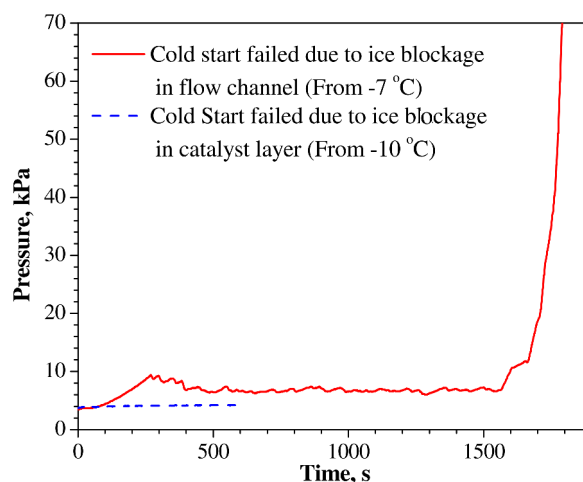


Figure 1.18.: évolution des pertes de charge à travers les canaux de distribution cathodiques au cours de démarrages potentiostatiques ($0,3 \text{ V}$) à $-10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et $-7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [39].

Sur la figure 1.18, portant sur le démarrage d'une cellule préalablement conditionnée à 70 °C et 0,3 V pendant 30 min puis purgée en azote pendant 2 h à 25 °C, nous remarquons qu'à -10 °C les pertes de charge dans les canaux sont constantes au cours du démarrage, signe que la glace se forme dans la couche catalytique.

Deux expériences consistant à démarrer une pile avec et sans GDL côté anode montrent que la densité de charges cumulée est supérieure lorsque l'anode est en contact direct avec l'hydrogène (sans GDL). L'explication la plus probable est que la présence d'eau côté anode est non négligeable et que la formation de glace inhibe les réactions anodiques [31].

En répartissant des mesures de courant et de température le long des canaux de distribution, Jiao *et al.* obtiennent une représentation intéressante du comportement local d'une cellule au cours d'un démarrage [40]. Les auteurs constatent que la zone de la cellule correspondant à l'entrée d'air est la principale source de chaleur puisqu'elle représente près de la moitié du courant débité par la cellule. L'élévation de la température y est logiquement la plus rapide. En revanche, cette zone où la formation de glace est rapide, subit davantage les déperditions de chaleur par le bord du cadre. Le centre de la cellule est la zone pour laquelle les pertes de chaleur sont minimales et la densité de courant la plus élevée en fin de démarrage. Sur la durée du démarrage, c'est au centre de la cellule que les performances sont les meilleures. En perspective de ces résultats, Jiao *et al.* suggèrent d'accroître localement la fraction volumique du ionomère de la couche active cathodique, au niveau de la zone d'entrée des gaz. La capacité de stockage de l'eau liquide dans le ionomère serait alors plus grande et le gel de la couche active retardé.

Suite à cette hypothèse intéressante, Ko *et al.* ont réalisé un modèle de démarrage paramétrique permettant de modifier, pour la couche active cathodique, le ratio entre la masse de platine et celle du support carboné ainsi que la fraction volumique du ionomère [41]. La charge de platine a été fixée à 0,4 mg.cm⁻², la fraction du volume poreux à 50%, la densité de courant initiale j_0 à 100 mA.cm⁻² et la teneur en eau initiale λ_0 à 6,2. Les conclusions de l'étude confirment qu'une augmentation de la fraction volumique du ionomère (de 0,1 à 0,3) favorise la rapidité du démarrage et retarde la formation de glace.

1.2.6.3. Débit des gaz

L'augmentation du débit des gaz, et donc de la pression, entraîne l'augmentation du coefficient de diffusion des gaz dans la couche catalytique et de l'eau dans la membrane. Pour une teneur en eau donnée, il en résulte une baisse de la résistivité de la membrane et donc une augmentation de la tension aux bornes de la pile. Plusieurs études recommandent donc de fonctionner à haut débit tout en précisant que l'impact du débit sur le démarrage est négligeable comparé à celui du courant et de la teneur en eau initiale [7, 31, 33]. En contrepartie, comme le montre les résultats des simulations de Hishinuma *et al.*, même si une grande quantité de gaz permet

d'évacuer plus facilement l'eau produite, elle entraîne simultanément une évacuation de la chaleur générée par les cellules et donc ralentit l'élévation de leur température [42].

1.2.6.4. Profils de courant

À faible courant (potentiel haut), la plus grande source de chaleur vient de l'énergie d'activation, à fort courant (potentiel bas), la chaleur dégagée est majoritairement de nature ohmique (courbe de polarisation de la figure 1.5).

Pour un démarrage rapide et robuste il est préférable de faire fonctionner le stack proche des conditions de court-circuit (courant maximal). Il y a plusieurs raisons à cela : d'une part, l'utilisation de l'hydrogène et la production de chaleur sont maximisées, d'autre part, fonctionner à fort courant retarde le blocage des sites réactifs puisque que la glace se forme majoritairement dans la GDL avant de recouvrir la couche catalytique [7, 22]. En contradiction avec ces observations, Bégot *et al.* recommandent au contraire un démarrage à faible densité de courant [33]. Car plus la densité de courant j est élevée, moins la membrane a le temps d'absorber l'eau produite à la cathode. Il en résulte une formation de glace plus importante dans la couche catalytique cathodique à forts courants, entraînant le blocage de la diffusion de l'oxygène et un arrêt prématuré du stack. Cette analyse est d'ailleurs partagée par Tajiri *et al.* [36].

Bégot *et al.* purgent en azote sec un stack de 2 kW à 20 °C après une phase de fonctionnement nominal. La purge est arrêtée une fois que la valeur désirée de résistivité à haute fréquence r_{hf} est atteinte. Le système est ensuite placé au repos à température négative pendant 12 h [33]. En utilisant un faible courant (2% de i_{nom}), les auteurs parviennent à démarrer le système à -5 °C en 30 min (température au-dessus de 0 °C), ce qui est relativement lent.

À partir de leur modèle puis expérimentalement, Jiao *et al.* recommandent de fonctionner à fort courant et de privilégier le démarrage potentiostatique (tension constante) au démarrage galvanostatique (courant constant) [39, 43]. Avec le même type de procédure de purge que Bégot *et al.*, Oszcipok *et al.* réalisent un démarrage potentiostatique à 0,6 V en faisant passer la température d'un stack de 6 cellules de -10 °C à 0 °C en 4 min [31]. Pour un système de 600 W préalablement purgé, J. André parvient à effectuer un démarrage potentiostatique (autour de 0,6 V) à -10 °C [44]. En pratique, les démarrages potentiostatiques restent difficiles à réaliser et Jiang *et al.* proposent d'imposer aux piles des échelons de courant afin de reproduire au mieux les conditions d'un démarrage potentiostatique [45].

La figure 1.19 présente les résultats d'une simulation de démarrage à -30 °C par créneaux de courant. La pile, de capacité thermique $m.c_p$ très faible, atteint une température de 0 °C au bout de 53 s.

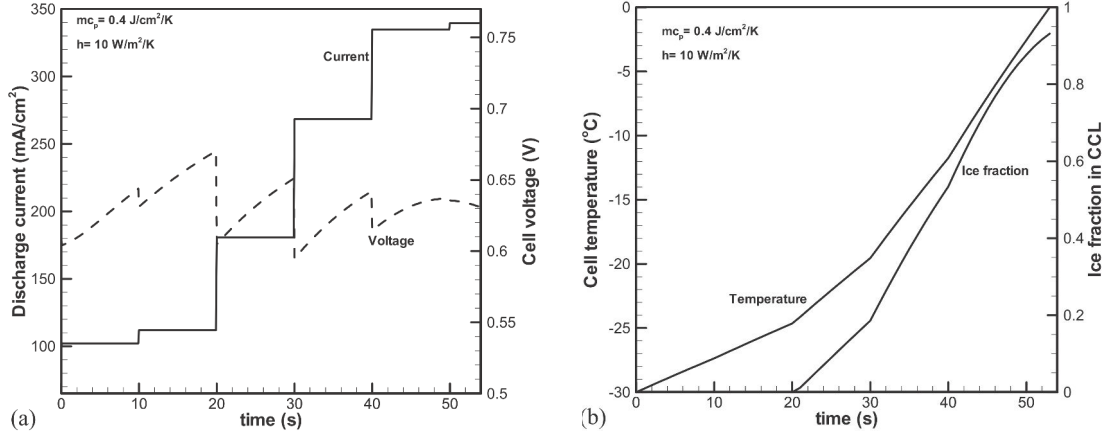


Figure 1.19.: évolution de la tension, de la densité de courant (a), de la température et de la fraction de glace dans la couche active cathodique (b) au cours d'un démarrage en créneaux de courant à -30 °C [45].

Le coefficient d'échange convectif h_{conv} est fixé à $10 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ et la membrane est initialement sèche ($\lambda = 3$). En suivant cette approche, le potentiel fluctue autour de 0,63 V mais l'amplitude reste faible. Pour que le démarrage soit réussi la température du stack doit dépasser la température de fusion de la glace (0 °C) avant que la glace ne recouvre complètement la couche active cathodique [7]. Sur le graphique (b) de la figure 1.19, on vérifie bien que le stack atteint 0 °C alors que la fraction de glace dans la couche active reste inférieure à 1.

Le démarrage peut être accéléré en imposant une consigne de courant initiale plus élevée, toutefois cette valeur est fixée par la teneur en eau de la membrane au début du démarrage. Ainsi, la résistivité d'une membrane trop sèche conduira à une faible consigne de courant maximal [46]. En tant que profil de courant particulier, le démarrage potentiostatique ne semble pas être le meilleur profil à adopter, c'est pourquoi d'autres stratégies basées sur des rampes de courant ont été explorées. L'équation de ces rampes prend la forme adimensionnelle suivante :

$$\frac{j}{j_0} = 1 + \tan(\beta) \frac{1}{30} \quad (1.52)$$

où j_0 et j sont les densités de courant, respectivement initiale et temporelle, et β l'angle de la rampe en °. On considère un démarrage réussi lorsque la température de pile atteint 0 °C et que la fraction de glace dans la couche active cathodique est inférieure à 1. La figure 1.20 montre les simulations de démarrage à -30 °C avec différents angles. Les démarrages réussis (pointillés) sont obtenus pour des angles inférieurs ou égaux à 40°. En augmentant j_0 à 300 mA.cm^{-2} , avec $\beta = 10^\circ$ et pour une teneur en eau initiale $\lambda_0 = 3$, les auteurs prévoient le démarrage de la pile en 40 s et avec une tension minimale de 0,4 V.

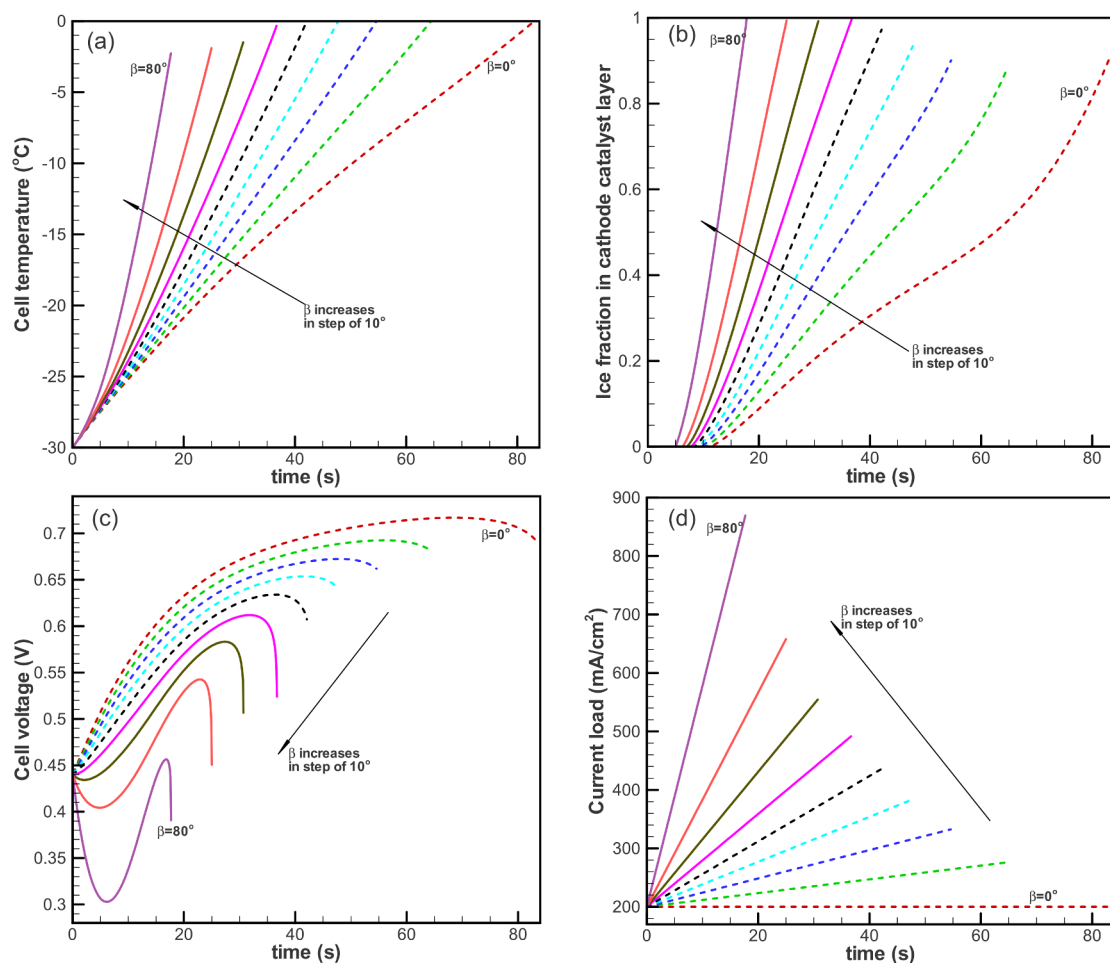


Figure 1.20.: simulations de démarrages par rampes de courant pour $j_0 = 200 \text{ mA.cm}^{-2}$. Température de cellule (a), fraction de glace dans la couche active cathodique (b), potentiel de cellule (c) et densité de courant (d) en fonction du P11mps. Les courbes en pointillées correspondent à des démarrages réussis, les traits pleins à des démarrages interrompus [46].

1.2.6.5. Quantité de chaleur et teneur en eau initiale

La quantité d'eau produite est un critère adapté à la comparaison des démarrages isothermes. Mais, lorsque l'on étudie le comportement à froid d'un système réel, c'est bien l'élévation de la température qui nous intéresse et celle-ci dépend de la quantité de chaleur dégagée par les réactions [20, 28, 31]. On définit Q_c la quantité de chaleur cumulée au cours d'un démarrage telle que :

$$Q_c = \int_0^t (E^0 - U) i dt \quad (1.53)$$

où E est le potentiel d'équilibre de Nernst (1.14) et U la tension aux bornes de la pile. D'après l'équation (1.53), Q_c dépend du courant, or comme le soulignent Oszcipok *et al.* [31], la valeur maximale du courant diminue avec la teneur en eau de la membrane. Un assèchement trop prononcé des membranes peut donc nuire à la rapidité du démarrage.

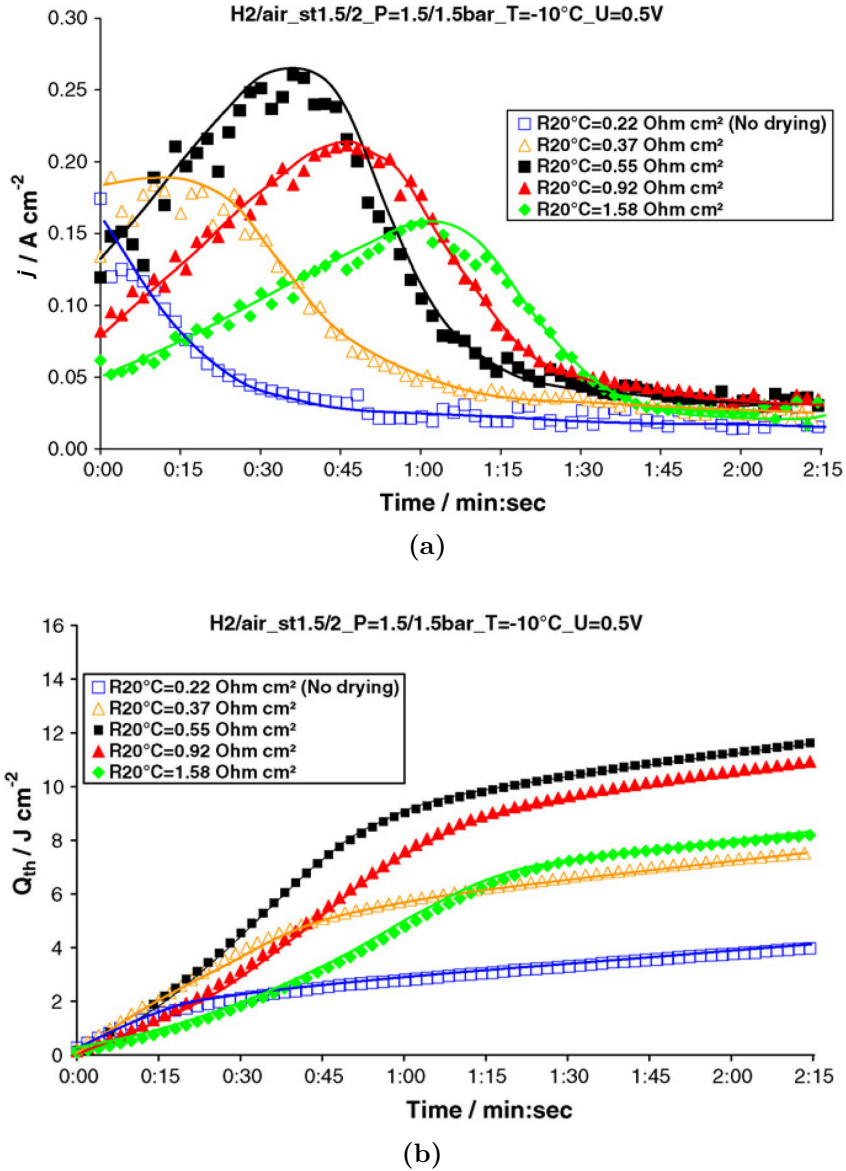


Figure 1.21.: évolution en fonction du temps de la densité de courant j (a) et de la chaleur cumulée Q_{th} (b) pour différents niveau d'assèchement (r_{hf}) [28].

Les travaux de Pinton *et al.* comparent la densité de courant et la quantité de chaleur cumulée au cours de démarrages potentiostatiques à $-10^\circ C$ en fonction

de la résistivité haute fréquence r_{hf} initiale [28]. La figure 1.53 met en évidence l'existence d'une résistivité r_{hf} optimale pour laquelle la quantité de chaleur cumulée est maximale. Celle-ci se situe autour de $0,55 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$.

À partir d'un modèle dynamique, Wang *et al.* parviennent à définir les bornes d'un intervalle de teneurs en eau λ initiales en dehors duquel un démarrage est impossible [47].

1.2.6.6. Température du stack

Logiquement, plus la température de démarrage est basse, plus le temps nécessaire pour que la température du stack dépasse 0°C est long [33, 38]. Un stack démarrant efficacement à -20°C sera donc en mesure de démarrer à des températures supérieures. Cependant, pour des systèmes dont la capacité thermique des composants et auxiliaires n'est pas négligeable, il est difficile d'envisager un démarrage sans apport extérieur de chaleur [38]. Par ailleurs, la résistivité haute fréquence augmente avec la baisse de température, d'une part à cause de la désorption d'eau de la membrane et d'autre part à cause de la baisse du coefficient de diffusion. Par conséquent, le courant maximal que l'on peut imposer initialement sans risque de dégradation diminue avec la température.

Que ce soit pour prévenir la dégradation des AME ou pour favoriser le démarrage à froid, nous avons vu que les purges après arrêt de la pile étaient essentielles. La section suivante propose d'évaluer l'effet de plusieurs paramètres sur l'efficacité d'une purge.

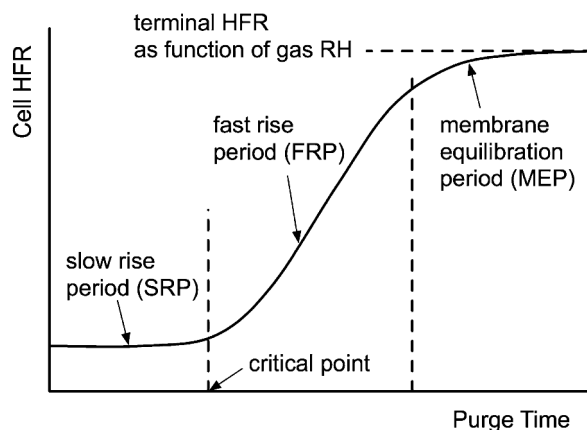


Figure 1.22.: les trois étapes d'une purge [48].

1.2.7. Procédures de purge

Le profil d'une purge peut être décomposé en trois étapes en suivant l'évolution de r_{hf} tel que représenté sur la figure 1.22 : une première étape lente pendant laquelle

l'eau est évacuée des canaux, de la GDL et de la couche active ; une deuxième étape rapide où l'eau contenue dans la membrane désorbe sous l'effet des gaz secs ; et une troisième étape où la membrane asséchée converge vers un point d'équilibre.

1.2.7.1. Débit et durée de purge

Le protocole de purge de Ge *et al.* est appliqué à une seule cellule d'une surface active de 5 cm^2 . La membrane est de type Gore-Select et d'épaisseur $18\text{ }\mu\text{m}$. Tout d'abord, la cellule fonctionne à température ambiante pendant 30 min, à une densité de courant $j = 0,2\text{ A.cm}^{-2}$; l'hydrogène et l'air sont humidifiés. Après arrêt, la cellule est maintenue à $55\text{ }^\circ\text{C}$ puis purgée en azote sec à 400 et 900 ml.min^{-1} , respectivement pour l'anode et la cathode. Un temps de relaxation de 30 min à $55\text{ }^\circ\text{C}$ est ensuite prévu pour mesurer la résistivité haute fréquence (HFR) [37]. Les durées de purge s'échelonnent entre 30 et 150 s. Les résultats de démarrage à $-20\text{ }^\circ\text{C}$ indiquent que plus la durée de purge est longue, plus le fonctionnement de la pile avant effondrement du potentiel est long. Une visualisation in situ des purges par l'intermédiaire de trous percés dans la GDL révèle que 30 s de purge ne suffisent pas à chasser complètement l'eau de la GDL et de la couche catalytique : nous nous situons encore sur le premier palier de la figure 1.22 pour lequel la purge n'a pas encore atteint la membrane. Cette résistivité minimum a également été relevée par Oszcipok *et al.* qui purgent une pile monocellule en azote à 1 Nl.min^{-1} , à la fois côté anodique et cathodique⁵. La purge est arrêtée lorsque la résistivité, initialement autour de $0,19\text{ }\Omega.\text{cm}^2$, est supérieure à $r_{lim} = 20,5\text{ }\Omega.\text{cm}^2$. En dessous de r_{lim} , une fois le système refroidi, les auteurs constatent la présence de bouchons de glace dans les canaux d'alimentation des gaz, aussi bien côté anode que côté cathode, les pressions d'entrée des gaz étant supérieures à la normale [31]. D'ailleurs, les pressions restent stables au cours d'un démarrage, ce qui exclut la formation de glace dans les canaux et privilégie sa localisation dans les électrodes et GDL.

En élaborant un modèle de purge, Jiao *et al.* parviennent à prédire le temps nécessaire à l'assèchement d'une membrane. Ainsi, pour une cellule dont la membrane d'épaisseur $e = 50\text{ }\mu\text{m}$ est saturée en eau à $25\text{ }^\circ\text{C}$ ($\lambda = 14$), et avec une purge d'azote sec à $25\text{ }^\circ\text{C}$, un débit de $2,25\text{ l.min}^{-1}$ côté anode et 3 l.min^{-1} côté cathode, le temps calculé pour assécher la membrane ($\lambda < 1$) est de 30 min [40].

Expérimentalement, il a été démontré que pour une quantité de gaz identique, l'augmentation du débit de purge est extrêmement avantageuse comparée à l'augmentation de la durée de purge [34]. Ce résultat s'explique par le fait que le transfert d'énergie du gaz vers l'eau, soit pour vaporiser l'eau liquide, soit pour pousser les gouttes, est directement lié à l'énergie cinétique du gaz, elle-même proportionnelle au carré de sa vitesse.

5. Les débits exprimés en normaux litres par minute Nl.min^{-1} correspondent au débit volumique obtenu dans les conditions normales de température et de pression : $273,15\text{ K}$ et 101325 Pa .

1.2.7.2. Température de purge

En suivant un protocole similaire à celui de Ge *et al.*, Tajiri *et al.* ont testé l'effet de plusieurs paramètres sur l'efficacité d'une purge [48]. La membrane de l'AME a une épaisseur de $30\ \mu\text{m}$ et la cellule est purgée à $55\ ^\circ\text{C}$ avec un débit de $4,5\ \text{l.min}^{-1}$, soit en azote, soit en hélium. D'après la figure 1.23, plus la température est élevée, plus l'augmentation de la résistivité haute fréquence r_{hf} est rapide. En dehors du fait que l'énergie supplémentaire apportée par une élévation de la température permet la vaporisation d'une plus grande quantité d'eau, Freire *et al.* expliquent qu'une température élevée réduit la tension superficielle de l'interface eau/électrode et facilite ainsi le transport de l'eau sous l'effet de la pression exercée par le débit des gaz [35].

La figure 1.23 montre également que les purges en hélium sont plus efficaces que les purges en azote. Nous pouvons justifier ce dernier point par la diffusivité de la vapeur d'eau dans l'hélium qui est trois fois supérieure à la diffusivité dans l'azote.

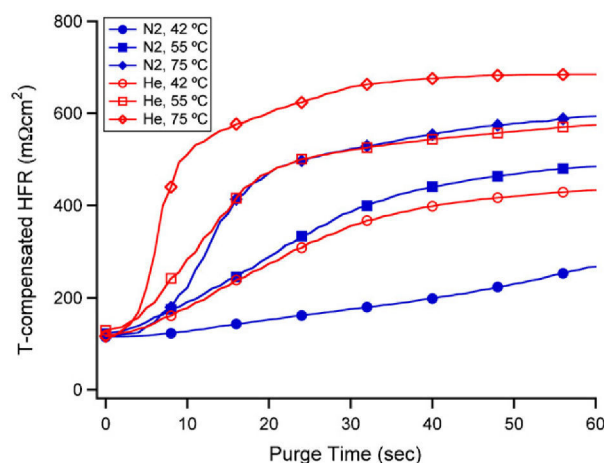
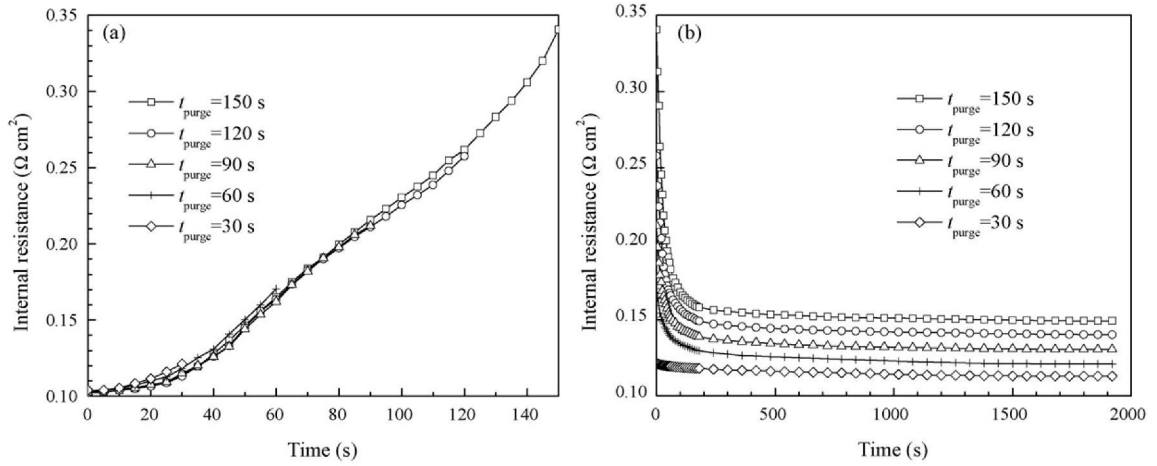


Figure 1.23.: évolution de la résistivité haute fréquence (HFR) au cours du temps pour différents gaz et températures. La teneur en eau initiale est constante et le débit de purge est de $4,5\ \text{l.min}^{-1}$ [48].

1.2.7.3. Relaxation

Les essais de Ge *et al.* incluent l'étude du phénomène de relaxation qui succède à une purge [37]. La figure 1.24 décrit l'évolution de la résistivité r_{hf} pendant (a) et après (b) une purge pour différents temps de purge. Nous constatons que plus la valeur de la résistivité de fin de purge $r_{hf,fin}$ est élevée, plus l'écart entre $r_{hf,fin}$ et la valeur de r_{hf} après relaxation est grand.



Internal resistances of the cell (a) during purge and (b) after purge (purge conditions are $T_{\text{purge}} = 55^\circ\text{C}$, $F_{\text{purge,a}} = 400\text{ ml/min}$, $F_{\text{purge,c}} = 900\text{ ml/min}$. Purge gases are dry nitrogen).

Figure 1.24.: évolution de la résistivité haute fréquence d'une cellule pendant (a) et après (b) une purge. Les conditions de purge sont : $T_{\text{purge}} = 55^\circ\text{C}$, $\dot{V}_{\text{anode}} = 400\text{ ml.min}^{-1}$, $\dot{V}_{\text{cathode}} = 900\text{ ml.min}^{-1}$. Les purges anodiques et cathodiques sont réalisées avec de l'azote [37].

Ge *et al.* expliquent la relaxation qui se produit après arrêt de la purge par plusieurs processus :

- la réhydratation du ionomère par l'eau résiduelle contenue dans les pores de la GDL et de la couche catalytique,
- la réorganisation de la structure polymère-eau, surtout pour les zones de la membrane à faible teneur en eau λ ,
- la diffusion de l'eau dans la membrane.

Selon les auteurs, la dernière explication ne justifie pas à elle seule la durée de relaxation : pour une teneur en eau $\lambda = 6$, la diffusivité de l'eau D est estimée à $2,2 \cdot 10^{-6}\text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ pour des membranes Gore-Select à 55°C , soit une constante de diffusion évaluée autour de 1,5 s, ce qui est inférieur à la constante de temps de la HFR.

Nous pouvons faire plusieurs remarques à partir des résultats de Ge *et al.* :

- la durée de purge est relativement courte comparée aux purges réalisées par Bégot *et al.* [33] sur un système de 2 kW,
- la valeur finale de la résistivité haute fréquence en fin de purge $r_{hf,fin}$ est faible (3 fois la valeur initiale) comparée à celle de Oszcipok *et al.* ($20,5\text{ }\Omega.\text{cm}^2$) [31],
- un temps de relaxation relativement long comparé à la durée de purge et supérieur à 30 min est nécessaire pour connaître la valeur finale de résistivité.

D'autres études ont montré qu'un temps de relaxation d'au moins 2 h était nécessaire pour que la résistivité r_{hf} soit proche de sa valeur asymptotique [33, 48].

1.2.7.4. Fonctionnement avant purge

Comme l'ont souligné Tajiri *et al.* [48], les conditions préalables de fonctionnement de la pile conditionnent fortement la quantité d'eau résiduelle présente dans les AME, GDL et canaux avant le début de la purge. Ce point critique a été étudié par Lee *et al.* qui ont mesuré la quantité d'eau résiduelle après un fonctionnement à différents courants [34]. Pour des purges de même durée et température, la figure 1.25 indique que plus le courant de fonctionnement est élevé, plus la quantité d'eau résiduelle est faible. Ceci est justifié par le fait que les stœchiométries des gaz réactifs sont constantes et que par conséquent, le ratio quantité de gaz sur quantité d'eau produite est constant. Un haut débit favorisant davantage l'évacuation de l'eau, l'eau résiduelle à fort courant est donc plus faible.

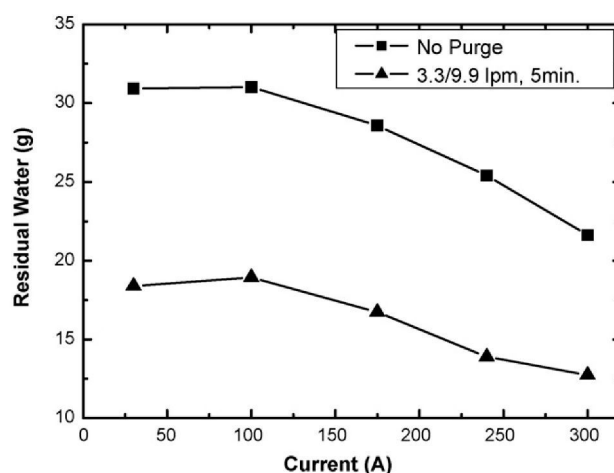


Figure 1.25.: quantité d'eau résiduelle en fonction du courant de fonctionnement avant arrêt [34].

En pratique, le courant de fonctionnement dépendant du besoin du client, il est difficile de prévoir une procédure de purge permettant d'aboutir à la même teneur en eau finale. Cet aspect est un obstacle supplémentaire à la reproductibilité des purges.

1.2.8. Démarrages assistés

Pour éviter les dégradations irréversibles causées par la formation de glace, et puisque la consommation d'énergie pour un démarrage autonome peut être supérieure à celle d'un système assisté, Oszcipok *et al.* utilisent un brûleur catalytique

d'hydrogène puis une résistance électrique chauffant les plaques bipolaires afin d'élever la température du stack au-dessus de 0 °C. Les deux solutions sont efficaces et garantissent un démarrage à -20 °C [38]. Les expériences menées par Sun *et al.* sur des microréacteurs catalytiques démontrent que le confinement du volume de combustion éloigne tout risque d'explosion [49]. En outre, aucune dégradation des performances n'a été observée à l'issue de plusieurs démarrages. Cette méthode permet le démarrage d'une pile à -20 °C sans purge préalable en 6 min environ.

Chauffer l'air entrant ou la surface externe du stack permet d'améliorer le démarrage, mais l'efficacité de ces solutions à réduire la formation de glace est négligeable [43]. En effet, à basse température, la saturation des gaz étant atteinte rapidement, leur capacité à transporter l'eau sous forme de vapeur est restreinte. Cependant, à partir de leur modèle thermique de démarrage, Khandelwal *et al.* constatent que la durée de démarrage de -20 °C à 0 °C peut être réduite de 69 s à 20 s en augmentant la température de l'hydrogène de -20 °C à environ 0 °C [50].

Enfin, les simulations numériques de Khandelwal *et al.* sur un stack de 20 cellules ont montré qu'élever la température du liquide réfrigérant au-dessus de 0 °C est un moyen efficace d'accélérer le démarrage à froid [51].

1.2.9. Fonctionnement à températures négatives

Si comme nous l'avons vu, le démarrage à températures négatives est délicat, une fois le système démarré, le maintien en fonctionnement est moins problématique. Un stack d'une puissance nominale de 30 W a fonctionné pendant 3 jours à -20 °C, sans interruption et sans dégradation des performances. L'air était humidifié et la stoechiométrie était de 2 pour l'air et de 1,5 pour l'hydrogène [38].

1.2.10. Brevets

Nous regroupons dans le tableau 1.2 plusieurs brevets de méthodes ou technologies destinées à favoriser le démarrage à froid de piles à combustible de type PEM. Une majeure partie des brevets existants porte sur des systèmes à refroidissement liquide et sur le chauffage du fluide caloporteur, soit en récupérant une partie de la chaleur délivrée par la pile, soit à l'aide de résistances chauffantes. Parmi les techniques basées sur un apport extérieur de chaleur, Clingerman *et al.* proposent une idée originale qui consiste à augmenter la vitesse de rotation du compresseur et à diminuer la section de passage de l'air, via une vanne réglable. Il en résulte que pour un même débit, la température du flux d'air est accrue. Cela implique néanmoins une plus grande consommation d'énergie du compresseur [52]. Bien qu'une part considérable des brevets porte sur un apport de chaleur extérieur, en l'absence de purge, cette approche n'empêche pas les dégradations irréversibles.

Les procédures d'arrêt décrivent essentiellement des méthodes de purge. Nous pouvons retenir celle de Fourneron *et al.* qui ont mis au point une purge dont les paramètres (débit, durée) dépendent de la température du stack et de sa résistance après arrêt [53].

Catégorie	Description		Références
apport extérieur de chaleur	chauffage du fluide caloporteur dans un circuit de refroidissement liquide		[54, 55, 56, 57, 58] [59, 60, 61, 62, 63]
	mélange direct air/ H_2	au niveau d'un échangeur	[64, 65]
		à la cathode	[66, 67]
	chauffage des gaz (air et) via un échangeur		[68]
	chauffage de l'air par augmentation des pertes de charges et de la vitesse de rotation du compresseur		[52]
procédures arrêt	purge anode cathode		[69, 70, 71, 72]
	purge en mélangeant air et H_2 à la cathode		[73]
	purge adaptée à la résistance et à la température		[53]
	fermeture hermétique de l'entrée air		[74]
procédures démarrage	mise du stack sous pression et attente de la montée de l'OCV		[59, 72]
	à-coups de pression H_2 pour atteindre l'OCV		[75]
	charge ajustable pour contrôler le courant		[76, 77, 78]
	fonctionnement à fort courant pour récupérer les performances		[79]
conception	détection de la quantité de glace au cours du démarrage		[80]
	calorifugeage du stack et du système		[81]
	bipasse	du circuit réfrigérant	[82]
		du circuit d'air	[68, 83]
		de l'humidificateur	[84, 85]
	plaque bipolaire	revêtement polymère sur les canaux pour minimiser la formation de glace	[86]
		matériau de forte porosité (50%) afin de stocker l'eau	[87]

Tableau 1.2.: brevets relatifs au démarrage à froid des piles à combustible.

L'idée de chauffer la pile lors de la purge en mélangeant air et hydrogène côté cathode est également intéressante [73], puisque comme nous l'avons vu, la température joue un rôle prépondérant dans l'efficacité d'une purge [48].

On trouve plusieurs techniques de démarrage s'appuyant sur l'utilisation d'une charge variable (moteur, résistance) permettant de choisir le courant de démarrage, le plus souvent maximal. Avant toute demande de courant, Goebel *et al.* s'assurent que les canaux anodiques sont dégagés et que la tension à vide (OCV) est atteinte [75]. Pour cela ils procèdent à des à-coups de pression.

Enfin, des modifications sur les composants ou l'architecture du système ont été brevetées. Le bipasse d'un circuit réfrigérant vise à raccourcir la distance d'échange et permet ainsi de réduire les pertes par conduction [82]. Concernant la conception des plaques bipolaires, Takahashi présente un revêtement polymère minimisant la formation de glace dans les canaux [86].

1.2.11. Recommandations sur le démarrage à froid

En guise de conclusion, nous proposons dans le tableau 1.3 différentes recommandations résumant l'état de l'art du démarrage à froid.

Catégorie	Paramètre	Recommandations
composants	membrane	fine et renforcée
	électrode	surface sans fissure et fraction volumique du ionomère élevée (cathode)
	GDL	rigide
	plaque bipolaire	capacité thermique et ratio canaux/pleins faibles
purges	débit	élevé
	durée	minimale
	température	élevée
	teneur en eau	intervalle optimal (r_{hf} autour de $0,6 \Omega \cdot \text{cm}^2$)
démarrage	charge	courant élevé, en mode potentiostatique ou rampe de courant
	débit	élevé
	chauffage	extrémités des plaques bipolaires et hydrogène

Tableau 1.3.: recommandations sur le démarrage à froid.

Comme le suggèrent les brevets [84] et [85], le bipasse de l'humidificateur peut s'avérer utile dans le cadre du démarrage à froid. En effet, l'apport d'humidité via

le circuit d'air n'est *a priori* pas recherché dans un cas de figure où l'on cherche à minimiser la présence d'eau au sein de la pile à combustible. Cependant, lorsque la température des stacks est suffisamment élevée, l'apport d'humidité peu à nouveau être bénéfique pour les performances de la pile.

Nous nous intéressons dans la partie suivante à la définition de critères représentatifs des performances intrinsèques de l'humidificateur. Ces critères seront ensuite utilisés pour étudier le comportement de l'humidificateur à température ambiante négative (Section 2.4).

1.3. Humidificateur

Les performances d'une pile à combustible de type PEM dépendent entre autres de la température des cellules, de la pression des gaz d'entrée (air et hydrogène) et de l'humidité spécifique. Celle-ci est importante pour assurer une bonne conductivité ionique des membranes en assurant l'hydratation des AME. Les pertes de potentiel s'en trouvent ainsi réduites [6, 88]. Notons que la quantité de vapeur d'eau maximale transportée par le gaz d'entrée est d'autant plus grande que la température est élevée. En outre, l'augmentation de la température améliore la conductivité des membranes [89] et accroît la diffusion de l'oxygène et de l'hydrogène [90], ce qui se traduit par une augmentation des cinétiques de réactions. Cependant, pour la plupart des membranes polymères actuelles, la température est limitée par la résistance mécanique du matériau et se situe autour de 80 °C [27].

Dans un système pile à combustible, l'humidificateur est le module permettant d'une part, de minimiser l'écart de température entre les gaz entrants et les cellules ; et d'autre part, de maintenir le taux d'humidité de ces gaz proche de la saturation. L'humidité des gaz d'entrée de l'anode et de la cathode a un effet significatif, mais l'impact de l'humidification de l'hydrogène sur les performances de la pile est comparativement plus faible que celui de l'humidification de l'air [91]. Cela explique pourquoi les humidificateurs d'hydrogène sont rarement présents dans les systèmes pile. De plus, l'eau se trouve principalement dans le flux d'air sortant puisque elle est produite à la cathode. Par conséquent, un humidificateur gaz-gaz est bien plus efficace sur le flux d'air que sur le flux d'hydrogène. Nous pourrions envisager d'utiliser l'air humide sortant de la pile pour humidifier l'hydrogène entrant, mais cela poserait des problèmes de sécurité si l'étanchéité au gaz des membranes n'était plus assurée. Le coût substantiel des modules d'humidification est également un argument décisif pour la restriction de l'humidification au flux d'air : en 2005 le prix d'un humidificateur à membranes était estimé à 400 \$ [92]. Dans notre cas, la ligne d'entrée d'hydrogène du Mobixane n'est pas humidifiée, nous nous intéressons donc uniquement au flux d'air.

Parmi les différents types d'humidificateurs existants, nous retiendrons ceux qui sont le plus adaptés à l'application pile à combustible de type PEM : la roue enthalpique et

l'humidificateur à membranes. La roue enthalpique a l'avantage de générer de faibles pertes de charge et de contrôler l'humidification des gaz en faisant varier la vitesse de rotation de la roue. Toutefois, la dynamique d'un tel système ne répondant pas forcément à la dynamique d'une pile de type PEM, la vitesse de rotation est souvent ajustée pour un point de fonctionnement donné. L'humidificateur à membranes est quant à lui de conception plus simple et plus robuste. Dimensionné pour une utilisation précise, il ne permet pas de réglage. C'est également un organe passif et il ne nécessite de ce fait aucun élément en mouvement. De ce point de vue, contrairement à la roue enthalpique qui est entraînée en utilisant la puissance électrique fournie par le système, l'humidificateur à membranes a un faible impact sur le rendement global du système.

Dans cette partie, nous faisons l'analyse thermodynamique de l'humidificateur à membranes afin de dégager les critères de performances les plus adaptés à notre cas.

1.3.1. Présentation du module humidificateur

Sachant que la réaction entre l'oxygène et l'hydrogène entraîne la formation d'eau ainsi qu'un dégagement de chaleur, l'air appauvri en oxygène qui sort de la pile à combustible est à la fois chaud et humide. Le fonctionnement de l'humidificateur à membranes se base sur l'utilisation des propriétés thermodynamiques du gaz en sortie de pile pour humidifier et réchauffer l'air sec et froid issu du compresseur. D'un point de vue thermodynamique, **un humidificateur peut donc être assimilé à un échangeur de chaleur et de matière.**

L'**évaporateur** représenté sur la figure 1.26 désigne la partie de l'humidificateur dans laquelle se produit l'humidification et le réchauffement des gaz secs et froids provenant du compresseur. Le **condenseur** est la partie où les gaz sortant de la pile vont refroidir et condenser.

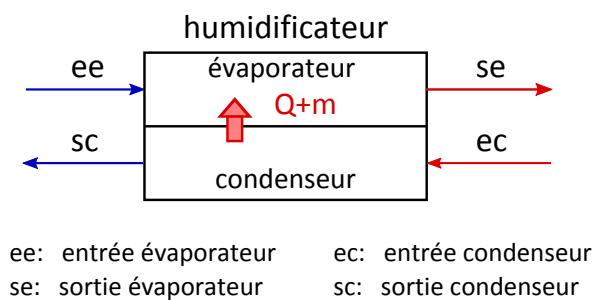


Figure 1.26.: schéma de l'humidificateur et notations utilisées.

Chaque entrée et sortie indiquée sur la figure 1.26 peut être assimilée à son équivalent dans le système :

- entrée évaporateur $\Leftrightarrow$ sortie compresseur

- sortie évaporateur $\Leftrightarrow$ entrée pile
- entrée condenseur $\Leftrightarrow$ sortie pile
- sortie condenseur $\Leftrightarrow$ évacuation (boîte à air)

1.3.2. Établissement des critères de performances selon le premier principe

1.3.2.1. Enthalpie de l'air

À partir du premier principe de la thermodynamique (Équation (1.4)), on déduit l'expression de l'enthalpie en fonction de la quantité de chaleur élémentaire δQ :

$$dH = \delta Q + V dp \quad (1.54)$$

Ainsi, on constate que **lorsque la pression est constante, la variation d'enthalpie équivaut à la chaleur échangée** [13]. C'est pourquoi nous appelons également l'enthalpie chaleur totale ou chaleur sous pression constante.

Nous supposons que l'air se comporte comme un gaz parfait. Les lettres majuscules désignent les variables ou fonctions d'état des fluides considérés, à l'exception de la pression qui sera notée p . Les autres lettres minuscules correspondent aux variables et fonctions d'état massiques.

Enthalpie de l'air sec

D'après l'hypothèse des gaz parfaits, la variation d'enthalpie de l'air sec est uniquement fonction de la variation de température :

$$dh = c_p dT \quad (1.55)$$

où est l'enthalpie massique en J.kg^{-1} et c_p la chaleur spécifique massique de l'air en J.(K.kg)^{-1} .

La variation d'enthalpie accompagnant une variation de température du fluide d'une température de référence $T_{\text{réf}}$ à une température T , s'obtient en intégrant l'expression (1.55) entre ces deux grandeurs :

$$\Delta h = c_p (T - T_{\text{réf}})$$

Enthalpie de l'air humide

Un air humide de masse m_{ah} se compose d'une masse d'air sec m et d'une masse de vapeur m_v :

$$m_{ah} = m + m_v \quad (1.56)$$

Pour connaître le taux de vapeur contenu dans un air humide, nous devons connaître son humidité spécifique ω définie par :

$$\omega = \frac{m_v}{m} = \frac{\dot{m}_v}{\dot{m}} \quad (1.57)$$

où ω s'exprime en kg de vapeur/kg d'air sec, m_v et m sont respectivement les masses de vapeur et d'air sec en kg et $\dot{m}_v$ et $\dot{m}$ sont les débits massiques de vapeur et d'air sec en kg/s.

L'humidité relative ou hygrométrie Ψ est une autre manière de quantifier l'humidité d'un gaz. Elle est le rapport entre la pression partielle de la vapeur d'eau et la pression de vapeur saturante de l'eau.

En combinant les équations (1.56) et (1.57), la masse d'air humide devient :

$$m_{ah} = m + \omega m = m(1 + \omega) \quad (1.58)$$

L'enthalpie massique de la vapeur d'eau h_v (J.kg⁻¹) est définie par :

$$h_v = c_{p,v}(T - T_{réf}) + L_v \quad (1.59)$$

où $c_{p,v}$ est la capacité calorifique massique de la vapeur (J.(K.kg)⁻¹) et L_v la chaleur latente de vaporisation de l'eau (J.kg⁻¹).

Comme l'enthalpie est une fonction d'état, l'**enthalpie de l'air humide** H_{ah} peut se décomposer comme la somme de l'enthalpie de l'air sec H et de l'enthalpie de la vapeur d'eau H_v :

$$\begin{aligned} H_{ah} &= H + H_v \\ \Leftrightarrow H_{ah} &= m h + m_v h_v \\ \Leftrightarrow H_{ah} &= m (h + \omega h_v) \\ \Leftrightarrow H_{ah} &= m(c_p + \omega c_{p,v})(T - T_{réf}) + \omega m L_v \end{aligned} \quad (1.60)$$

En divisant la relation (1.60) par la masse d'air sec m , nous obtenons l'**enthalpie spécifique de l'air humide** $\underline{h}_{ah}$ (J.kg⁻¹) [14] :

$$\underline{h}_{ah} = (c_p + \omega c_{p,v})(T - T_{réf}) + \omega L_v \quad (1.61)$$

Remarque : dans notre cas, les capacités calorifiques c_p et $c_{p,v}$ sont indépendantes de la température. En effet, pour des températures comprises entre -20°C et 70°C, nous pouvons considérer que les capacités sont constantes. Nous prendrons $c_p = 1005 \text{ J.(K.kg)}^{-1}$ et $c_{p,v} = 1410 \text{ J.(K.kg)}^{-1}$.

1.3.2.2. Critères enthalpiques

Dans la littérature il existe plusieurs critères énergétiques permettant d'évaluer les performances d'un humidificateur [93, 94, 95, 96]. Nous aborderons dans cette section l'efficacité énergétique d'un humidificateur qui peut prendre trois formes différentes : sensible, latente et enthalpique.

Efficacité énergétique d'un humidificateur

L'**efficacité sensible** η_s est couramment utilisée dans le dimensionnement des échangeurs de chaleur [2]. Elle caractérise l'évolution de la chaleur sensible d'un fluide, par conséquent son application se restreint souvent aux gaz secs puisqu'elle n'intègre pas la chaleur latente de vaporisation L_v . L'expression de l'efficacité sensible est donnée par :

$$\eta_s = \frac{\text{chaleur sensible reçue par fluide froid}}{\text{chaleur sensible maximale échangeable}} \quad (1.62)$$

Appliquée à notre humidificateur (Figure 1.26), l'expression (1.62) devient :

$$\eta_s = \frac{\dot{m}_{ah,e} c_{p,ah,e} (T_{se} - T_{ee})}{\min(\dot{m}_{ah,e} c_{p,ah,vap}; \dot{m}_{ah,c} c_{p,ah,c}) (T_{ec} - T_{ee})} \quad (1.63)$$

avec $\dot{m}_{ah,i} = \frac{1}{2}(\dot{m}_{ah,ei} + \dot{m}_{ah,si})$ et $c_{p,ah,i} = \frac{1}{2}(c_{p,ah,ei} + c_{p,ah,si})$, où i représente soit l'évaporateur e soit le condenseur c .

L'**efficacité latente** η_L , définie de la même manière que l'efficacité sensible, correspond au rapport :

$$\eta_L = \frac{\text{masse de vapeur d'eau reçue par le fluide froid}}{\text{masse d'eau maximale échangeable}} \quad (1.64)$$

soit :

$$\eta_L = \frac{\dot{m}_{ah,e} (\omega_{se} - \omega_{ee})}{\min(\dot{m}_{ah,e}; \dot{m}_{ah,c}) \omega_{ec}} \quad (1.65)$$

Ce critère nous renseigne sur l'efficacité de l'humidificateur du point de vue du transfert de matière.

Enfin, l'**efficacité enthalpique** η_H nous renseigne à la fois sur l'évolution de température et d'humidité du fluide qui entre dans l'évaporateur :

$$\eta_H = \frac{\text{chaleur reçue par le fluide froid}}{\text{chaleur maximale échangeable}} \quad (1.66)$$

soit :

$$\eta_H = \frac{\dot{m}_{ee} (h_{ah,se} - h_{ah,ee})}{\min(\dot{m}_{ee}; \dot{m}_{ec}) (h_{ah,ec} - h_{ah,ee})} \quad (1.67)$$

L'efficacité enthalpique peut être interprétée comme le rapport entre la quantité de chaleur, sensible et latente, reçue par le fluide froid et la quantité de chaleur maximale qu'il pourrait recevoir du fluide chaud dans le cas d'un échangeur de dimension infinie.

Consommation Énergétique Massique

Utilisé dans le domaine du séchage industriel [97], le critère de Consommation Énergétique Massique (CEM) correspond au rapport :

$$\text{CEM} = \frac{\text{énergie consommée pour chauffer l'air}}{\text{masse d'eau évaporée}} \quad (1.68)$$

soit :

$$\text{CEM} = \frac{\dot{m}_{ee} h_{ah,ee} + \dot{m}_{ec} h_{ah,ec}}{\dot{m}_{ee} (\omega_{se} - \omega_{ee})} \quad (1.69)$$

La CEM présente l'avantage de s'exprimer avec les mêmes unités que la chaleur latente d'évaporation L_v . La chaleur latente d'évaporation ($L_v = 2500 \text{ kJ.kg}^{-1}$) est la valeur minimale que peut atteindre la CEM. Ce critère est similaire à celui défini par Jindarat *et al.* [98], où l'énergie consommée pour chauffer l'air dans l'expression (1.68) est remplacée par l'énergie électrique fournie au cours du séchage.

Conclusion sur les critères issus du premier principe

Parmi les critères de performances que nous avons présentés, certains semblent plus pertinents que d'autres. En effet, le transfert de chaleur sensible étant un point capital dans le démarrage à froid, la seule efficacité latente n'est pas représentative des performances de notre humidificateur. Il est donc nécessaire d'utiliser un critère permettant d'évaluer dans un même temps l'efficacité du transfert de chaleur et de matière. Compte tenu de cette observation, l'efficacité enthalpique ε_H et la Consommation Énergétique Massique CEM s'avèrent être les critères les plus adaptés à notre étude.

Toutefois, l'inconvénient majeur de ces critères est qu'ils reposent uniquement sur la conservation de la masse et de l'énergie. Les irréversibilités qui découlent du second principe de la thermodynamique ne sont pas représentées dans l'efficacité enthalpique et la CEM. Yilmaz *et al.* ont reporté trois types de pertes ayant lieu dans un échangeur [99] : les pertes dues au transfert de chaleur dans un échangeur de dimensions finies, les pertes par frottement fluide et les pertes de chaleur vers l'extérieur. Ajoutons à cela les pertes liées aux changements de phases de l'eau.

1.3.3. Établissement des critères de performances selon le second principe

Le second principe introduit la notion d'entropie associée à tout transfert de chaleur et qui, dans le cas des transformations irréversibles, est créée spontanément [100]. La génération d'entropie en tant que critère de performances a été étudiée par Bejan et Pfister [101] qui proposèrent une méthode de Minimisation de la Génération d'Entropie (MGE) [102]. Une analyse basée sur le second principe fut appliquée par San et Jan [103] sur un échangeur humide à contre-courant, étendant ainsi le second principe au transfert de masse.

1.3.3.1. Entropie de l'air humide

L'entropie massique de l'air sec s ($\text{J} \cdot (\text{K} \cdot \text{kg})^{-1}$), à une température T et une pression p , a pour expression :

$$s = c_p \ln \left(\frac{T}{T_{\text{réf}}} \right) - r_{\text{air}} \ln \left(\frac{p}{p_{\text{réf}}} \right) \quad (1.70)$$

où r_{air} est le rapport entre la constante des gaz parfait R ($\text{J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$) et la masse molaire M_{air} ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) de l'air. Pour l'air sec, $r_{\text{air}} = 287,1 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{kg})^{-1}$.

Ici $T_{\text{réf}}$ et $p_{\text{réf}}$ sont les pression et température de référence que nous explicitons lors de la définition de l'exergie en section 1.3.3.2.

L'entropie massique de la vapeur d'eau s_v ($\text{J} \cdot (\text{K} \cdot \text{kg})^{-1}$), à la température T et à la pression p_v , est définie par :

$$s_v = c_{p,v} \ln \left(\frac{T}{T_{\text{réf}}} \right) - r_v \ln \left(\frac{p_v}{p_{\text{réf}}} \right) + \frac{L_v}{T} \quad (1.71)$$

où $r_v = \frac{R}{M_{H_2O}} = 461,5 \text{ J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$.

De manière similaire à l'enthalpie spécifique de l'air humide, nous pouvons définir l'**entropie spécifique de l'air humide** s_{ah} par la relation suivante [14] :

$$s_{ah} = s + \omega s_v = (c_p + \omega c_{p,v}) \ln \left(\frac{T}{T_{\text{réf}}} \right) - r_{\text{air}} \ln \left(\frac{p}{p_{\text{réf}}} \right) - \omega r_v \ln \left(\frac{p_v}{p_{\text{réf}}} \right) + \frac{\omega L_v}{T} \quad (1.72)$$

1.3.3.2. Exergie de l'air humide

L'exergie détruite correspond à la fraction de l'exergie entrante qui s'est dégradée lors de la traversée du système. Si l'on se réfère à la figure 1.26, la quantité d'exergie

détruite par l'humidificateur est la différence entre l'exergie délivrée par le fluide chaud (condenseur) et celle reçue par le fluide froid (évaporateur) :

$$\begin{aligned} Ex_d &= (Ex_{se} - Ex_{ee}) - (Ex_{ec} - Ex_{sc}) \\ \Leftrightarrow Ex_d &= \Delta Ex_e + \Delta Ex_c \end{aligned} \quad (1.73)$$

Exergie de l'air sec

D'après l'équation (1.29), l'exergie massique ex d'un air sec (J/kg d'air sec) s'écrit :

$$ex = h - T_\infty s \quad (1.74)$$

soit :

$$ex = c_p(T - T_\infty) \left(1 - \frac{T_\infty}{\check{T}_\infty} \right) + T_\infty r_{air} \ln \left(\frac{p}{p_\infty} \right) \quad (1.75)$$

où est $\check{T}_\infty$ la **température moyenne logarithmique** :

$$\check{T}_\infty = \frac{T - T_\infty}{\ln \left(\frac{T}{T_\infty} \right)}$$

En posant $\check{\Theta}_\infty = 1 - \frac{T_\infty}{\check{T}_\infty}$, la relation (1.30) se simplifie :

$$ex = c_p(T - T_\infty)\check{\Theta}_\infty + T_\infty r_{air} \ln \left(\frac{p}{p_\infty} \right) \quad (1.76)$$

Exergie de l'air humide

L'exergie massique de la vapeur d'eau ex_v (J/kg), à la température T et à la pression p_v , est définie par :

$$ex_v = c_{p,v}(T - T_\infty)\check{\Theta}_\infty + T_\infty r_v \ln \left(\frac{p_v}{p_{v\infty}} \right) + L_v \Theta \quad (1.77)$$

L'expression de l'exergie spécifique de l'air humide sera donc :

$$\underline{ex}_{ah} = ex + \omega ex_v \quad (1.78)$$

Ce que l'on peut ramener au découpage exergetique suivant [14] :

$$\begin{aligned}
\underline{ex}_{ah} = & \overbrace{(c_p + \omega c_{p,v})(T - T_\infty)\check{\Theta}_\infty}^{\text{exergie thermique}} + \overbrace{T_\infty(r_{air} + \omega r_v) \ln\left(\frac{p}{p_\infty}\right)}^{\text{exergie mécanique}} \\
& + \underbrace{T_\infty \left((r_{air} + \omega r_v) \ln\left(\frac{\omega_\infty + r/r_v}{\omega + r/r_v}\right) + \omega r_v \ln\left(\frac{\omega}{\omega_\infty}\right) \right)}_{\text{exergie chimique}} + \omega \Theta L_v
\end{aligned} \tag{1.79}$$

Les différentes composantes de l'exergie spécifique de l'air humide peuvent être interprétées de la manière suivante :

- **exergie thermique ex_{th}** : travail que l'on peut tirer d'une quantité de chaleur : plus l'écart de température $T - T_\infty$ entre la source et l'ambiance est grand, plus l'exergie thermique Ex_{th} est grande. Une exergie thermique détruite entre les points 1 et 2 se traduit par $T_2 < T_1$.
- **exergie mécanique $ex_{méca}$** : travail que l'on peut tirer des forces de pression : plus la pression p de la source est élevée relativement à p_∞ , plus $Ex_{méca}$ est grand. Une destruction d'exergie mécanique se traduit par $p_2 < p_1$, ce qui correspond à une perte de charge du fluide en écoulement. Les pertes de charges peuvent être vues comme les irréversibilités liées aux frottements visqueux des particules et aux turbulences engendrées par leur déplacement.
- **exergie chimique ex_{ch}** : travail que l'on peut tirer à partir de l'énergie libérée ou reçue lors d'un changement d'état : plus l'humidité ω et la température T de la source sont élevés relativement à ω_∞ et T_∞ , plus Ex_{ch} est grand. Une destruction d'exergie chimique se traduit dans notre cas par une baisse de température du fluide ($T_2 < T_1$) et/ou une condensation de celui-ci ($\omega_2 < \omega_1$).

Notons que dans les conditions d'utilisation de l'humidificateur, c'est-à-dire pour une température ambiante comprise entre -20 °C et 40 °C et une température des gaz en entrée de condenseur inférieure à 70 °C, l'exergie spécifique chimique $\underline{ex}_{ch}$ de l'équation (1.79) peut se simplifier en ne conservant que le terme lié à la chaleur latente :

$$\underline{ex}_{ch} \simeq \omega \Theta L_v \tag{1.80}$$

L'erreur commise est alors inférieure à 1%.

1.3.3.3. Critères exergetiques

Efficacité exergetique

Plusieurs auteurs ont appliqué des critères exergetiques aux échangeurs [99, 104, 105, 106], utilisant différentes notations faute de consensus général. Dans "Definitions

and nomenclature in exergy analysis”, Tsatsaronis rassemble les notations existantes pour l’efficacité exergetique [107]. Parmi celles-ci, nous adopterons la notation η_{II} utilisée par Bejan, Cengel and Boles, and Sussman.

Par définition, l’efficacité d’un système est le rapport entre une grandeur utile produite et une grandeur consommée par le système. Dans le cas de l’humidificateur nous aurons donc :

$$\eta_{II} = \frac{\text{exergie reçue par le fluide froid}}{\text{exergie maximale échangeable}} \quad (1.81)$$

soit :

$$\begin{aligned} \eta_{II} &= \frac{Ex_{se} - Ex_{ee}}{-(Ex_{sc} - Ex_{ec})} \\ \Leftrightarrow \eta_{II} &= \frac{\dot{m}_{ee} \Delta ex_{ah,e}}{-\dot{m}_{ec} \Delta ex_{ah,c}} \end{aligned} \quad (1.82)$$

où $\dot{m}_{ee}$ et $\dot{m}_{ec}$ sont exprimés en kg de gaz sec/s.

Consommation opératoire unitaire d’exergie

La consommation opératoire unitaire d’exergie η_{cons} [14, 108] est définie par le rapport :

$$\eta_{\text{cons}} = \frac{\text{exergie détruite}}{\text{chaleur reçue par le fluide froid}} \quad (1.83)$$

soit :

$$\begin{aligned} \eta_{\text{cons}} &= \frac{Ex_d}{Q} \\ \Leftrightarrow \eta_{\text{cons}} &= \frac{\sum_{\text{entrantes}} Ex - \sum_{\text{sortantes}} Ex}{H_{se} - H_{ee}} \\ \Leftrightarrow \eta_{\text{cons}} &= \frac{-\Delta Ex_c - \Delta Ex_e}{H_{se} - H_{ee}} \end{aligned} \quad (1.84)$$

En remplaçant l’exergie détruite dans η_{cons} par le coût total du fonctionnement et de l’équipement, ce critère est similaire au coût exergetique par unité de chaleur transférée η_c utilisé par Wu *et al.* [105] dans leur approche exergo-économique.

Rendement exergetique

Le rendement d’un système est le rapport entre des grandeurs sortantes et des grandeurs entrantes de même nature. Appliqué à l’humidificateur et en gardant la notation de la figure 1.26, le rendement exergetique ζ [14, 99, 109, 110] est donc de la

forme :

$$\zeta = \frac{\sum_{\text{sortantes}} Ex}{\sum_{\text{entrantes}} Ex}$$

$$\Leftrightarrow \zeta = \frac{Ex_{se} + Ex_{sc}}{Ex_{ee} + Ex_{ec}} \leq 1 \quad (1.85)$$

1.3.4. Synthèse : récapitulatif des critères de performances

Dans cette partie destinée à l'analyse thermodynamique de l'humidificateur, nous avons recensé plusieurs critères de performances issus pour les uns du premier principe de la thermodynamique, pour les autres d'une combinaison du premier et du second principe. Le tableau 1.4 résume les critères en indiquant la nature des phénomènes physiques qu'ils traduisent (mécanique, thermique et chimique).

Lors de la caractérisation de l'humidificateur, parmi les critères basés sur le premier principe, nous conserverons la CEM, couramment utilisée dans les transferts couplés de chaleur et de matière, ainsi que l'ensemble des critères exergetiques. L'efficacité enthalpique étant proche de l'efficacité exergetique, nous avons préféré nous limiter à l'efficacité exergetique qui tient compte des irréversibilités liées au processus d'humidification.

critères issus du premier principe			
critère	mécanique	thermique	chimique
η_S	non	oui	non
η_L	non	non	oui
η_H	non	oui	oui
CEM	non	oui	oui
critères exergetiques			
critère	mécanique	thermique	chimique
η_{II} , η_{cons} , ζ	oui	oui	oui

Tableau 1.4.: synthèse sur les critères de performances appliqués à l'humidificateur.

D'après les critères que nous venons de présenter, les performances de l'humidificateur dépendent entre autres du débit d'air. Celui-ci est assuré par le compresseur dont les caractéristiques doivent permettre de fournir à la pile l'oxygène nécessaire à son fonctionnement. Les pertes de charge du système, et notamment de l'humidificateur, doivent donc être minimales pour que la puissance consommée par le

compresseur affecte le moins possible le rendement global du système. Dans la partie suivante nous présentons les différents types de compresseurs ainsi que les grandeurs et critères thermodynamiques utiles à leur caractérisation.

1.4. Compresseur

Le choix du compresseur est une étape primordiale dans la conception d'un système pile à combustible. Comme nous l'avons vu, le potentiel d'équilibre de Nernst (1.14) augmente avec la pression des gaz réactifs. Le niveau de pression d'hydrogène n'est généralement pas problématique puisque le gaz est stocké dans des bouteilles à plusieurs centaines de bar. Ainsi, seul la résistance mécanique des AME conditionne le seuil limite de la pression d'hydrogène. En revanche, l'air fourni aux cathodes provient soit de l'ambiance dans le cas des systèmes à cathodes ouvertes, soit d'un compresseur alimenté par la pile. La puissance nette délivrée au client sera donc le résultat de la puissance brute à laquelle nous retranchons la puissance consommée par le compresseur et les autres composants électroniques.

Il existe différentes technologies de compresseur adaptées aux piles à combustible. On peut les classer en deux familles : les compresseurs rotodynamiques et les compresseurs volumétriques [111]. Ces derniers augmentent la pression des gaz aspirés en diminuant le volume qu'ils occupent. Quant aux compresseurs rotodynamiques, ils convertissent l'énergie cinétique des gaz en énergie de pression.

Famille	Type	Débit maximal	Taux de compression
rotodynamique	centrifuge	faible	de 2 à 2,5 par étage de compression
	axial	élevé	inférieur à 1,25
volumétrique alternatif	à pistons	élevé	très élevé
	à membrane	élevé ($2 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)	jusqu'à 15 par étage
volumétrique rotatif	à becs	$10 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	entre 2 et 2,2
	à vis	$50 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	jusqu'à 12
	à lobes	$15 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	entre 1,6 et 2
	à spirales	élevé	supérieur à 2
	à palettes	$610 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	inférieur à 2

Tableau 1.5.: les différents types de compresseurs.

Les compresseurs rotodynamiques peuvent atteindre une vitesse de rotation élevée (supérieure à $100000 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$), tandis que les compresseurs volumétriques sont en général limités à environ $15000 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$. Le tableau 1.5 regroupe les principaux

types de compresseurs. Le taux de compression τ correspond au rapport entre la pression d'entrée et la pression de refoulement.

Dans la famille des compresseurs rotodynamiques, les machines centrifuges se prêtent mieux à des taux de compression élevés comparées aux machines axiales qui sont capables de débits plus grands [112]. La compacité et le faible coût des compresseurs centrifuges sont des atouts de poids, cependant ils présentent deux inconvénients majeurs. D'une part, leur efficacité est optimale pour une plage de pression et de débit restreinte. D'autre part, il est impossible de fonctionner à haute pression pour les faibles débits (zone de pompage). Tout comme les compresseurs volumétriques à palettes, les compresseurs axiaux fournissent un faible taux de compression ce qui limite leur application aux piles de faible puissance.

Dans la famille des compresseurs volumétriques, les compresseurs à vis et à spirales, très performants et sur une large plage de débits et de pressions, sont également très coûteux. En plus d'être lourds et volumineux, les compresseurs à pistons n'assurent pas une pression constante, ils sont de ce fait inadaptés aux piles à combustible.

Le choix du compresseur découle donc d'un compromis entre le taux de compression, l'efficacité, le coût et l'encombrement.

Le compresseur utilisé sur le Mobixane est une machine axiale entraînée par un moteur à courant continu sans balais.

Selon le taux de compression, on distingue deux catégories d'appareils :

- les ventilateurs, qui possèdent un taux de compression τ inférieur à 1,2. Dans ce cas, l'air peut encore être considéré comme incompressible.
- les soufflantes et compresseurs, qui ont un taux de compression τ supérieur à 1,2 : la compressibilité de l'air doit être prise en compte, notamment dans l'expression des invariants de débit et de pression.

1.4.1. Efficacité

L'efficacité η d'une transformation, ici une compression, doit toujours rendre compte de la qualité de la transformation réelle par rapport à la transformation idéale associée, qui thermodynamiquement doit au moins être réversible [113]. Elle correspond au rapport entre la puissance nécessaire pour effectuer la compression réversiblement par la puissance réelle fournie par l'arbre du compresseur :

$$\eta = \frac{P_{idéale}}{P_{réelle}} \quad (1.86)$$

Si les gaz sont refroidis fortement de telle sorte que la température d'entrée T_e soit égale à la température de sortie T_s , la transformation idéale est isothermique. Cependant, le fonctionnement isotherme est difficile à mettre en œuvre, excepté pour les ventilateurs qui chauffent très peu. Le modèle de compression isotherme est donc

très peu utilisé. En général, on choisit un modèle de compression adiabatique (sans échange de chaleur vers l'extérieur) et la transformation idéale est dite isentropique. Ceci est vérifié en pratique car la surface d'échange entre le compresseur et l'extérieur est très faible. En considérant l'air comme un gaz parfait, le travail réel absorbé par l'arbre dans le cas d'une compression adiabatique est donné par :

$$\partial W = dH = C_p dT$$

Soit : $W = C_p (T_s - T_e)$. En appliquant la loi de transformation isentropique d'un gaz parfait ($pV^\gamma = Cte$), on obtient :

$$\frac{p_s}{p_e} = \left(\frac{T_s}{T_e} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = \tau \quad (1.87)$$

Nous pouvons alors exprimer le travail idéal sur l'arbre en fonction de la température d'entrée T_e et du taux de compression τ :

$$W = C_p T_e \left(\tau^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) \quad (1.88)$$

Dans le cas d'une transformation adiabatique, l'efficacité du compresseur a donc pour expression :

$$\eta = \frac{\dot{m} C_p T_e \left(\tau^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right)}{\dot{m} C_p (T_s - T_e)} = \frac{T_e \left(\tau^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right)}{(T_s - T_e)} \quad (1.89)$$

Le compresseur adiabatique parfait n'existe pas dans la réalité car il y a toujours transmission de chaleur par les parois du cylindre. On fait donc référence au compresseur polytropique pour traduire les performances théoriques d'un compresseur. Par définition, une transformation polytropique est réversible et obéit à la loi : $pV^k = Cte$, avec k le coefficient polytropique. L'efficacité polytropique est obtenue à partir de l'efficacité isentropique (Équation (1.89)) en remplaçant γ par k .

Au lieu du travail idéal défini par l'équation (1.88), nous pouvons exprimer l'efficacité du compresseur en considérant l'exergie utile ΔEx_u fournie :

$$\Delta Ex_u = Ex_s - Ex_e \quad (1.90)$$

Le travail réel représente le travail mécanique mais n'intègre pas la partie exergétique détruite lors de la conversion du travail électrique en travail mécanique. En considérant le système moteur+compresseur, nous pouvons alors définir l'efficacité exergétique η_{II} :

$$\eta_{II} = \frac{\dot{E}x_s - \dot{E}x_e}{P_{abs}} \quad (1.91)$$

où P_{abs} est la puissance absorbée par le moteur. Si le flux d'air entrant dans le compresseur est tel que $T_e = T_{amb}$ et $p_e = p_{amb}$, alors par définition (paragraphe 1.1.6.2), l'exergie en entrée de compresseur E_{x_e} est nulle et (1.91) devient :

$$\eta_{II} = \frac{\dot{E}x_s}{UI} \quad (1.92)$$

L'efficacité exergetique η_{II} du compresseur est alors équivalente à son rendement exergetique ζ puisqu'elle se présente sous la forme :

$$\eta_{II} = \frac{\sum_{\text{sortantes}} \dot{E}x}{\sum_{\text{entrantes}} \dot{E}x} = \zeta \quad (1.93)$$

1.4.2. Lois de similitude

1.4.2.1. Invariants

Afin de comparer deux compresseurs de dimensions différentes ou encore un même compresseur fonctionnant à des températures et pressions ambiantes différentes, on utilise des grandeurs sans dimension appelées invariants [112].

L'**invariant de vitesse** est caractérisé par le rapport :

$$\frac{\Omega R}{\sqrt{T_e}} = Cte$$

où Ω est la vitesse de rotation en rad.s^{-1} et R le rayon de la roue en m.

L'**invariant de débit** suit la relation :

$$\frac{\dot{m}}{p_e R^2} \sqrt{T_e} = Cte$$

Enfin, l'**invariant de pression** correspond au taux de compression :

$$\frac{p_s}{p_e} = \tau$$

1.4.2.2. Variables réduites

À partir des invariants définis précédemment, nous pouvons déduire des variables réduites que nous utilisons pour un seul type compresseur. Autrement dit, le rayon

de la roue est fixé.

La **vitesse réduite** de rotation N_{red} (en tr.min^{-1}) sera alors :

$$N_{red} = N \left(\frac{T_{e,red}}{T_e} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.94)$$

où $T_{e,red}$ est la température de référence à laquelle on souhaite réduire la vitesse N mesurée à une température T_e .

Le **débit normal réduit** $\dot{V}_{red}$ ⁶ a pour expression :

$$\dot{V}_{red} = \dot{V} \left(\frac{T_e}{T_{e,red}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{p_{e,red}}{p_e} \quad (1.95)$$

où $p_{e,red}$ est la pression d'entrée (ambiante) de référence à laquelle on souhaite réduire le débit $\dot{V}$ mesuré à la température T_e et à la pression p_e .

La **pression réduite** p_{red} est équivalente à l'invariant de pression. Enfin, nous pouvons définir la **puissance réduite** du compresseur :

$$P_{red} = P \left(\frac{T_{e,red}}{T_e} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{p_{e,red}}{p_e} \quad (1.96)$$

Il est ensuite possible de tracer les caractéristiques du compresseur en coordonnées réduites. La figure 1.27 représente l'invariant de pression en fonction de l'invariant de débit (q_m est le débit massique) pour différentes isovitesse du compresseur (invariants de vitesse). Les courbes en pointillés relient les points qui ont le même rendement isentropique. Dans notre cas, le réseau correspond au système pile. La courbe du réseau (en double traits) représente donc l'évolution des pertes de charge au sein du système en fonction du débit.

L'intersection entre la courbe réseau et les isovitesse du compresseur nous fournit les points de fonctionnement du compresseur pour le réseau donné.

Notons enfin la présence d'une zone de pompage délimitée par la ligne en traits larges et pointillés. Au-delà de cette ligne, le fonctionnement du compresseur devient instable et des fluctuations de pression créent des chocs absorbés par la roue. Il convient donc de ne pas trop s'approcher de cette zone.

6. Dans les conditions normales de température (273,15 K) et de pression (101325 Pa).

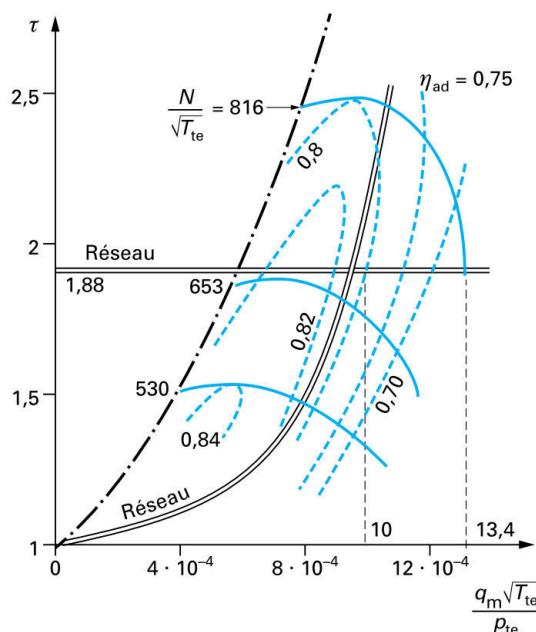


Figure 1.27.: courbes d'isorendements (pointillés) et d'isovitesse (traits pleins) d'un compresseur et courbe de réseau (double traits) en coordonnées réduites [112].

Une partie de la puissance brute produite par la pile à combustible est utilisée pour alimenter les auxiliaires du système (composants électroniques, électrovannes, capteurs et compresseur). Cette part de puissance nécessaire au fonctionnement du système est majoritairement consommée par le compresseur. Le démarrage du système débute par une phase de purge en air avant que l'hydrogène n'alimente les cellules. Pour assurer cette étape et maintenir le système en veille, une batterie joue le rôle de générateur provisoire. La section suivante présente le fonctionnement d'une batterie au plomb et les moyens permettant de déterminer son état de charge.

1.5. Batterie

Le module batterie du Mobixane est composé de 5 batteries au plomb de 12V connectées en série. Il a pour rôle de fournir la puissance nécessaire au système lorsque les stacks ne sont pas alimentés en réactifs (150 W environ) ainsi que de combler les pics de puissance au cours du fonctionnement. Les batteries plomb-acide sont robustes et souvent utilisées pour des applications demandant de forts appels de courant et où le poids n'est pas un critère pénalisant. Ce type d'accumulateur est donc une source ponctuelle d'énergie adaptée au système pour les régimes transitoires. Cependant, en dehors de ces cas particuliers, le potentiel énergétique du module n'est pas exploité. Nous pouvons alors envisager de solliciter la batterie pour le démarrage à froid du

système, notamment pour le préchauffage de certaines parties des modules sensibles au gel (humidificateur, embase, électrovannes...).

1.5.1. Définitions

Capacité : quantité de courant que peut débiter une batterie au cours d'une décharge complète après une charge complète, en A.h. On note C_x la capacité d'un accumulateur pour x heures de fonctionnement.

exemple : un accumulateur ayant une capacité $C_{10} = 5$ A.h peut débiter un courant de 0,5 A durant 10 h. Pour une capacité $C_5 = 4,5$ A.h, il peut débiter 0,9 A durant 5 h

Capacité nominale : donnée du constructeur représentant la capacité de la batterie en début de vie pour une température et un régime de décharge fixés selon le domaine d'application, en A.h. Dans notre cas C_n correspond à une autonomie de 1200 min et varie avec la température.

État de charge : compris entre 0 et 1, l'état de charge indique l'autonomie d'une batterie pour un courant et une température donnés. Un état de charge $EdC = 0,8$ correspond à une batterie pouvant restituer 80% de sa capacité nominale.

Tension d'arrêt : tension limite de décharge, fonction du courant de décharge.

Tension de charge : tension limite de charge, fonction du mode de charge et de la température.

1.5.2. Fonctionnement

Une batterie au plomb est composée de cellules ou éléments dont le fonctionnement est décrit sur la figure 1.28.

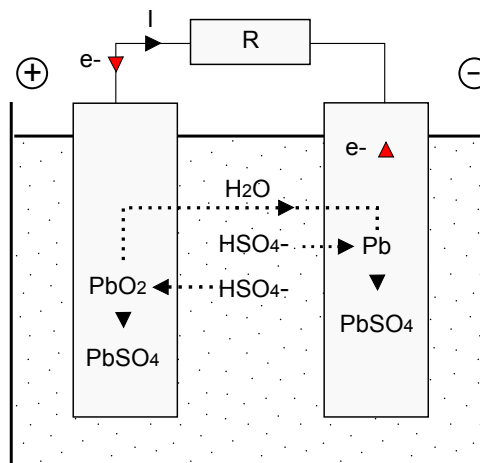


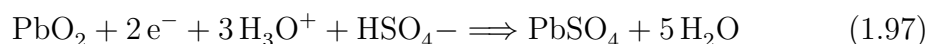
Figure 1.28.: Principe de fonctionnement d'un élément de batterie au plomb pendant la décharge.

Chaque élément regroupe :

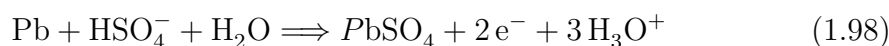
- une électrode positive : siège d'une réduction pendant la décharge. Elle est composée d'une couche poreuse de dioxyde de plomb (PbO_2) déposée sur un support en alliage de plomb,
- une électrode négative : siège d'une oxydation pendant la décharge. Elle est composée d'une couche poreuse de plomb déposée sur un support en alliage de plomb,
- un électrolyte : solution aqueuse d'acide sulfurique (sous forme liquide ou de gel). L'électrolyte est composé principalement d'ions H_3O^+ et HSO_4^- .

Les deux demi-réactions s'écrivent :

- à l'électrode positive (cathode en décharge) :



- à l'électrode négative (anode en décharge) :



D'où la réaction globale :



1.5.3. Force électromotrice

À l'électrode positive, l'équation (1.97) fait intervenir le couple oxydoréducteur ($\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$). À l'électrode négative, l'équation (1.98) fait intervenir le couple oxydoréducteur (PbSO_4/Pb). La force électromotrice (fem) standard E^0 d'une cellule se détermine à partir des potentiels standards des deux couples :

$$E^0 = E^0(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4) - E^0(\text{PbSO}_4/\text{Pb})$$

Soit : $E^0(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4) = 1,69\text{ V}$; $E^0(\text{PbSO}_4/\text{Pb}) = -0,36\text{ V}$; $E^0 = 2,05\text{ V}$

En appliquant la loi de Nernst à la réaction globale (1.99) on exprime la force électromotrice E :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{A_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{A_{\text{H}_2\text{O}}} \right] \quad (1.100)$$

La fem d'une batterie dépend donc de la concentration en acide de l'électrolyte. Cette concentration évolue globalement avec l'état de charge et localement au sein des électrodes par phénomène de diffusion.

1.5.4. Diffusion

Contrairement à la plupart des accumulateurs, l'électrolyte participe au mécanisme réactionnel en produisant le sulfate de plomb à partir des ions sulfate. Cette particularité a un effet direct sur l'utilisation de la matière active comme le montrent les figures 1.29 et 1.30.

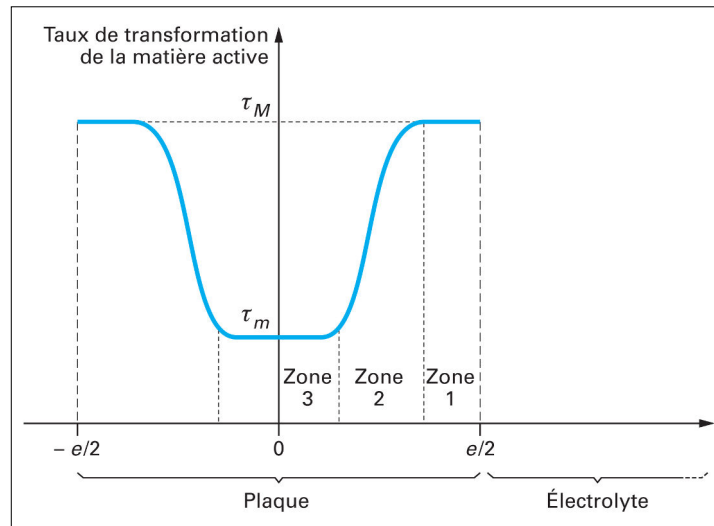


Figure 1.29.: courbe en “U” - variation du taux d’utilisation de la matière active au sein de la plaque après décharge [114].

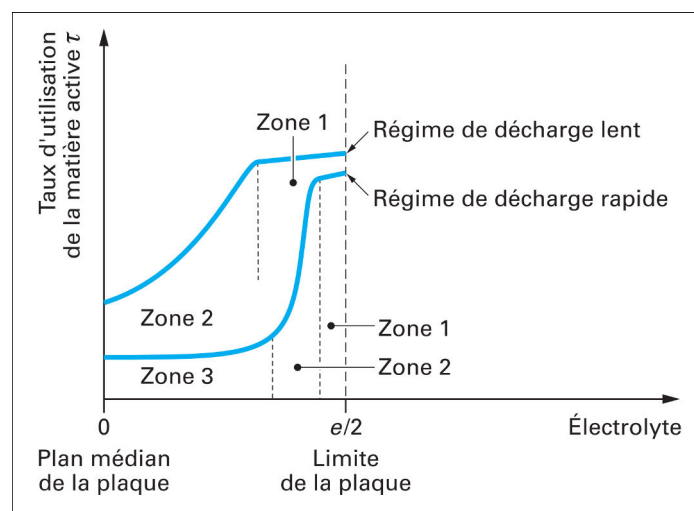


Figure 1.30.: influence du régime de décharge (avec e l'épaisseur de la plaque) [114].

Lors de la décharge, une molécule de dioxyde de plomb se transformant en une molécule de sulfate de plomb, on définit le taux de transformation local τ_M comme

le rapport, pour un élément de volume infinitésimal entourant le point M , entre le nombre de molécules de sulfate de plomb, et le nombre initial de molécules de dioxyde de plomb. Une sommation sur le volume de la plaque renseigne sur la proportion globale de dioxyde de plomb transformé et donc, sur les performances de l'accumulateur [114]. La figure 1.30 représente le fonctionnement du matériau actif positif (dioxyde de plomb) selon un axe normal au plan de l'électrode, e représentant l'épaisseur de celle-ci.

On distingue trois zones :

- zone 1 : τ_M est maximal à l'interface électrolyte-plaque, suivant une épaisseur déterminée par la porosité de la plaque,
- zone 2 : τ_M dépend de l'acide initialement présent dans les pores et de celui apporté par diffusion,
- zone 3 : τ_M est minimal : le phénomène de diffusion n'atteignant pas cette zone, l'acide consommé n'est pas renouvelé.

Selon le courant de décharge, la profondeur de pénétration de l'acide est limitée soit par le courant soit par la diffusion [115]. En régime de décharge lent (faible densité de courant), on observe que la zone 2 recouvre la zone 3 : le processus de décharge est limité par le courant (Figure 1.30). En revanche, pour une décharge rapide (densité de courant élevée), la cinétique de réaction en zone 3 est limitée par la vitesse de diffusion des ions H_3O^+ et HSO_4^- : la zone 3 ne participe plus au processus de décharge. Par conséquent, à la fin d'une décharge rapide, la matière active n'est pas consommée en totalité : la batterie n'est pas déchargée à 100% de sa capacité.

Après un temps de repos nécessaire à la réhydratation des sites actifs, la batterie pourrait être déchargée à un courant plus faible. Cependant, la capacité totale d'une batterie déchargée à fort courant puis à faible courant est inférieure à la capacité de cette même batterie déchargée dès le départ à faible courant [116]. Cette perte de capacité s'explique par les modifications chimiques et structurelles observées à l'interface matière active-support à la suite d'une décharge rapide ; conduisant ainsi à une augmentation de la résistance à l'interface. Plus la décharge est avancée, plus le sulfate de plomb recouvre les pores des électrodes et plus la porosité diminue. La diffusion d'acide à travers les pores est alors ralentie et le temps de relaxation pour atteindre le potentiel à vide augmente.

1.5.5. Capacité

Comme nous l'avons vu, la capacité d'une batterie est fonction du courant auquel elle est déchargée. La loi semi-empirique de Peukert traduit cette relation suivant l'équation (1.101) :

$$I^{pc}t = Cte \quad (1.101)$$

où t est le temps maximum de décharge et pc le coefficient de Peukert, unique pour chaque modèle de batterie.

En remarquant que t dépend à la fois de la tension d'arrêt $U_{arrêt}$ et de la température T , pc devient lui-même fonction de ces deux paramètres. Dans notre cas, la modélisation du coefficient pc n'est pas nécessaire puisque nous déterminons le temps de décharge directement à partir des données du constructeur (Annexe A).

1.5.6. Charge

Les valeurs énoncées dans ce paragraphe correspondent à une batterie Yuasa 12 V 5 A.h. Il existe deux modes pour recharger un accumulateur au plomb : cycle et floating. Le mode cycle consiste à appliquer à la batterie un courant de charge pour une tension de charge de 14,7 V. Bien que lent et source de dégagement gazeux, ce mode permet de recharger une batterie à 100% de sa capacité. La recharge en floating, plus rapide, s'effectue sans limitation de courant mais avec une tension de charge inférieure à celle utilisée en mode cycle. Cette tension de floating ou d'entretien est de 13,6 V à 20 °C. Le constructeur préconise de - 3 mV/°C/élt pour les températures supérieures à 25 °C et 3 mV/°C/élt pour les températures inférieures à 15 °C. Au-dessus de 45 °C, il est recommandé de stopper la charge. Un des avantages de la recharge en floating est que la tension d'entretien peut être maintenue sans limite dans le temps. En fin de charge, la capacité atteint 95% de sa valeur maximale. Le principe du floating, mode utilisé pour la batterie du Mobixane, est présenté sur la figure 1.31.

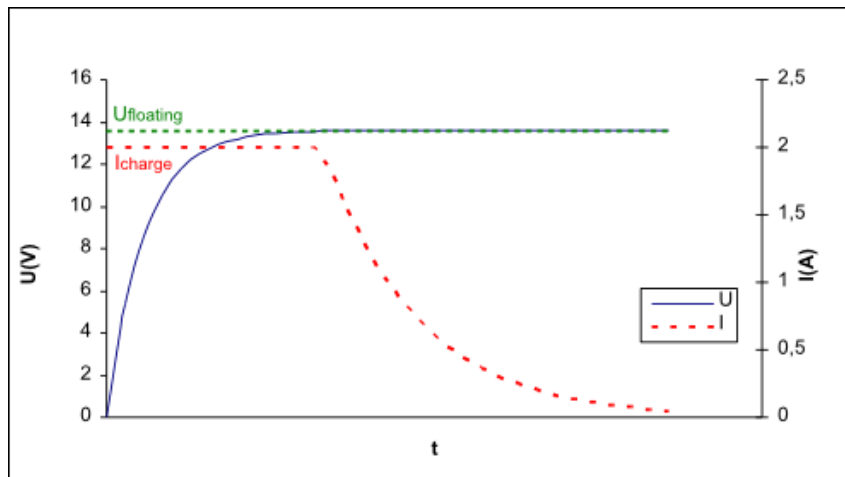
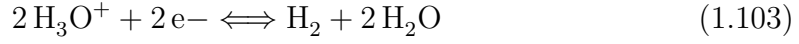
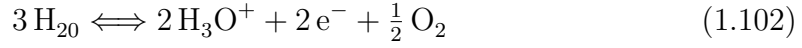


Figure 1.31.: charge d'une batterie en mode floating.

Une fois la tension $U_{floating}$ atteinte, la charge initialement contrôlée en courant devient contrôlée en tension et le courant de charge décroît jusqu'à devenir nul.

1.5.7. Électrolyse de l'eau et recombinaison

Entre les potentiels standards $E^0(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4)$ et $E^0(\text{PbSO}_4/\text{Pb})$ respectivement liés à l'électrode positive et négative, se trouvent les potentiels standards associés à la réaction de décomposition de l'eau.



En l'absence de courant extérieur, les réactions (1.97) et (1.102) à l'électrode positive et (1.98) et (1.103) à l'électrode négative, peuvent simultanément avoir lieu : il y a dégagement d'oxygène à l'électrode positive et d'hydrogène à l'électrode négative. Ce phénomène est appelé autodécharge. L'autodécharge des batteries au plomb augmente avec la température. Pour le modèle étudié, elle est de 3% par mois pour un stockage à 20 °C. Le même phénomène est observé lors de la charge de l'accumulateur. En effet, la tension de floating appliquée à l'accumulateur est légèrement supérieure à sa tension à vide lorsqu'il est complètement rechargé. La surcharge de l'accumulateur entraîne alors l'électrolyse de l'eau [117]. Les batteries à recombinaison de gaz régulée par soupapes, comme celle que nous étudions, permettent d'équilibrer perte d'eau et production de gaz grâce à la réduction de l'oxygène lorsqu'il atteint l'électrode négative, empêchant ainsi l'émission d'hydrogène gazeux [114].

1.5.8. État de charge

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer l'état de charge d'une batterie. Parmi celles-ci nous en retiendrons deux, complémentaires et adaptées à notre système.

Compteur coulométrique : étant donné que la capacité d'une batterie est directement liée au produit du courant débité, ou fourni, par la durée d'utilisation, l'état de charge peut être calculé de la manière suivante [118] :

$$EdC(t) = EdC(0) - \int_0^t \beta \frac{I(t)}{C_n} dt \quad (1.104)$$

Où $EdC(0)$ représente l'état de charge initial, C_n la capacité nominale de l'accumulateur adaptée à la température et β un coefficient tel que $\beta = 1$ pour une décharge et $\beta < 1$ pour une charge, prenant en compte la perte d'efficacité due à la gazéification de l'électrolyte au cours d'une charge. Le courant est défini positif si l'accumulateur est en décharge et négatif s'il est en charge. Notons que la capacité C_n décroît lorsque la température diminue. Pour prendre en compte ce phénomène, Barsali et Ceraolo [119] proposent un modèle empirique permettant d'exprimer C_n en fonction du courant et de la température de l'électrolyte.

Le compteur coulométrique est une méthode simple à mettre en œuvre et donne l'état de charge d'une batterie pendant son fonctionnement. Cependant, sa validité repose sur la précision de la mesure de courant et sur la prise en compte des pertes par gazéification. Aussi, en procédant régulièrement à une recalibration de l'état de charge, on évite l'accumulation des erreurs de mesure et de calcul. Ce point de recalibration peut être obtenu après chaque arrêt du Mobixane ou chaque recharge de la batterie.

Potentiel à vide : Comme le montre la figure 1.32, nous pouvons considérer que l'état de charge d'une batterie varie linéairement avec le potentiel à vide [120].

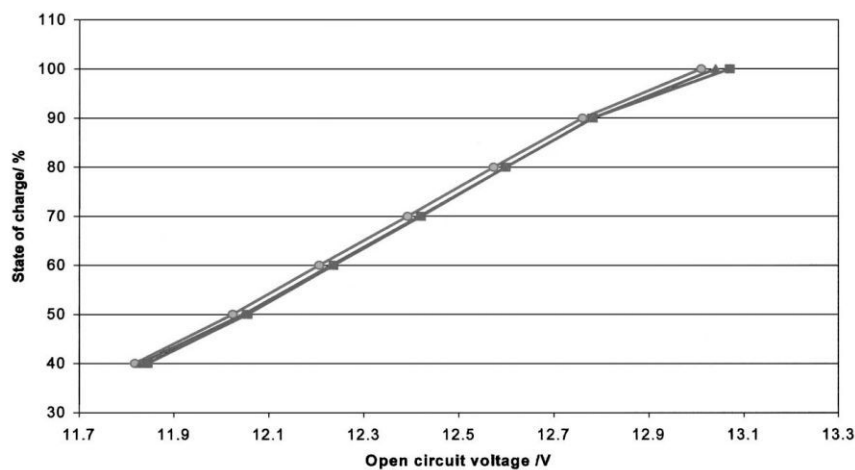


Figure 1.32.: état de charge en fonction du potentiel à vide pour différentes batteries au plomb [120].

Même si sa mesure est un moyen fiable de calculer l'état de charge, celle-ci n'est possible qu'après un temps de relaxation qui est de plusieurs heures pour les batteries au plomb. Ce temps de repos nécessaire est à mettre en relation avec la diffusion de l'acide détaillée à la section 1.5.4. Par conséquent, un compteur coulométrique, associé à une mesure régulière du potentiel à vide pour recalibrer l'état de charge, constituerait une solution simple et efficace pour déterminer l'état de charge d'une batterie au cours du temps.

1.5.9. Efficacités de charge et de décharge

Si l'on considère que les énergies entrant et sortant d'un accumulateur au plomb sont de nature électrique, alors l'efficacité énergétique est équivalente à l'efficacité exergetique (1 W de puissance électrique égal 1 W de puissance exergetique).

Nous pouvons distinguer deux critères : l'efficacité de charge η_{ch} définie par l'expres-

sion (1.105), et l'efficacité de décharge η_{dech} définie par la relation (1.106).

$$\eta_{ch} = \frac{\text{énergie stockée}}{\text{énergie injectée}} \quad (1.105)$$

$$\eta_{dech} = \frac{\text{énergie utilisée}}{\text{énergie stockée}} \quad (1.106)$$

Ces critères dépendent du courant et de la température ambiante, mais également de l'autodécharge et du vieillissement de la batterie.

Les performances relatives au fonctionnement de l'ensemble des modules s'évaluent, d'un point de vue global, en comparant la puissance utile P_u que peut récupérer le client à la puissance consommée par le système. Ainsi, les performances de la pile, de l'humidificateur, du compresseur, de la batterie et des composants électroniques sont implicitement incluses dans la valeur de P_u . Nous proposons dans la partie suivante plusieurs critères traduisant les performances globales du système.

1.6. Critères de performances du système pile

Les performances du système pile dépendent des performances individuelles de chaque module. Bien que les critères de performances établis précédemment pour ces modules n'apparaissent pas dans les critères que nous allons présenter, ils sont implicitement pris en compte au travers de la puissance exergétique (électrique) que le système délivre au client.

Nous avons représenté sur le schéma de la figure 1.33 le système pile et les connexions thermodynamiques et électriques entre les différents modules. La puissance utile P_u fournie au client correspond à la puissance sortant de la pile à laquelle est retranchée la puissance consommée par les auxiliaires :

$$P_u = U_c I_c \quad (1.107)$$

où U_c et I_c sont la tension et le courant récupérés par le client.

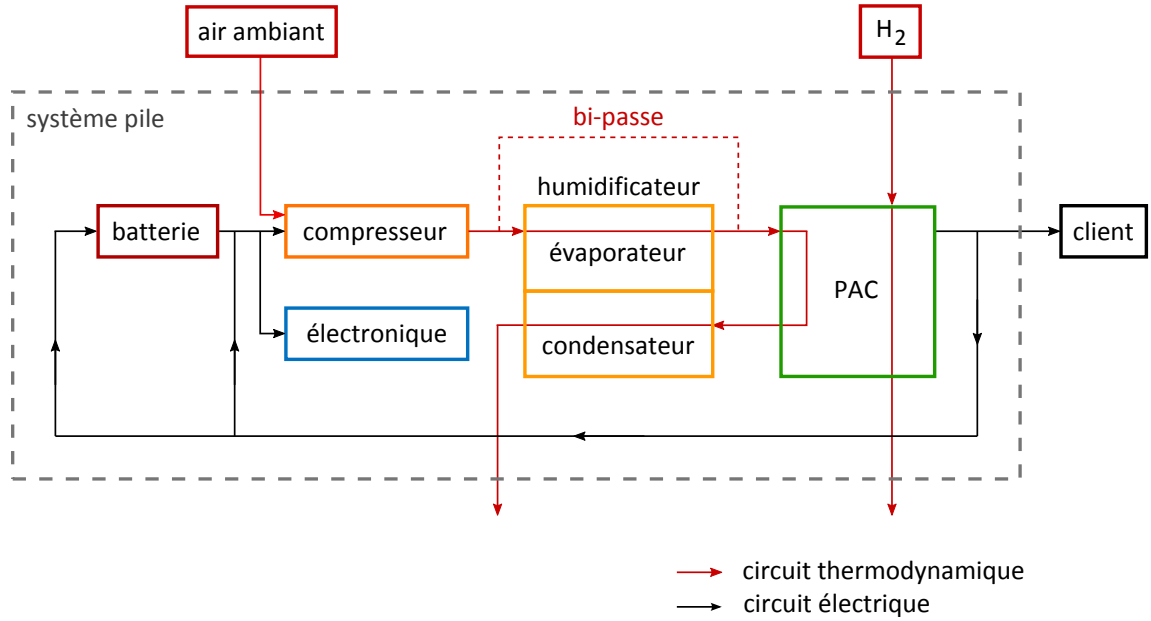


Figure 1.33.: schéma du système pile et représentation des circuits thermodynamique et électrique.

1.6.1. Efficacité exergetique

L'efficacité exergetique η_{II} appliquée au système complet correspond au rapport entre l'exergie utile récupérée par le client (énergie électrique) et l'exergie consommée que la pile peut valoriser. Sous la forme d'un rapport de puissance, l'efficacité exergetique s'écrit :

$$\eta_{II} = \frac{U_c I_c}{-\dot{\xi} \Delta_r ex_n} \quad (1.108)$$

1.6.2. Rendement exergetique

Contrairement au rendement de l'équation (1.44) défini pour la pile, l'exergie contenue dans la partie du flux d'air qui ne réagit pas avec l'hydrogène n'intervient pas dans la somme des exergies entrant dans le système. En effet, l'exergie de réaction $\Delta_r Ex$ est à l'origine de l'énergie électrique délivrée par la pile, elle-même utilisée pour alimenter le compresseur. Il est donc normal de ne pas intégrer la consommation du compresseur liée à la surstoechiométrie et à la compression de gaz neutre (azote). En revanche, nous devons prendre en compte l'exergie contenue dans la fraction d'hydrogène qui n'intervient pas dans $\Delta_r Ex$, soit pour des raisons de cinétiques de diffusion et de réaction, soit parce que l'hydrogène est purgé. La somme des flux exergetiques entrant dans le système prend alors la forme suivante :

$$\sum \dot{Ex}_e = -\dot{\xi} \Delta_r ex_n + \dot{n}_{H_2, excès} ex_{n, H_2, e} \quad (1.109)$$

La somme des exergies sortant du système est quant à elle différente selon que l'humidificateur est bi-passé ou passant.

1.6.2.1. Humidificateur bipassé

Il est possible que le bipasse de l'humidificateur, représenté en pointillés rouges sur la figure 1.33, soit utile dans certains cas, notamment pour le démarrage à froid du système. De manière similaire au rendement exergetique défini pour la pile (Équation (1.37)), nous pouvons exprimer le rendement exergetique du système par la relation :

$$\zeta = \frac{U_c I_c + \Theta \dot{Q}}{-\dot{\xi} \Delta_r ex_n + \dot{n}_{H_2, excès} ex_{n, H_2, e}} \quad (1.110)$$

où $\dot{Q}$ est le flux de chaleur dégagé par la pile. En le remplaçant par son expression (Équation (1.38)) dans la relation (1.110), le rendement exergetique devient :

$$\zeta = \frac{U_c I_c + \Theta (E^0 - U) I}{-\dot{\xi} \Delta_r ex_n + \dot{n}_{H_2, excès} ex_{n, H_2, e}} \quad (1.111)$$

avec U et I les tension et intensité délivrées par la pile, différentes de U_c et I_c reçues par le client.

1.6.2.2. Humidificateur passant

Dans le cas le plus général, l'humidificateur est passant : le flux d'air passant dans l'évaporateur reçoit une partie de l'exergie contenue dans le gaz traversant le condenseur. Une partie de l'exergie sortant de la pile est donc réinjectée dans le système via le condenseur. Par conséquent, nous devons retrancher la variation d'exergie entre l'entrée et la sortie du condenseur à la somme des exergies sortant du système. Le rendement exergetique suit alors la relation :

$$\zeta = \frac{U_c I_c + \Theta (E^0 - U) I - (\dot{E}x_{ec} - \dot{E}x_{sc})}{-\dot{\xi} \Delta_r ex_n + \dot{n}_{H_2, excès} ex_{n, H_2, e}} \quad (1.112)$$

1.6.3. Conclusion sur les critères de performances du système

L'efficacité et le rendement du système, implicitement composés des efficacités et rendements de chaque module, nous permettent d'évaluer les performances du système d'un point de vue quantitatif et qualitatif au travers de l'approche exergetique. Avec la prise en compte de la quantité d'hydrogène consommée et de la puissance absorbée par les auxiliaires, nous pourrions également envisager d'utiliser de tels critères pour faire ressortir l'aspect économique des performances du système. Plus

directement, si seules les performances économiques nous intéressent, le coût énergétique CE du système en $\text{€}.\text{J}^{-1}$ peut être déterminé grâce à l'expression :

$$CE = \frac{\epsilon_{H_2} \dot{n}_{H_2}}{U_c I_c} \quad (1.113)$$

où ϵ_{H_2} est le coût molaire de l'hydrogène en $\text{€}.\text{mol}^{-1}$.

1.7. Conclusion

La pile à combustible est un générateur électrochimique impliquant l'oxydation de l'hydrogène. Son principe fut découvert au 19^{ème} siècle et les premiers systèmes apparurent au milieu du 20^{ème} siècle. Cependant, ce n'est qu'au début des années 1990 que le développement de piles destinées à un plus large public fut réellement initié. Un système pile à combustible est composé de plusieurs auxiliaires dont les performances conditionnent le rendement global du système. Le choix des auxiliaires est donc une étape clé dans la phase de conception d'un système et doit se faire en fonction des caractéristiques de la pile à combustible.

Les aspects théoriques et technologiques que nous avons présentés pour chaque auxiliaire vont nous servir de support pour les études expérimentales détaillées dans le chapitre suivant. En effet, l'instrumentation des bancs d'essais va dépendre des informations nécessaires à la caractérisation des sous-systèmes. Par exemple, dans le cas de l'humidificateur, toutes les grandeurs physiques nécessaires au calcul des critères de performances que nous avons sélectionnés devront être mesurées. La température de refoulement du compresseur devra être mesurée en fonction du débit et de la pression. Pour la batterie, en plus du courant et de la tension de charge/décharge nous devons prévoir une phase de mesure du potentiel à vide. Enfin, concernant la pile à combustible, les recommandations que nous avons fait ressortir de l'état de l'art vont nous permettre de restreindre les configurations de démarrage en privilégiant les procédures les plus efficaces.

2. Caractérisation des auxiliaires

Dans ce chapitre nous étudions le comportement à température ambiante négative des différents modules présentés au chapitre 1. Le déroulement de l'étude suit l'ordre d'apparition des sous-systèmes dans la chaîne de fonctionnement : batterie, compresseur et humidificateur. Pour chaque module, nous avons conçu un banc d'essais permettant de mesurer les grandeurs nécessaires au calcul des critères de performances définis au chapitre 1.

L'étude de la pile, menée sur un banc d'essais éclaté réunissant tous les modules, fera l'objet du troisième chapitre.

Un des objectifs de ce chapitre est de proposer une solution fiable pour démarrer le système à température ambiante négative. D'autre part, grâce aux connaissances acquises sur chaque module, nous serons en mesure de réaliser un modèle semi-empirique du système permettant notamment de simuler les phases de démarrage.

Afin de réduire le nombre d'essais, nous nous sommes appuyés à plusieurs reprises sur la méthode des plans d'expériences que nous décrivons dans la partie suivante.

2.1. Plans d'expériences

La méthode des plans d'expériences remonte au début du 20^{ème} siècle avec les travaux de Fisher et s'est répandue dans le secteur de l'industrie dans les années 1960, notamment grâce aux travaux de Taguchi [121] au Japon qui ont permis d'améliorer la qualité des produits. Cette démarche expérimentale implique une connaissance préalable du phénomène étudié. Il est donc nécessaire dans un premier temps de rechercher les facteurs susceptibles d'influer sur ce phénomène (Section 2.4.5.1). Cette première étape de la méthode des plans d'expériences est appelée **recherche des facteurs influents**. Une fois les facteurs influents identifiés et leur influence quantifiée, nous pouvons chercher la forme de cette influence : linéaire ou non. Cette deuxième étape est appelée **modélisation**. Dans certains cas, la connaissance des conditions expérimentales donnant le meilleur résultat est nécessaire. Cette troisième étape dite d'**optimisation** nécessite une bonne connaissance du phénomène. Dans notre cas, nous nous consacrons uniquement aux deux premières étapes. Cependant, même si une optimisation nécessite de mener de nouveaux essais, nous pourrions alors donner les directions permettant d'atteindre l'optimum.

2.1.1. Notions sur les plans d'expériences

2.1.1.1. Définitions

Facteur : variable, ou état, qui agit sur le système étudié. Un facteur peut être de type continu (température, mesure d'une longueur) ou discret (type d'outil, vanne ouverte ou fermée).

Réponse : pour un système, c'est la grandeur que l'on mesure pour connaître l'effet des facteurs sur le système. La réponse peut être de type quantitatif (poids d'une pièce, rendement) ou qualitatif (présence de gel, changement de couleur).

Facteur influent : facteur qui, lorsqu'il est modifié, modifie la réponse du système.

Niveaux d'un facteur : valeurs que prend ce facteur au cours des essais. Par exemple, si l'on fait varier une température de -20°C à 0°C par pas de 10°C , le facteur température prendra trois niveaux lors des essais : -20°C , -10°C et 0°C .

2.1.1.2. Incertitude minimale

Intuitivement, la méthode expérimentale la plus simple consiste à étudier séparément chaque facteur en fixant les autres. Cependant, cette méthode est peu performante au regard de la variance de l'effet du facteur que l'on souhaite quantifier. Une variance minimale induit une incertitude minimale et pour N expériences, la variance des effets des facteurs ne peut être inférieure à $Var(y)/N$, y étant la réponse du système étudié. L'analyste français Jacques Hadamard a démontré que pour atteindre en N expériences la variance minimale dite de Cauchy-Schwarz, la matrice X associée au plan doit vérifier la relation :

$$X'X = NI$$

où X' est la matrice transposée de X et I la matrice identité. En pratique, la matrice X est obtenue en faisant varier les niveaux de tous les facteurs à chaque expérience. La meilleure précision sur les effets sera obtenue si toutes les expériences concourent à l'estimation de chaque effet. Dans ce cas, on dit que le plan d'expérience est optimal [122].

2.1.2. Plans factoriels complets

2.1.2.1. Plans complets 2^k

L'étude d'un plan complet consiste à étudier toutes les combinaisons possibles des facteurs pris en considération dans l'expérience. Ainsi, 2^k signifie que cette expérimentation concerne un système comportant k facteurs à deux niveaux. Par exemple,

le nombre d'expériences correspondant à l'ensemble des combinaisons pour l'étude de trois facteurs à deux niveaux est : $2 \times 2 \times 2 = 2^3 = 8$ expériences.

Pour illustrer l'étude des plans complets, prenons l'exemple [121] d'une réaction dont on souhaite améliorer le rendement (réponse y) en faisant varier la température (facteur A) et la concentration en solvants (facteur B). On veut mesurer l'influence de ces deux facteurs. Nous définissons le domaine de validité des facteurs comme étant les limites raisonnables de variation des facteurs :

facteurs	min	max
A - température	35 °C	95 °C
B - concentration	10 g.l ⁻¹	30 g.l ⁻¹

Le domaine de validité de chaque facteur permet de définir le **domaine expérimental** représenté figure 2.1.

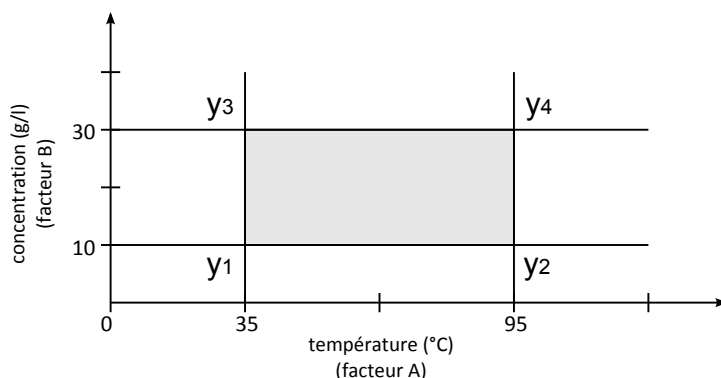


Figure 2.1.: domaine expérimental.

2.1.2.2. Matrice d'expériences

L'écriture matricielle d'un plan d'expériences facilite le calcul des effets des facteurs étudiés. C'est ce que nous démontrons ici en reprenant l'exemple du paragraphe 2.1.2.1.

Dans cet exemple ainsi que dans le cas de l'humidificateur, nous utiliserons la notation de Yates où l'on symbolise :

- par **-1 le niveau bas** de chaque facteur
- par **+1 le niveau haut** de chaque facteur

La matrice des essais s'écrit alors :

	température (<i>A</i>)	concentration (<i>B</i>)	rendement (<i>y</i>)
essai 1	-1	-1	70%
essai 2	+1	-1	85%
essai 3	-1	+1	75%
essai 4	+1	+1	90%
niveau -1	35 °C	10 g.l ⁻¹	
niveau +1	95 °C	30 g.l ⁻¹	

Tableau 2.1.: matrice des essais du plan 2².

Résultats de l'étude

Après avoir réalisé les quatre essais programmés dans la matrice des essais (Tableau 2.1), on peut représenter le rendement obtenu pour chaque configuration selon le graphique de la figure 2.2. La surface délimitée par les quatre essais est appelée **surface de réponse**.

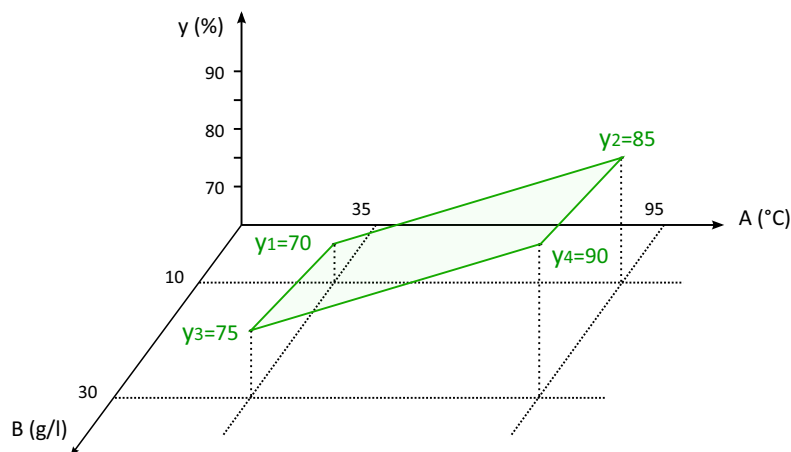


Figure 2.2.: résultats des expériences.

La figure 2.2 nous montre qu'au niveau -1 de la température, nous disposons de 2 résultats de rendement obtenus pour des concentrations de 10 et 30g/l. La moyenne de ces résultats est le rendement moyen, soit :

$$\frac{1}{2}(70 + 75) = 72,5\%$$

Au niveau +1 de la température nous avons un rendement moyen de :

$$\frac{1}{2}(85 + 90) = 87,5\%$$

On constate que lorsque la température passe de 35 à 95 °C, le rendement augmente de 15% soit la différence des deux rendements moyens : cette différence représente **l'effet global** de la température. De même, lorsque la concentration passe de 10 à 30 g.l⁻¹, le rendement augmente de 5%. Nous dirons que l'effet global de la température est de +15% et celui de la concentration de +5%. Nous pouvons ensuite définir **l'effet moyen** de chaque facteur qui est égal à la moitié de l'effet global. Dans notre cas, l'effet moyen de la température est de +7,5%.

Calcul des résultats à partir de la matrice d'expériences

L'intérêt de la notation de Yates est qu'elle permet de retrouver directement les formules des effets moyens à partir de la matrice des expériences. En effet, nous avons vu précédemment que l'effet moyen E_T de la température était égal à la moitié de la différence des rendements moyens, soit :

$$E_T = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2}(y_2 + y_4) - \frac{1}{2}(y_1 + y_3) \right)$$

$$E_T = \frac{1}{4}(-y_1 + y_2 - y_3 + y_4)$$

On remarque que les signes affectant les y_i dans la formule de l'effet moyen sont les mêmes que ceux de la colonne "température" du tableau 2.1.

En utilisant la notation de Yates, les effets moyens des facteurs se calculent en sommant les réponses de tous les essais, affectées du signe du facteur dans chaque essai correspondant, le tout divisé par le nombre d'essais [121].

2.1.2.3. Notion d'interaction

Les interactions sont souvent les phénomènes les plus difficiles à interpréter. Pour illustrer cette notion, nous nous appuyons sur la figure 2.3.

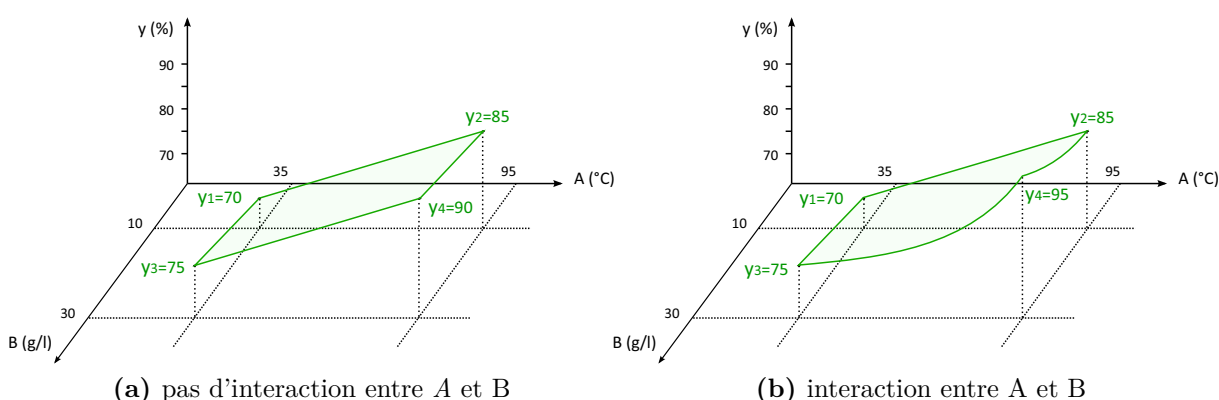


Figure 2.3.: notion d'interaction.

La figure 2.3a reprend l'exemple initial où il n'y a pas d'interaction entre la température (facteur A) et la concentration (facteur B) : l'effet global du facteur A sur la réponse lorsqu'il passe du niveau -1 au niveau 1 est de +15%, et ceci indépendamment de l'état du facteur B . La figure 2.3b montre un phénomène avec interaction. Dans ce cas, l'effet du facteur A sur la réponse dépend de l'état du facteur B : pour $B = 10 \text{ g.l}^{-1}$, l'effet global de A sur la réponse est de +15% ; tandis que pour $B = 30 \text{ g.l}^{-1}$, l'effet global de A sur la réponse est de +20%. On dit qu'il y a **interaction** entre les facteurs A et B . Cette interaction se traduit par une distorsion de la surface de réponse, d'autant plus importante que l'interaction est grande.

Si l'on adapte la matrice des essais du tableau 2.1 au cas de la figure 2.3b (interaction entre A et B) et que l'on y ajoute une colonne supplémentaire correspondant à l'interaction, nous obtenons la **matrice des effets** (Tableau 2.2).

	température (A)	concentration (B)	interaction ($A.B$)	moyenne (I)	rendement (y)
essai 1	-1	-1	+1	+1	70%
essai 2	+1	-1	-1	+1	85%
essai 3	-1	+1	-1	+1	75%
essai 4	+1	+1	+1	+1	95%
niveau -1	35 °C	10 g.l ⁻¹			
niveau +1	95 °C	30 g.l ⁻¹			

Tableau 2.2.: matrice des effets.

Comme nous avons conservé la notation de Yates, l'effet moyen de chaque facteur est facile à déterminer : nous multiplions ligne à ligne la colonne du facteur avec celle de la réponse (rendement) et nous faisons la moyenne algébrique de la colonne résultante.

Cette méthode s'applique également :

- au calcul de **la réponse moyenne**, à condition d'ajouter au tableau une colonne destinée à la réponse et remplie de +1,
- au calcul de **l'interaction moyenne** : $E_{AB} = \frac{1}{4}(70 - 85 - 75 + 95) = +1,25\%$; ce qui peut se traduire comme la demi-différence entre l'effet moyen de A à 30 g.l⁻¹ ($\frac{1}{2}(95 - 75)$) et l'effet moyen de A à 10 g.l⁻¹ ($\frac{1}{2}(85 - 70)$).

Nous remarquerons que la colonne "interaction" s'obtient en multipliant ligne à ligne les colonnes des deux facteurs "température" et "concentration".

Le calcul des interactions peut être généralisable aux facteurs ayant plus de deux niveaux selon la formule (2.1). Soit $\bar{y}$ la moyenne générale des réponses, l'interaction de A au niveau i et B au niveau j est donnée par :

$$E_{AiBj} = (\text{moyenne des } y \text{ lorsque } A \text{ est au niveau } i \text{ et } B \text{ au niveau } j) - E_{Ai} - E_{Bj} - \bar{y} \quad (2.1)$$

2.1.2.4. Optimalité des plans 2^k

Plans 2^2 : la matrice des effets du tableau 2.2 à laquelle on a supprimé la colonne de la réponse s'écrit :

$$X = \begin{bmatrix} -1 & -1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 \\ -1 & +1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 \end{bmatrix} \quad (2.2)$$

Cette matrice comporte quatre lignes (une par expérience) et quatre colonnes (une par estimation). Elle satisfait au critère d'Hadamard [122] :

$$X'X = 4I$$

Les quatre estimations : effets moyens de A et de B , l'interaction moyenne $A.B$ et la moyenne, sont obtenues avec la variance minimale de Cauchy-Schwartz , soit :

$$\frac{Var(y)}{4}$$

Après avoir détaillé les techniques de calcul des effets et des interactions, abordons les plans d'expériences fractionnaires. Par la suite, nous appellerons **action** un facteur ou une interaction entre facteurs, et les termes “effet” et “interaction” désignent implicitement les effets moyens et les interactions moyennes.

2.1.3. Les plans d'expériences fractionnaires

Dans un plan complet, le nombre des essais augmente de façon exponentielle avec le nombre de facteurs. Les plans fractionnaires permettent de réduire la charge expérimentale en choisissant les effets les plus intéressants.

2.1.3.1. Définition

Un plan fractionnaire est une “fraction” du plan factoriel complet. Il s'agit d'un sous-ensemble **orthogonal** de combinaisons du plan factoriel complet [123]. Un plan factoriel complet faisant intervenir k facteurs à deux niveaux est composé de 2^k essais et permet d'estimer les effets des facteurs, mais aussi toutes leurs interactions deux à deux, trois à trois, jusqu'à l'interaction $\underbrace{A.B.C.D...}_k$ entre les k facteurs.

Or dans le domaine de la physique et de la chimie, les interactions d'ordre deux (du type $A.B.C$) et au-delà sont bien souvent négligeables. Dans une étude à cinq

facteurs, le plan factoriel complet comprend trente-deux combinaisons. Pour pouvoir établir le modèle nous avons besoin de seize informations : l'effet des facteurs (5), les interactions du premier ordre (10) et la moyenne (1). Nous constatons qu'il y a deux fois plus d'expériences prévues par le plan complet que d'informations utiles à l'expression du modèle. Le principe des plans fractionnaires est donc d'utiliser la matrice des effets des plans complets prévus pour un nombre de facteur inférieur à k (2^{k-1} , 2^{k-2} , ...).

2.1.3.2. Orthogonalité

Un plan fractionnaire doit vérifier un certain nombre de propriétés dont la première est **l'orthogonalité** [121]. Mathématiquement, une matrice X est orthogonale si elle vérifie l'égalité :

$$X'X = I \quad (2.3)$$

où I est la matrice identité.

La condition d'orthogonalité est indispensable pour pouvoir calculer les effets d'un facteur indépendamment des autres facteurs à partir des résultats du plan. Elle doit naturellement être remplie dans le cas des plans factoriels complets.

Considérons un système à deux facteurs A et B , ayant chacun 2 niveaux. Pour pouvoir calculer l'effet du facteur A au niveau 1, il faut que le facteur B soit autant de fois au niveau 1 qu'au niveau 2, sinon l'effet de B biaiserait le calcul de l'effet de A . Cette propriété doit se vérifier lorsqu'on calcule l'effet de A au niveau 2, et réciproquement lorsqu'on calcule les effets de B .

Les matrices d'Hadamard étant orthogonales, tout plan fractionnaire qui s'exprime comme une matrice d'Hadamard vérifie la propriété d'orthogonalité. Les plans fractionnaires que nous utiliserons seront issus de matrices d'Hadamard, l'orthogonalité sera ainsi assurée.

2.1.3.3. Nombre d'essais minimum

Un modèle faisant intervenir p actions requiert un nombre d'essais minimum pour pouvoir calculer ses coefficients. Dans un premier temps, déterminons les degrés de liberté l de chaque action.

Le **nombre de degrés de liberté** d'un facteur est égal au nombre de niveaux de l'action moins un : $l = n - 1$.

Pour expliquer cette règle, reprenons le plan d'expériences représenté par le tableau 2.2. Dans ce plan, les facteurs A et B sont à deux niveaux. L'effet de A au niveau -1 est :

$$E_{A-1} = \frac{1}{2}(70 + 75) - \frac{1}{4}(70 + 85 + 75 + 95) = -8,75\%$$

et l'effet de A au niveau $+1$ est :

$$E_{A+1} = \frac{1}{2}(85 + 95) - 81,25 = +8,75\%$$

Nous remarquons que $E_{A-1} + E_{A+1} = 0$, nous pouvons donc déduire E_{A+1} à partir de E_{A-1} : le facteur A possède $l_A = 1$ degré de liberté. Cette règle est valable pour tout facteur F à n niveaux :

$$\sum_{i=1}^n E_{F_i} = 0 \quad (2.4)$$

Le **nombre de degrés de liberté d'une interaction** est le produit des degrés de liberté des facteurs qui la composent. Donc l'interaction $A.B$ entre deux facteurs A et B , ayant respectivement n_A et n_B niveaux, a $l_A \times l_B$ degrés de liberté, soit :

$$\begin{aligned} l_{AB} &= l_A \times l_B \\ \Leftrightarrow l_{AB} &= (n_A - 1) \times (n_B - 1) \end{aligned}$$

Une fois listés et décrits tous les facteurs et toutes les interactions, on peut connaître le nombre minimum d'essais nécessaire à leur analyse en calculant le nombre de degrés de liberté du modèle. Le **nombre de degrés de liberté du modèle** (L) est la somme des degrés de liberté des actions F_i qu'il comporte plus un, pour le terme constant (Équation 2.5).

$$L = \sum_{i=1}^p l_{F_i} + 1 \quad (2.5)$$

Le nombre minimal d'essais doit être supérieur ou égal au nombre de degrés de liberté (ddl) du modèle.

Exemple :

Un modèle comporte trois facteurs à deux niveaux et trois interactions d'ordre un. Son expression est la suivante :

$$\begin{array}{cccccccc} y = & I & + & A & + & B & + & C & + & A.B & + & B.C & + & C.D \\ \text{niveaux } n & & & 2 & & 2 & & 2 & & & & & & \\ \text{ddl } l & 1 & & 1 & & 1 & & 1 & & 1 & & 1 & & 1 \end{array}$$

La moyenne I est le terme constant du modèle et $l_I = 1$. Les coefficients sont sous-entendus pour ne pas alourdir l'écriture.

Ici le modèle possède 7 degrés de liberté, il faut donc réaliser au moins $N=7$ essais pour connaître les sept coefficients du modèle.

Si N est strictement égal au nombre d'essais, on dit que le plan est **saturé**.

Le plan factoriel minimal correspondant à ce modèle, et vérifiant la propriété d'orthogonalité, est décrit par la matrice du tableau 2.3.

essai	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>A.B</i>	<i>C</i>	<i>A.C</i>	<i>B.C</i>	<i>A.B.C</i>
1	-1	-1	1	-1	1	1	-1
2	1	-1	-1	-1	-1	1	1
3	-1	1	-1	-1	1	-1	1
4	1	1	1	-1	-1	-1	-1
5	-1	-1	1	1	-1	-1	1
6	1	-1	-1	1	1	-1	-1
7	-1	1	-1	1	-1	1	-1
8	1	1	1	1	1	1	1

Tableau 2.3.: matrice des essais du plan 2^3 .

2.1.3.4. Notion d'alias

Considérons le plan factoriel 2^3 représenté par le tableau 2.3. Si l'on veut extraire un plan fractionnaire orthogonal de ce plan complet, il faut couper la matrice des essais en deux parties. Pour cela, il suffit de ne conserver que les “-1” ou les “1” d’une colonne du plan complet. Cependant, il est important de bien choisir cette colonne car elle ne pourra plus être calculée. Il existe $2^3 - 1 = 7$ façons de couper le plan en deux parties, soit le nombre de colonnes.

Comme nous l’avons noté précédemment, les interactions d’ordre deux ou plus sont souvent négligeables dans la pratique ; nous pouvons donc couper le plan complet en ne prenant que les 1 de la colonne “*A.B.C*”. Il en résulte le plan fractionnaire suivant :

essai	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>A.B</i>	<i>C</i>	<i>A.C</i>	<i>B.C</i>	<i>A.B.C</i>
2	1	-1	-1	-1	-1	1	1
3	-1	1	-1	-1	1	-1	1
5	-1	-1	1	1	-1	-1	1
8	1	1	1	1	1	1	1

Tableau 2.4.: plan fractionnaire 2^{3-1} comprenant les essais 2, 3, 5 et 8 du tableau 2.3.

Examinons maintenant, deux à deux, les colonnes (*A*; *B.C*), (*B*; *A.C*) ainsi que (*C*; *A.B*) du tableau 2.4. Nous constatons que ces couples sont formés de colonnes identiques, ce qui n’était pas le cas pour le plan complet, si l’on se réfère au tableau 2.3. Nous dirons que les actions *A* et *B.C*, *B* et *A.C*, *C* et *A.B*, sont des **alias**. Cela

signifie que lorsqu'on calcule l'effet de A , celui-ci est confondu avec l'effet de $B.C$. En fait, on ne peut calculer que la somme des actions aliassées. Lorsqu'on calcule "l'effet de A ", en réalité on calcule l'effet de A plus l'effet de l'interaction $B.C$.

Conclusion : le demi-plan du tableau 2.4 nécessite deux fois moins d'essais que le plan complet 2^3 , mais ce gain aura pour contrepartie des ambiguïtés dans les estimations des effets de certaines actions avec l'apparition d'alias.

Cet exemple montre que l'intérêt des plans fractionnaires semble a priori discutable si l'on considère la perte de précision qui découle de cette approche. Toutefois, les interactions d'ordre supérieur ou égal à deux étant rarement significatives, nous dirons que si l'action A et l'action $B.C.D$ sont des alias, nous observons avec une bonne précision l'action A .

2.1.4. Bilan sur les plans d'expériences

Voici un résumé des points essentiels de la méthode des plans d'expériences :

- le plan d'expériences optimal est celui qui possède une variance minimale,
- un plan d'expériences doit être orthogonal,
- les plans issus des matrices d'Hadamard sont orthogonaux et optimaux,
- le nombre minimal d'essais doit être supérieur ou égal au nombre de degrés de liberté du modèle,
- lorsque deux actions sont aliassées, l'effet de l'une est confondue avec l'effet de l'autre,
- les plans fractionnaires permettent de réduire le nombre d'essais mais génèrent des alias,
- les effets intéressants doivent être aliassés avec des interactions négligeables.

Suivant sa pertinence, la méthode des plans d'expériences sera utilisée pour caractériser les modules du système pile à combustible.

Dans l'étude suivante portant sur la batterie, nous réalisons un plan d'expériences en croix permettant de recouvrir le domaine d'étude. La méthode des plans d'expériences fractionnaires sera appliquée à l'étude de l'humidificateur et des purges en air du système.

2.2. Batterie

L'un des rôle de la batterie est de permettre au système de fonctionner lorsque la pile n'est pas alimentée en réactifs. Cet auxiliaire peut ainsi être sollicité lors des phases de purge ou lors de démarrages à froid pour alimenter des éléments chauffants. Dans ces cas, la connaissance de l'autonomie de la batterie est nécessaire. L'objectif de cette caractérisation est donc de disposer d'un outil permettant de déterminer l'état

de charge de la batterie en fonction de son potentiel à vide, de la température et du courant.

Le module batterie du Mobixane est composé de cinq batteries au plomb Yuasa de 12 V montées en série. Pour chaque essai nous ne testons qu'une batterie à la fois. On souhaite mesurer l'évolution du potentiel à vide d'une batterie au cours de sa décharge à une température et à un courant donnés. Pour cela, nous utilisons une batterie complètement chargée que l'on décharge par paliers de durée égale. À la fin de chaque palier, la décharge de la batterie est interrompue durant un temps de relaxation nécessaire à la stabilisation de son potentiel à vide. Lorsque l'accumulateur est complètement déchargé, l'essai est terminé et l'on mesure le potentiel à vide final correspondant à une autonomie nulle dans le but d'établir un état de charge fonction du potentiel à vide et de la température.

2.2.1. Protocole expérimental

Afin d'établir la relation entre potentiel à vide et état de charge, nous avons mené des essais climatiques de charge et de décharge à différents courants et températures. Le montage expérimental est repris par le synoptique de la figure 2.4. Il permet simultanément la charge et la décharge de deux batteries.

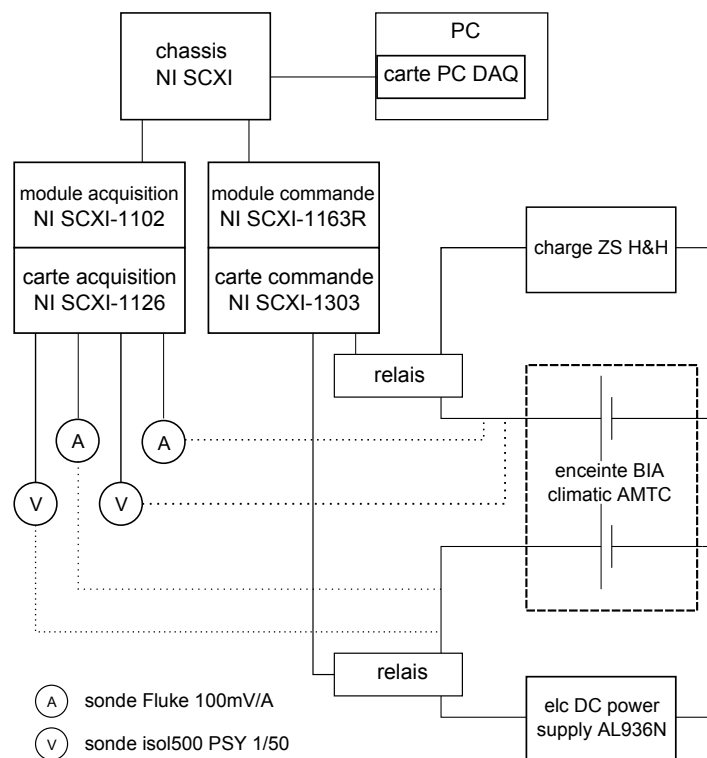


Figure 2.4.: synoptique du montage expérimental.

Par l'intermédiaire d'un système de commande et d'acquisition National Instrument,

piloté par un programme LabVIEW, on contrôle la fréquence d'ouverture des relais et la tension d'arrêt. Au cours d'une charge (ou décharge), l'accumulateur testé alterne périodiquement entre phase de charge (ou décharge) et phase de relaxation (Figures 2.5 et 2.6).

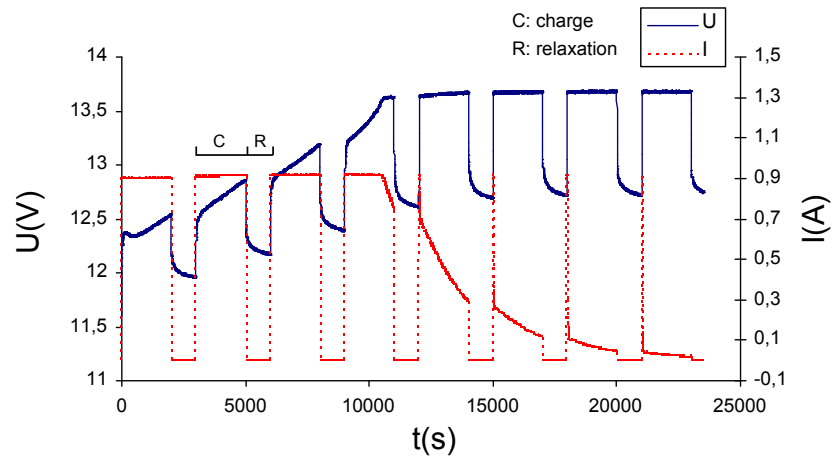


Figure 2.5.: charge d'une batterie à 0,9 A et 20 °C.

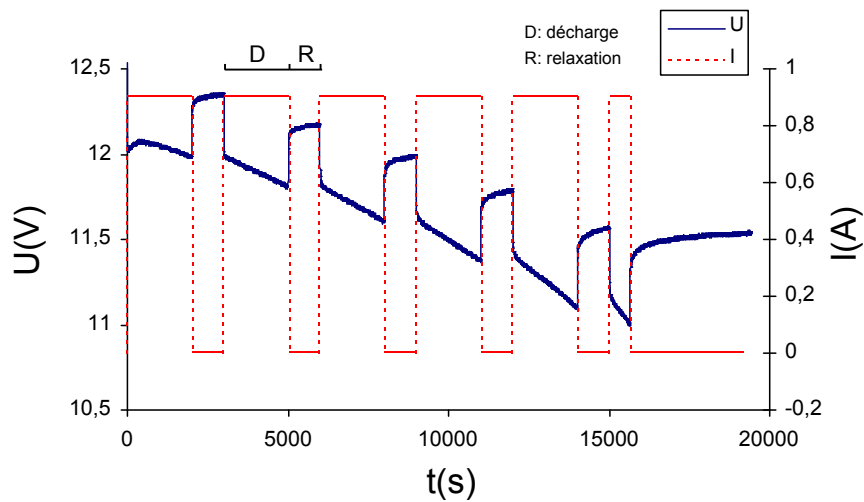


Figure 2.6.: décharge d'une batterie à 0,9 A et 20 °C.

Pour connaître l'évolution de la relation entre potentiel à vide et état de charge à partir d'un nombre d'essais réduit, nous avons dressé un plan d'expériences recouvrant le domaine d'utilisation de la batterie.

Les tableaux 2.5 et 2.6 présentent les gammes de température T (°C) et de courant I (A) balayées pour la charge et la décharge. À ce stade de l'étude du système, les

plans suivis ont été construits en croix avec 4 essais aux extrémités du domaine pour la décharge (Tableau 2.6).

$I \text{ (A)}$	$T \text{ (}^{\circ}\text{C)}$				
	-10	0	10	20	40
	1,9			1,9	1,9
	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	1				
	0,5			0,5	

Tableau 2.5.: plan d'expériences pour les essais en charge.

$I \text{ (A)}$	$T \text{ (}^{\circ}\text{C)}$				
	-15	-10	10	20	40
	8	8			8
	3				
	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	0,9				
	0,5	0,5			0,5

Tableau 2.6.: plan d'expériences pour les essais en décharge.

La phase de relaxation R est fixée à 1000 s pour l'ensemble des essais du plan d'expériences. Les essais à différents courants de charge et de décharge ont été réalisés respectivement à 20 °C et -10 °C. Ce choix est justifié par les conditions d'utilisation de la batterie sur le Mobixane : une forte sollicitation en décharge à températures négatives et une recharge conseillée et plus efficace à températures positives. Le constructeur recommande une charge au-dessus de -15 °C et une décharge au-dessus de -20 °C pour ne pas dégrader la batterie. Par sécurité, les températures d'essais les plus basses ont été fixées à 5 °C au-dessus de la température limite préconisée par le constructeur.

2.2.2. Résultats des essais

2.2.2.1. Décharge

Nous souhaitons dégager pour chaque essai l'équation de la courbe représentant l'évolution du potentiel à vide en fonction de l'état de charge. Avant d'effectuer le

plan d'expériences nous avons réalisé un essai avec des temps de relaxation de 3000 s. Nous obtenons les résultats présentés sur la figure 2.7. Le temps de relaxation du premier et du dernier point est supérieur à 14000 s.

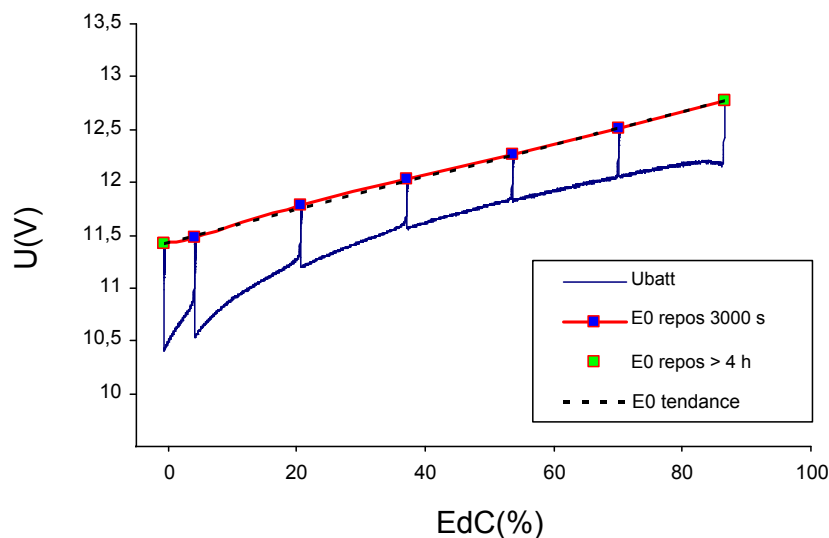


Figure 2.7.: tension et potentiel à vide en fonction de l'état de charge pour une décharge à 1,5 A et 20 °C avec un temps de relaxation de 3000 s, excepté pour les premier et dernier points obtenus après 14000 s de relaxation.

Nous vérifions bien la linéarité de la relation entre E^0 et EdC , tels que le montrent les travaux de Piller *et al.* [120]. Cette relation est de la forme :

$$E^0 = aEdC + b \quad (2.6)$$

Sur la figure 2.7, nous pouvons remarquer que les points avec un temps de relaxation de 3000 s et de 14000 s se situent sur la même droite. Par conséquent, à partir de 3000 s nous pouvons considérer que la valeur asymptotique de E^0 est atteinte. La capacité en fonction du courant de décharge, de la température et de la tension d'arrêt peut être obtenue par interpolation linéaire à partir des tableaux de l'annexe A.1.

Par la suite, le temps de relaxation a été fixé à 1000 s pour chaque essai (Figure 2.8). Ce critère est représentatif des conditions d'opérations du système puisque l'on dispose parfois d'un temps de repos limité entre chaque fonctionnement. Même si au premier abord la tension E_R^0 atteinte en fin de relaxation est proche du potentiel à vide E^0 de la batterie, nous constatons que l'écart entre E^0 et E_R^0 augmente avec la profondeur de décharge et la baisse de la température ambiante. Cet écart influence la précision avec laquelle est déterminé l'état de charge. En reliant la première et la dernière mesure de tension obtenues après un temps de relaxation supérieur à 14000 s (droite tracée en vert sur la figure 2.8), nous pouvons exprimer le potentiel à

vide E^0 en fonction d' EdC . En reliant les E_R^0 issus de chaque cycle, nous obtenons une droite d'équation :

$$E_R^0 = a_R EdC_R + b_R \quad (2.7)$$

Nous pouvons alors déterminer le pourcentage d'erreur entre EdC et EdC_R par la relation :

$$\Delta EdC = EdC - \frac{E^0 - b_R}{a_R} \quad (2.8)$$

Le calcul de ΔEdC est effectué en utilisant les coordonnées EdC et E^0 du point où ΔEdC est le plus élevé. La figure 2.8 décrit la manière dont est calculé ΔEdC . Les coefficients $(a; b)$ et $(a_R; b_R)$ sont regroupés dans les tableaux de l'annexe A.2.

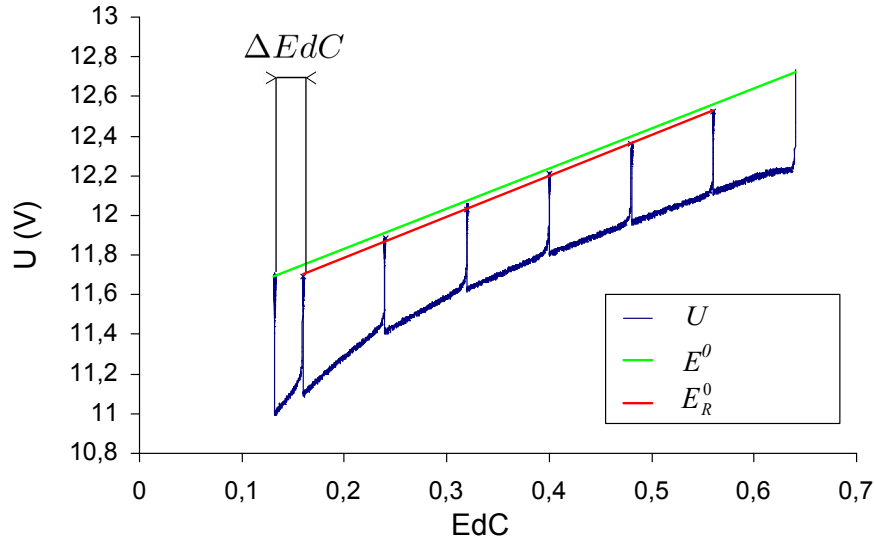


Figure 2.8.: tension et potentiel à vide en fonction de l'état de charge (EdC) pour une décharge à 1,5 A et 20 °C avec un temps de relaxation de 1000 s. Détermination graphique de ΔEdC .

Le tableau 2.7 regroupe les pourcentages d'erreur ΔEdC : les données en vert sont issues des points expérimentaux (plan d'expériences), les autres données sont obtenues par interpolation linéaire. En utilisant les coefficients $(a_R; b_R)$ de l'annexe A.2 on peut déterminer l'état de charge d'une batterie à partir de son potentiel à vide avec la précision indiquée par le tableau 3.

I (A)	T (°C)				
	-15	-10	10	20	40
0,5	9,4%	12,4%	0,8%	0,4%	0,4%
0,9	8,4%	17,6%	1,2%	0,8%	0,9%
1,5	6,9%	16,1%	1,8%	1,4%	1,7%
3	9,0%	4,5%	5,1%	5,1%	5,1%
8	15,9%	3,2%	16,1%	17,5%	16,6%

Tableau 2.7.: ΔEdC en fonction du courant et de la température.

Exemple :

On mesure le potentiel à vide d'une batterie à -10 °C tel que $E^0 = 12,2$ V. On souhaite utiliser la batterie à un courant de 1,5 A. Le couple $(a_R; b_R)$ correspondant (Annexe A.2) est alors (1,476; 11,584). Calculons maintenant l'état de charge équivalent :

$$E^0 = a_R EdC + b_R \quad (2.9)$$

Soit :

$$EdC = \frac{E^0 - b_R}{a_R} \quad (2.10)$$

À une température de -10 °C et un courant de décharge de 1,5 A on aura donc $EdC = \frac{12,1 - 11,584}{1,476} = 0,42$ ou 42% avec une incertitude maximale sur le résultat de $\pm 16,1\%$ d'après le tableau 2.7.

2.2.2.2. Charge

Le but des tests de charge est d'exprimer le coefficient β de l'équation (1.104) (Section 1.5.8) en fonction de la température et de l'intensité. Autrement dit, nous souhaitons connaître le temps nécessaire pour arriver à un état de charge EdC_1 en partant d'un état EdC_0 . Le temps de chaque relaxation n'ayant pas été prolongé au-delà de 1000 s, nous ne disposons pas de points de référence pour déterminer précisément E^0 en fonction du temps de charge. Les résultats obtenus sont donc difficilement exploitables. Il serait nécessaire de réitérer les tests avec des temps de relaxation plus longs pour déterminer ΔEdC (Équation (2.8)) tel que nous l'avons fait pour les essais de décharge.

2.2.3. Conclusion

Les performances d'un accumulateur plomb-acide évoluent avec l'intensité et la température. La capacité, produit du courant de décharge par la durée de décharge, diminue lorsque le courant de décharge augmente. De même, elle diminue avec la température pour un même courant de décharge. Cette diminution de la capacité influence directement le temps de relaxation nécessaire pour atteindre le potentiel à vide d'une cellule après une phase de charge ou de décharge. Il s'agit donc de mesurer ce potentiel au bout d'un temps suffisamment long pour que l'état de charge correspondant n'ait pas un pourcentage d'erreur supérieur à 5% par rapport à l'état de charge réel. Les travaux conduits montrent que pour un courant de décharge supérieur à 1,5 A, une température supérieure à -10 °C et un temps de relaxation de 1000 s on peut déterminer l'état de charge d'une batterie avec moins de 5% d'erreur. Dans les autres cas, la détermination de l'état de charge reste possible mais le pourcentage d'erreur est plus élevé.

À l'issue de cette campagne d'essais, nous disposons d'une procédure que nous ne détaillons pas ici. Elle permet notamment de calculer l'état de charge d'une batterie en fonction de son potentiel à vide, du courant débité et de la température.

Lors du démarrage de la pile, la batterie est principalement sollicitée pour alimenter les cartes électroniques et le compresseur. Dans la partie suivante, nous proposons une caractérisation de celui-ci en réalisant une série de tests climatiques. Ces essais vont notamment nous permettre de connaître la température de refoulement et la puissance du compresseur en fonction du débit et de la température ambiante.

2.3. Compresseur

L'objectif de cette partie est de caractériser le compresseur en vue d'obtenir des abaques que nous pourrions intégrer au modèle global du système Mobixane présenté au chapitre 3. Le compresseur que nous étudions est un compresseur axial conçu par la société Airtechnologies. Il est entraîné par un moteur à courant continu à commutation électronique (sans balais). Pour piloter le compresseur indépendamment du Mobixane, nous utilisons l'amplificateur Maxon DEC 50/5. Les variables réduites auxquelles nous faisons références (p_{red} , $\dot{V}_{red}$, N_{red} et P_{red}) sont définies au paragraphe 1.4.2.2.

2.3.1. Banc d'essais

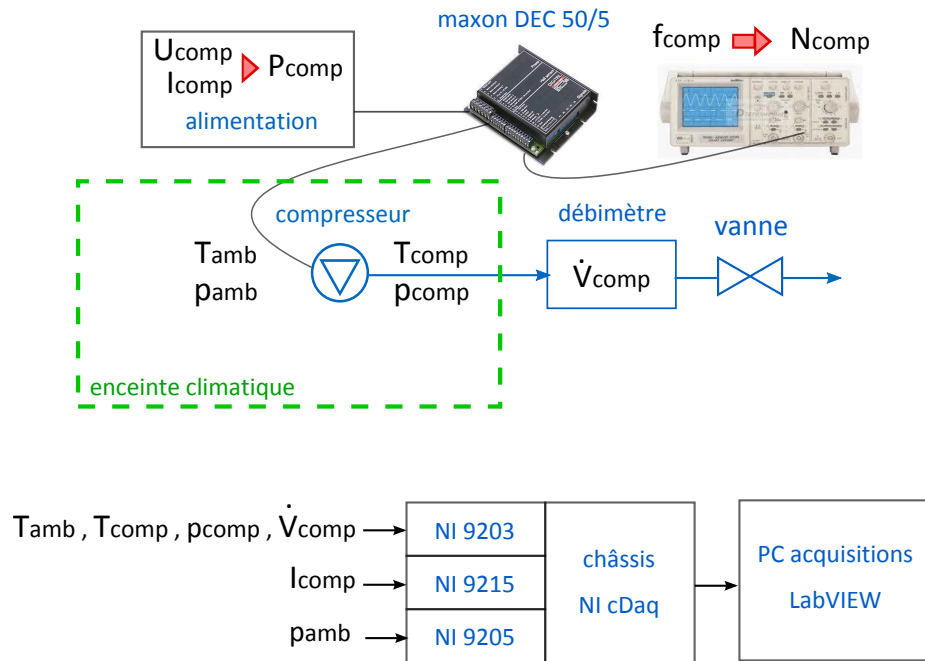


Figure 2.9.: synoptique du banc d'essais compresseur.

Le synoptique du montage expérimental est présenté sur la figure 2.9. Une alimentation à courant continu fournit une tension constante de 48 V. La carte Maxon DEC 50/5 permet de faire varier la vitesse de rotation N du compresseur. Les capteurs à effets Hall du compresseur renvoient un signal dont on mesure la fréquence sur un oscilloscope.

Le moteur comprenant une paire de pôles, la relation entre la fréquence f mesurée en Hz et la vitesse de rotation N en tr.min^{-1} est donnée par la relation :

$$N = 60 f \quad (2.11)$$

Le système d'acquisition est composé d'un châssis et de modules National Instrument. Par la suite, nous négligerons les incertitudes de mesures liées à la chaîne d'acquisition.

Dans ce montage nous considérons les pertes de la carte Maxon négligeables : la puissance délivrée par l'alimentation correspond à la puissance absorbée par le compresseur¹. Le compresseur ainsi que les capteurs de pression et de températures sont disposés dans l'enceinte thermostatique. Le débit massique est mesuré en dehors de l'enceinte et ajusté grâce à une vanne manuelle permettant de simuler plusieurs points de fonctionnement.

1. En réalité, le rendement de la carte se situe autour de 95%.

Les types de capteurs utilisés et leur précision sont indiqués dans le tableau 2.8. La température régulée dans l'enceinte est mesurée par une sonde Pt100 que nous disposons en face de l'admission d'air.

	type	gamme	précision
capteur de pression	Keller PR23y	0...200 mbar	$\pm 0,5$ mbar
sonde de courant	E3N Chauvin Arnoux	1.10^{-3} ...10 A	$\pm(8,2.10^{-3}x + 0,05)$ A
sonde Pt100	RTD 1/3 Class B	-50...500 °C	$\pm(2.10^{-3}x + 0,15)$ °C
débitmètre	Brooks 5863s	0...300 Nl.min^{-1}	$\pm 8,2.10^{-3}x$ Nl.min^{-1}

Tableau 2.8.: précision des capteurs. x est la mesure instantanée.

2.3.2. Protocole expérimental

Une fois le banc d'essais monté et instrumenté, les tests sont relativement rapides. C'est pourquoi la méthode des plans fractionnaires décrite à la section 2.1.3 n'est pas nécessaire pour ce module. Le plan d'expériences complet est détaillé dans le tableau 2.9. Afin de ne pas franchir la zone de pompage, pour chaque isovitesse, nous nous limitons au débit minimal $\dot{V}_{min}$ réglé par Axane lors d'une caractérisation antérieure du compresseur à une température ambiante de 20 °C. Le débit maximal $\dot{V}_{max}$ est imposé par les pertes de charge du banc lorsque la vanne manuelle est complètement ouverte. Connaissant $\dot{V}_{min}$ et $\dot{V}_{max}$, nous pouvons régler quatre débits équirépartis entre ces deux valeurs.

Pour $T_{amb} = 20\text{ °C}, 10\text{ °C}, 0\text{ °C}, -10\text{ °C}$ et -20 °C :		
N (tr.min ⁻¹)	$\dot{V}_{min}$ (Nl.min ⁻¹)	$\dot{V}_{max}$ (Nl.min ⁻¹)
15000	25	90
20000	30	140
25000	35	185
30000	45	230
35000	70	280
40000	110	290
45000	115	290
50000	130	290

Tableau 2.9.: plan d'expériences pour 5 températures ambiantes différentes. À chaque température correspondent 8 isovitesses composées de 4 points équirépartis entre $\dot{V}_{min}$ et $\dot{V}_{max}$.

2.3.3. Résultats et analyse

Dans cette section nous présentons les résultats expérimentaux dans le repère $(X ; \dot{V}_{red})$; où X correspond soit à la pression réduite p_{red} , soit à la variation de température $(T_{amb} - T_{ref})/T_{amb}$, soit à la puissance consommée P . L'intérêt de cette représentation est de pouvoir déterminer chaque grandeur utile en fonction du débit réduit $\dot{V}_{red}$, lui-même déduit de la connaissance du courant I débité par la pile, de la stoechiométrie ν et de la température ambiante T_{amb} .

2.3.3.1. Pression de refoulement

La pression de refoulement p_{ref} , exprimée en coordonnée réduite, est équivalente au taux de compression $\tau = p_{ref}/p_{amb}$; où la pression ambiante correspond à la pression en entrée de compresseur. Le débit réduit suit la relation (1.95) du paragraphe 1.4.2.2. Toutes les grandeurs réduites sont exprimées par rapport aux grandeurs de référence $T_{ref} = 273,15\text{ K}$ et $p_{ref} = 101325\text{ Pa}$. La figure 2.10 représente l'évolution de la pression réduite en fonction du débit réduit pour différentes isovitesses réduites ($N_{red} = Cste$).

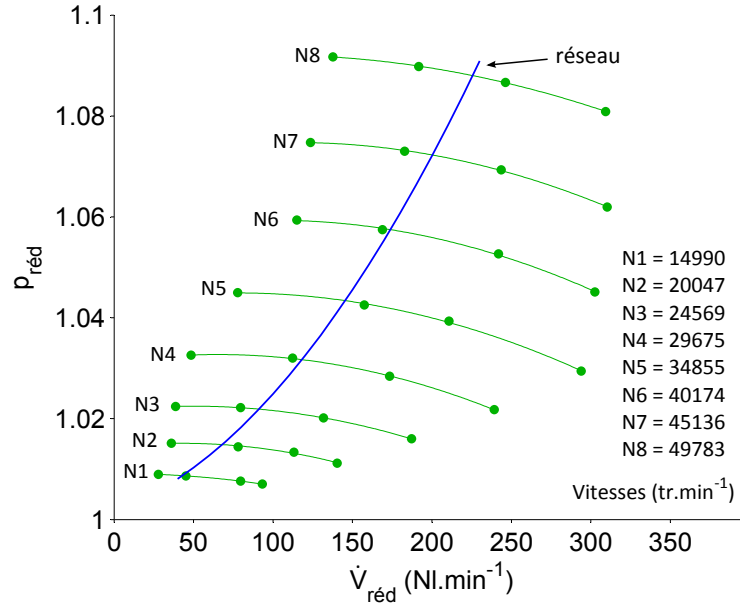


Figure 2.10.: pression réduite p_{red} en fonction du débit réduit $\dot{V}_{red}$ pour différentes isoviscosités réduites N_i et à $T_{amb} = 0^\circ\text{C}$. La courbe réseau correspond aux points de fonctionnement du système éclaté.

$N_{red} (\text{tr.min}^{-1})$	$a \times 10^7 (\text{min}^2.\text{Nl}^{-2})$	$b \times 10^5 (\text{min}.\text{Nl}^{-1})$	c
$N_1 = 14990$	-2,511	1,399	1,009
$N_2 = 20047$	-4,015	3,434	1,014
$N_3 = 24569$	-3,444	3,443	1,022
$N_4 = 29675$	-3,616	4,709	1,031
$N_5 = 34855$	-3,281	5,063	1,043
$N_6 = 40174$	-3,463	6,967	1,056
$N_7 = 45136$	-3,299	7,507	1,070
$N_8 = 49783$	-2,503	4,902	1,090
réseau	1,193	11,383	1,001

Tableau 2.10.: coefficients des polynômes $p_{red} = f(\dot{V}_{red})$ obtenus à partir des régressions sur les isoviscosités et les points du réseau à $T_{amb} = 0^\circ\text{C}$.

Ces isoviscosités ont été ajustées expérimentalement. La courbe “réseau” correspond aux mesures de pression en fonction du débit sur le banc éclaté du Mobixane. Dans

le cas du système réel, cette courbe est légèrement décalée vers la droite, les pertes de charge étant moins grandes.

Les isovitesses ainsi que la courbe du réseau peuvent être approchées par des fonctions polynomiales de la forme :

$$p_{\text{réd}}(\dot{V}_{\text{réd}}) = a\dot{V}_{\text{réd}}^2 + b\dot{V}_{\text{réd}} + c \quad (2.12)$$

Les coefficients a , b et c sont indiqués dans le tableau 2.10.

En traçant les isovitesses du compresseur en coordonnées réduites à partir de mesures effectuées à $T_{\text{amb}} = 20^\circ\text{C}$ et $T_{\text{amb}} = -20^\circ\text{C}$, on vérifie que les courbes se superposent avec les isovitesses de la figure 2.10 prises à $T_{\text{amb}} = 0^\circ\text{C}$. L'erreur commise sur les points d'intersection entre la courbe du réseau et les isovitesses est inférieure à 2 mbar. Les coefficients polynomiaux du tableau 2.10 sont donc valables pour toute température ambiante comprise entre -20°C et 20°C .

2.3.3.2. Température de refoulement

La température de refoulement est égale à la température de l'air ambiant augmentée de l'échauffement lié à la compression et au dégagement de chaleur du moteur. Afin de se ramener à une grandeur indépendante de la température ambiante, nous proposons d'utiliser le différentiel de température de refoulement réduit $\Delta T_{\text{réd}}$ telle que :

$$\Delta T_{\text{réd}} = \frac{T_{\text{ref}} - T_{\text{amb}}}{T_{\text{amb}}} \quad (2.13)$$

De manière similaire à la pression de refoulement, nous représentons sur la figure 2.11 le différentiel de température de refoulement réduit en fonction du débit réduit pour différentes isovitesses et à $T_{\text{amb}} = 0^\circ\text{C}$.

Les isovitesses ainsi que la courbe du réseau peuvent être approchées par des fonctions polynomiales de la forme :

$$\Delta T_{\text{réd}}(\dot{V}_{\text{réd}}) = a\dot{V}_{\text{réd}}^2 + b\dot{V}_{\text{réd}} + c \quad (2.14)$$

En traçant les isovitesses du compresseur en coordonnées réduites à partir de mesures effectuées à $T_{\text{amb}} = -20^\circ\text{C}$, on vérifie que les courbes se superposent avec les isovitesses de la figure 2.11. L'erreur commise sur la différence $T_{\text{ref}} - T_{\text{amb}}$ est de $\pm 0,4^\circ\text{C}$.

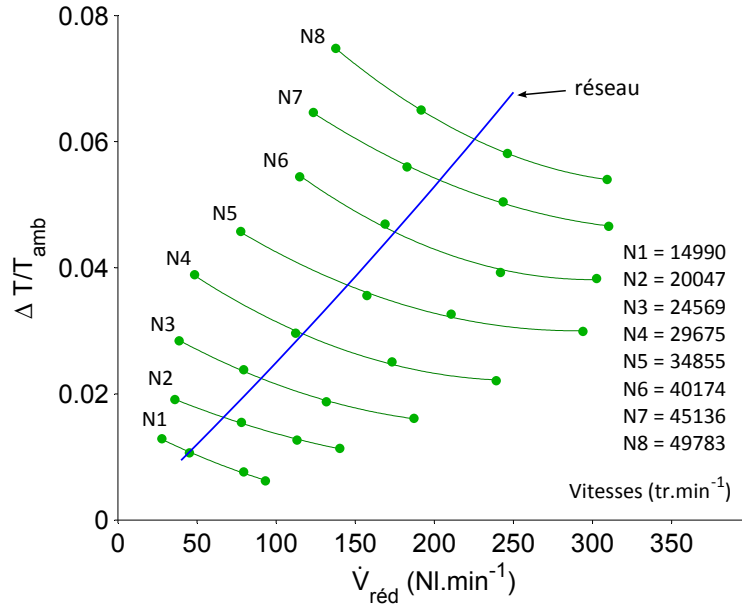


Figure 2.11.: différentiel de température de refoulement réduit ΔT_{red} en fonction du débit réduit $\dot{V}_{red}$ pour différentes isoviscosités N_i et à $T_{amb} = 0^\circ\text{C}$. La courbe réseau correspond aux points de fonctionnement du système éclaté.

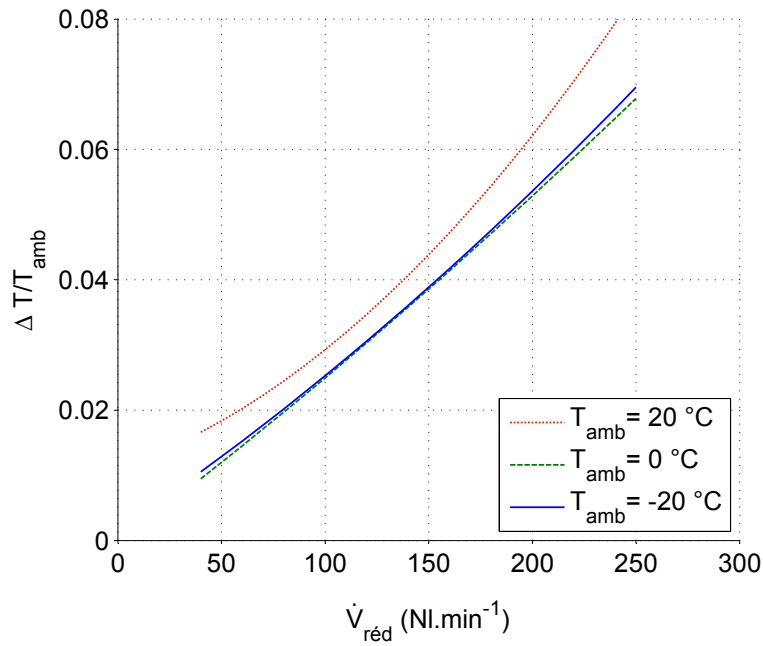


Figure 2.12.: évolution de ΔT_{red} en fonction de $\dot{V}_{red}$ pour le réseau du système éclaté à différentes températures ambiantes.

En revanche, la représentation en coordonnées réduites n'est plus valide à $T_{amb} =$

20 °C et on constate que l'échauffement de l'air est plus important qu'à $T_{amb} = 0$ °C. C'est ce que montre la figure 2.12 où nous avons représenté les courbes du réseau dans le repère $(\Delta T_{red}; \dot{V}_{red})$ pour différentes températures ambiantes.

Par conséquent, afin d'estimer avec précision les températures de refoulement pour les températures ambiantes comprises entre 0 °C et 20 °C, nous nous appuyons sur les isovitesses obtenues à $T_{amb} = 20$ °C. Le tableau 2.11 rassemble les coefficients des polynômes représentatifs des isovitesses et du réseau à $T_{amb} = 0$ °C et $T_{amb} = 20$ °C.

	à $T_{amb} = 0$ °C			à $T_{amb} = 20$ °C		
N_{red} (tr.min ⁻¹)	$a \times 10^7$	$b \times 10^4$	$c \times 10^2$	$a \times 10^7$	$b \times 10^4$	$c \times 10^2$
$N_1 = 14990$	3,284	-1,391	1,642	2,625	-0,939	2,015
$N_2 = 20047$	2,350	-1,168	2,304	3,171	-1,213	2,859
$N_3 = 24569$	3,396	-1,605	3,421	3,407	-1,581	3,951
$N_4 = 29675$	3,951	-2,004	4,754	3,914	-1,925	5,180
$N_5 = 34855$	3,483	-2,016	5,919	2,966	-1,829	6,286
$N_6 = 40174$	4,806	-2,886	8,145	4,040	-2,586	8,482
$N_7 = 45136$	3,507	-2,481	8,986	4,608	-3,098	10,486
$N_8 = 49783$	5,104	-3,494	11,322	1,884	-2,313	11,609
réseau	1,327	2,394	-0,003	7,363	1,078	11,121

Tableau 2.11.: coefficients des polynômes $\Delta T_{red} = f(\dot{V}_{red})$ obtenus à partir des régressions sur les isovitesses et les points du réseau à $T_{amb} = 0$ °C et $T_{amb} = 20$ °C. Les coefficients a et b sont respectivement exprimés en min².NI⁻² et en min.NI⁻¹.

Deux cas sont alors possibles :

- $T_{amb} \in [-20$ °C; 0 °C] :

$$T_{ref}(\dot{V}_{red}) = T_{amb} (a_{0,r} \dot{V}_{red}^2 + b_{0,r} \dot{V}_{red} + c_{0,r} + 1) \quad (2.15)$$

où $a_{0,r}$, $b_{0,r}$ et $c_{0,r}$ sont les coefficients du polynôme caractéristique du réseau à $T_{amb} = 0$ °C,

- $T_{amb} \in [0$ °C; 20 °C] :

$$T_{ref}(\dot{V}_{red}) = T_{amb} (a_{amb,r} \dot{V}_{red}^2 + b_{amb,r} \dot{V}_{red} + c_{amb,r} + 1) \quad (2.16)$$

où $a_{amb,r}$, $b_{amb,r}$ et $c_{amb,r}$ sont les coefficients du polynôme caractéristique du réseau à T_{amb} . Ceux-ci sont obtenus par interpolation linéaire des coefficients du réseau entre $T_{amb} = 0$ °C et $T_{amb} = 20$ °C.

Les écarts de températures entre les données expérimentales et les valeurs calculées à partir du tableau 2.11 sont représentées en fonction du débit sur la figure 2.13.

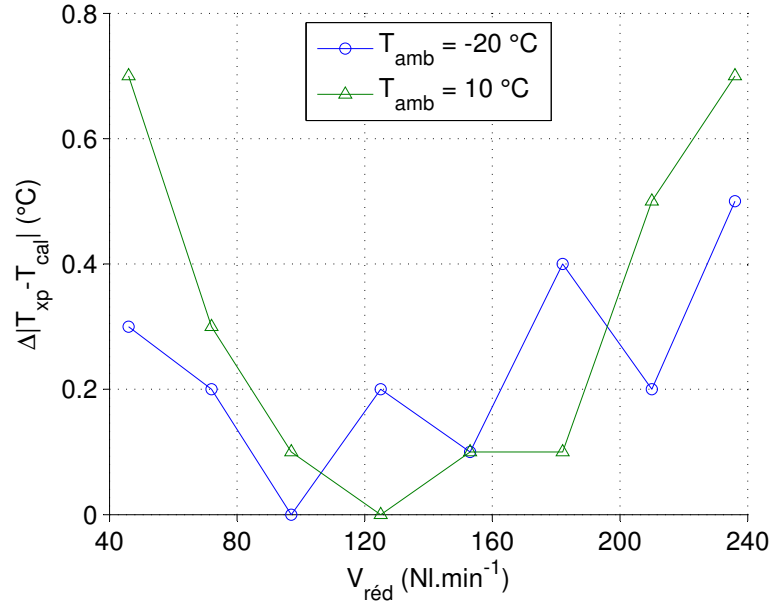


Figure 2.13.: écarts entre les températures de refoulement calculées T_{cal} et expérimentales T_{xp} en fonction du débit réduit $\dot{V}_{red}$.

Avec un écart maximal de 0,7 °C, la méthode proposée permet d'estimer la température de refoulement de manière satisfaisante.

2.3.3.3. Puissance consommée

La puissance consommée par le compresseur, également appelée puissance absorbée P_{abs} , est donnée par la relation :

$$P_{abs} = UI$$

Un compresseur peut être généralement considéré comme adiabatique car ses surfaces d'échange vis-à-vis de l'extérieur sont très faibles [112]. Or, d'après le premier principe de la thermodynamique, pour une transformation adiabatique, le travail W absorbé par l'arbre du compresseur est égal à la variation du flux d'enthalpie ΔH . Nous pouvons donc déterminer la puissance réelle $P_{réelle}$ absorbée par le compresseur à partir de l'équation :

$$P_{réelle} = \dot{m}c_p(T_{ref} - T_e) \quad (2.17)$$

avec $\dot{m}$ le débit massique en sortie de compresseur et T_e la température en entrée de compresseur.

Comme le décrit la figure 2.14, une partie de la puissance électrique absorbée par le compresseur n'est pas convertie en travail mécanique. Les pertes Joule, les pertes magnétiques et les pertes mécaniques réduisent la puissance utile P_u que l'on peut tirer de l'arbre du moteur [124]. Celle-ci correspond au produit du couple de l'arbre Γ (N.m) par sa vitesse de rotation Ω (rad.s⁻¹).

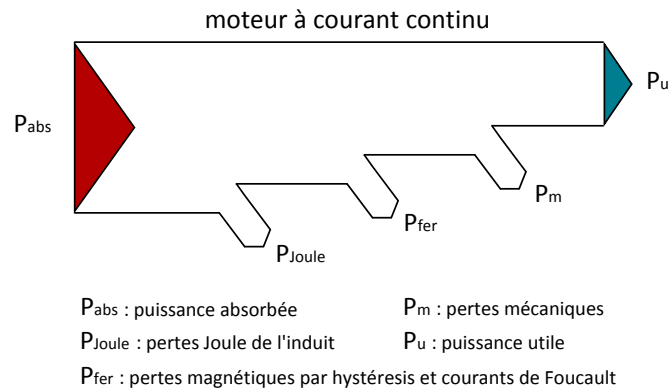


Figure 2.14.: représentation schématique d'un bilan de puissance sur un moteur à courant continu [124].

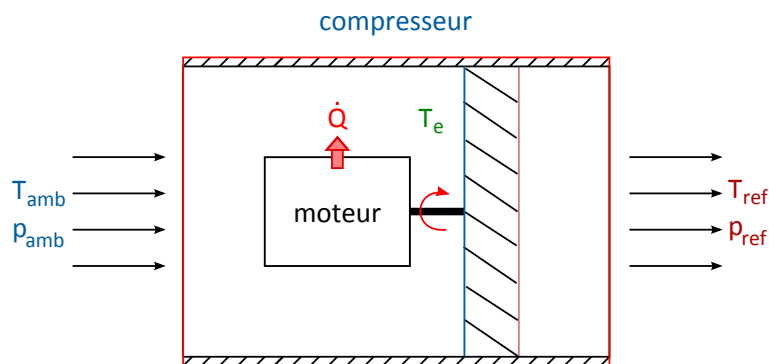


Figure 2.15.: schéma de fonctionnement du système compresseur.

En théorie, la puissance utile P_u du moteur est équivalente à la puissance réelle $P_{réelle}$ du compresseur. En définissant maintenant la puissance réelle comme la puissance absorbée par le système moteur+compresseur, l'équation 2.17 devient :

$$P_{réelle} = \dot{m}c_p (T_{ref} - T_{amb}) \quad (2.18)$$

où la température ambiante est la température d'entrée du système. Les pertes par effet Joule, magnétiques et mécaniques se traduisent par un dégagement de chaleur

$\dot{Q}$ autour du moteur. Dans notre cas, tel que l'illustre le schéma de la figure 2.15, le moteur situé à l'intérieur d'un boîtier que l'on peut considérer adiabatique est refroidi par l'air entrant. Il en résulte un transfert de chaleur du moteur vers le flux d'air et donc une augmentation de la température d'entrée T_e du compresseur. Par conséquent, la puissance réelle absorbée par le système moteur+compresseur est supérieure à la puissance utile fournie par l'arbre du compresseur.

Nous définissons l'efficacité η_m du moteur entraînant l'arbre comme le rapport entre la puissance réelle absorbée par le système et la puissance absorbée par le moteur :

$$\eta_m = \frac{P_{réelle}}{P_{abs}} \quad (2.19)$$

À partir des mesures réalisées à $T_{amb} = 20^\circ\text{C}$, nous représentons sur la figure 2.16 l'efficacité η_m en fonction du débit réduit $\dot{V}_{red}$. Les points correspondant à la même vitesse de rotation N du compresseur ne sont pas reliés entre eux. Ceci nous permet de dégager une tendance quelle que soit N . Une régression est ensuite effectuée sous Matlab grâce à la fonction *lsqcurvefit* basée sur la méthode des moindres carrés. L'efficacité η_m étant nécessairement bornée par une valeur limite $\eta_{m,lim}$, nous choisissons pour la courbe de régression une équation de la forme :

$$\eta_m = \eta_{m,lim} \left(1 - \exp \left(-\dot{V}_{red}/\tau_m \right) \right) \quad (2.20)$$

avec τ_m une constante positive en min.Nl^{-1} .

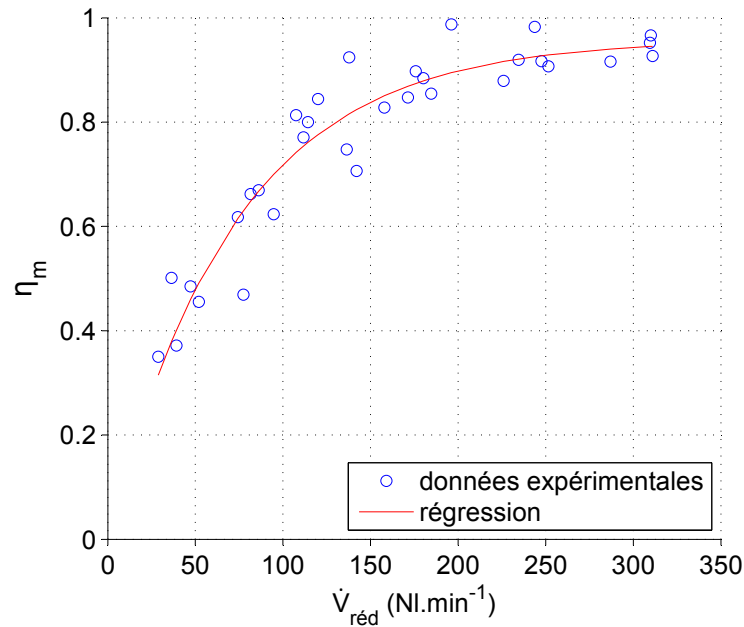


Figure 2.16.: efficacité du moteur en fonction du débit réduit à $T_{amb} = 20^\circ\text{C}$.

Nous remarquons sur la figure 2.16 que l'efficacité η_m augmente avec le débit réduit $\dot{V}_{\text{réd}}$. Physiquement, cela peut s'expliquer par le fait que le coefficient d'échange convectif entre l'air et la paroi du carter du moteur augmente avec la vitesse du flux d'air.

Si nous nous intéressons à l'influence de la température ambiante sur l'efficacité η_m , nous observons sur la figure 2.17 que la valeur maximale de l'efficacité $\eta_{m,\text{lim}}$ obtenue par régression diminue avec la température ambiante. Plusieurs phénomènes permettent d'expliquer ce résultat.

D'une part, la conductivité du cuivre utilisé dans le bobinage du moteur augmente lorsque la température diminue, entraînant ainsi une baisse des pertes Joule du moteur et donc du dégagement de chaleur.

D'autre part, l'élévation de température au cours d'une compression est plus faible à basse température, compensée par un taux de compression plus élevé. Ainsi, pour un même débit, la puissance $P_{\text{réelle}}$ du système moteur+compresseur diminue lorsque la température ambiante diminue. La puissance réelle $P_{\text{réelle}}$ ne rend donc pas compte du travail de compression utile fourni par le compresseur mais nous permet de remonter à la puissance électrique absorbée par le moteur.

Enfin, la masse volumique de l'air étant plus élevée à basse température, le débit massique pour une même vitesse de rotation est plus grand à basse température, ceci n'est pas observé sur la figure 2.17 puisque le débit est exprimé en coordonnée réduite (Équation (1.95)).

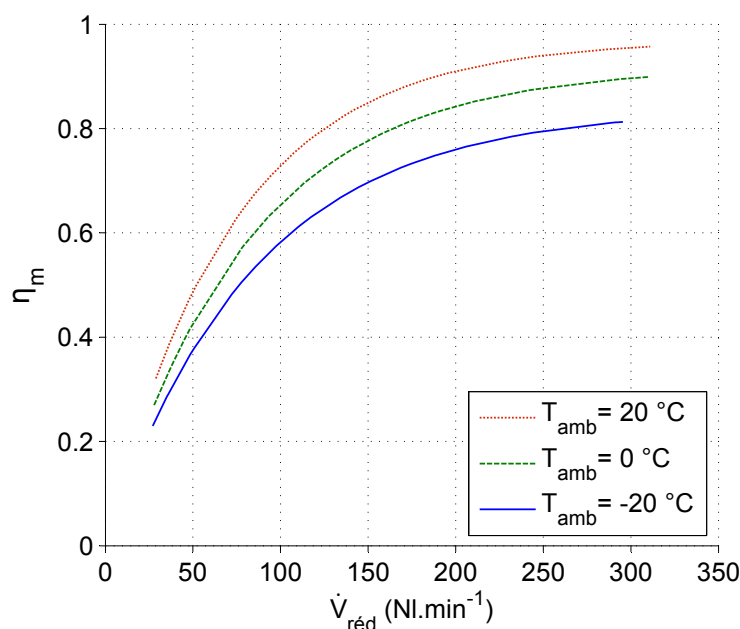


Figure 2.17.: efficacité du moteur en fonction du débit réduit pour différentes températures ambiantes.

Les valeurs de $\eta_{m,lim}$ et de τ_m intervenant dans l'équation (2.20) sont indiquées dans le tableau 2.12 pour plusieurs températures ambiantes. Le calcul de ces valeurs pour $T_{amb} \in [-20^\circ\text{C}; 20^\circ\text{C}]$ se fait par interpolation linéaire.

$$P_{cal} = \frac{\dot{m}c_p(T_{ref} - T_{amb})}{\eta_m} \quad (2.21)$$

T_{amb}	-20 °C	0 °C	20 °C
$\eta_{m,lim}$	$8,381.10^{-1}$	$9,383.10^{-1}$	$9,798.10^{-1}$
τ_m	$8,424.10^1$	$7,816.10^1$	$7,175.10^1$

Tableau 2.12.: valeurs de $\eta_{m,lim}$ et de τ_m (min.Nl⁻¹) obtenues par régression pour différentes températures ambiantes.

Les écarts, autour de quelques Watts, sont satisfaisants. Notons que compte tenu des incertitudes de mesures précisées dans le tableau (2.8), l'erreur commise sur la puissance calculée P_{cal} est de $\pm 3\text{ W}$ contre $\pm 2,4\text{ W}$ pour la puissance mesurée P_{xp} .

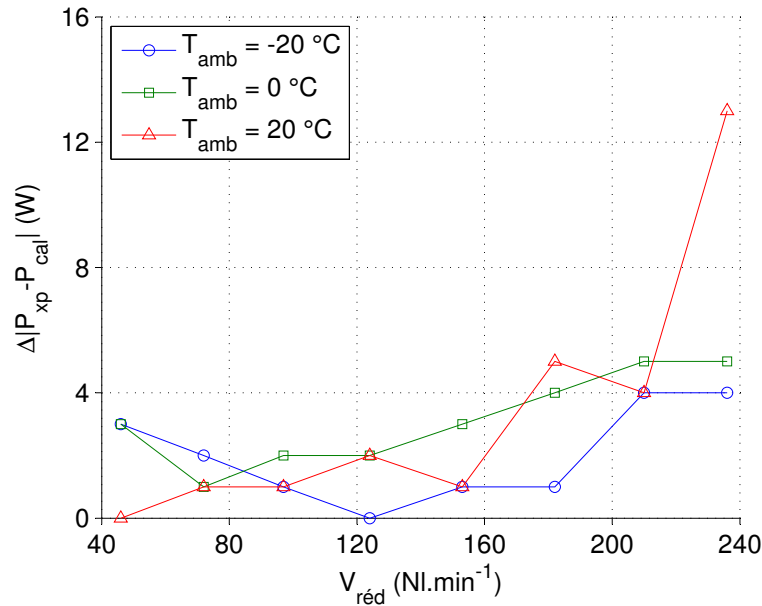


Figure 2.18.: écarts entre puissances absorbées calculées P_{cal} et expérimentales P_{xp} en fonction du débit réduit $\dot{V}_{red}$.

2.3.3.4. Efficacité exergetique

La dernière information que l'on peut tirer de la caractérisation du compresseur concerne l'efficacité exergetique η_{II} qui suit l'expression (2.22) détaillée au paragraphe (1.4.1) du chapitre 1.

$$\eta_{II} = \frac{\dot{E}x_{ref}}{P_{abs}} \quad (2.22)$$

Les efficacités exergetiques calculées à partir des points du réseau "banc d'essais" sont représentées sur la figure (2.19). En procédant de la même manière que pour l'efficacité du moteur η_m , nous obtenons par régression une fonction permettant d'exprimer η_{II} en fonction de $\dot{V}_{red}$:

$$\eta_{II} = 7,784.10^{-1} \left(1 - \exp \left(-\dot{V}_{red}/3,727.10^2 \right) \right) \quad (2.23)$$

Nous vérifions que cette équation est valable quelle que soit la valeur de T_{amb} avec une précision de $\pm 0,03$.

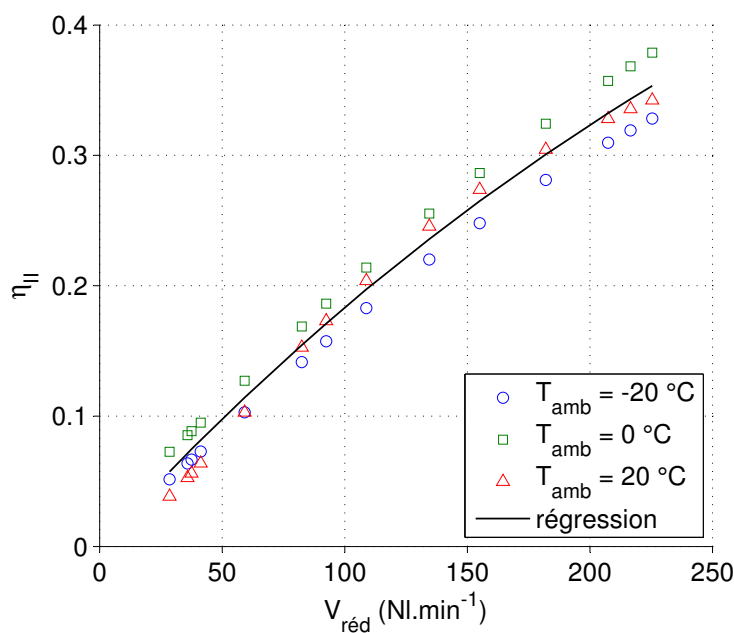


Figure 2.19.: efficacité exergetique η_{II} en fonction du débit réduit $\dot{V}_{red}$

Comme l'efficacité du moteur, la meilleure efficacité exergetique du compresseur est observée lorsque le débit est maximal.

2.3.4. Conclusion sur la caractérisation du compresseur

Les essais que nous avons menés sur le compresseur en enceinte thermostatique nous ont permis d'établir plusieurs tables de références à partir desquelles il est possible de déterminer la pression de refoulement p_{ref} , la température de refoulement T_{ref} , la puissance absorbée par le moteur P_{abs} et l'efficacité exergetique η_{II} moyennant la connaissance préalable du débit normal $\dot{V}$, de la température ambiante T_{amb} et de la pression ambiante p_{amb} . La figure 2.20 indique l'ordre dans lequel sont calculées les différentes grandeurs à partir des relations établies expérimentalement.

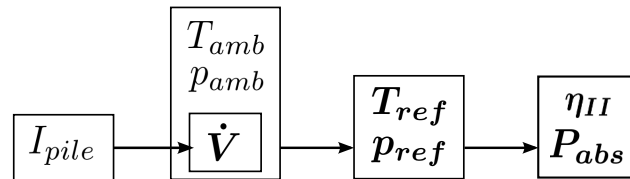


Figure 2.20.: résumé sur le calcul des paramètres relatifs au compresseur. Les grandeurs en gras sont calculées, les autres grandeurs sont mesurées.

Ces relations vont nous être utiles par la suite pour déterminer les valeurs des paramètres d'entrées de l'humidificateur dont la caractérisation est présentée dans la section suivante.

2.4. Humidificateur

L'humidificateur qui équipe le Mobixane est constitué de deux humidificateurs D-Point montés en parallèle (Figure 2.21). Il s'agit d'humidificateurs à membranes coaxiaux que l'on utilise en mode contre-courant (la circulation du fluide froid et du fluide chaud se fait dans des sens opposés). Les membranes polymères ont la particularité d'être imperméables aux gaz. L'eau transférée du condenseur vers l'évaporateur est donc à l'état liquide.

La figure 2.22 décrit le principe de fonctionnement du module humidificateur du Mobixane et indique l'équivalence entre les deux humidificateurs montés en parallèle et un humidificateur dont les flux de chaleur et de matière seraient tels que : $\dot{Q}_{eq} = \dot{Q}_1 + \dot{Q}_2$ et $\dot{m}_{eq} = \dot{m}_1 + \dot{m}_2$. Désormais, nous utiliserons les grandeurs rapportées à l'**humidificateur équivalent**.

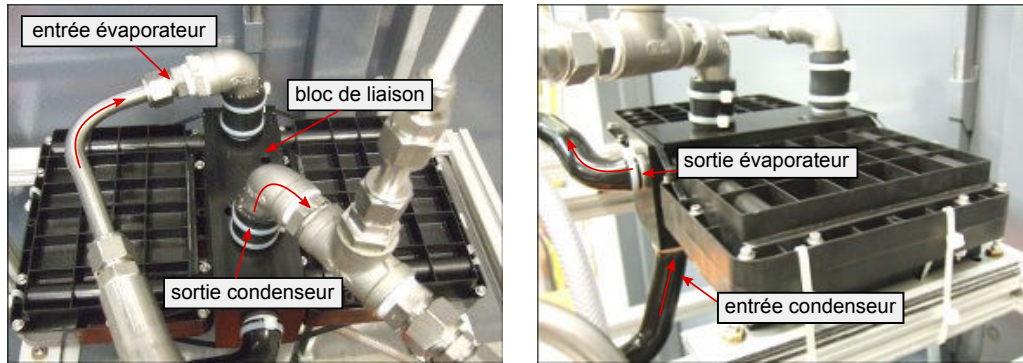


Figure 2.21.: module humidificateur composé de deux humidificateurs D-Point montés en parallèle.

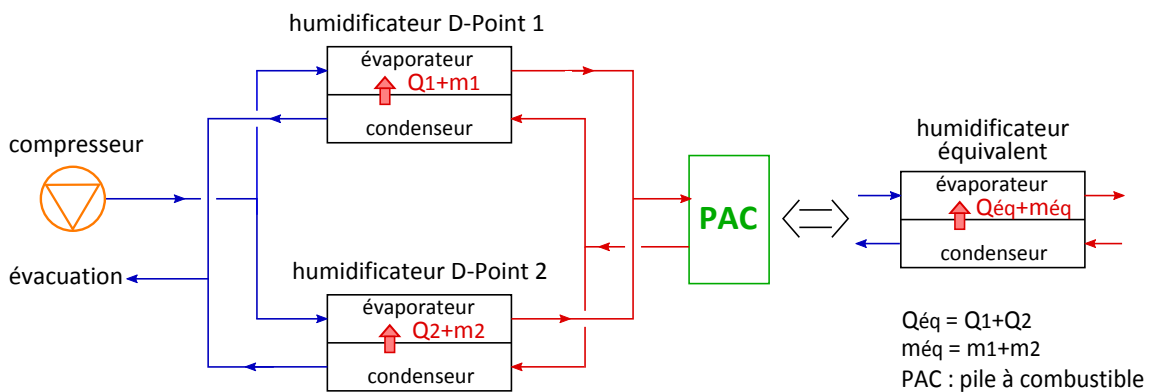


Figure 2.22.: fonctionnement de l'humidificateur du Mobixane et module équivalent.

En suivant la méthode des plans d'expériences, nous testons l'influence de plusieurs paramètres d'entrée sur les critères de performances définis précédemment en partie 1.3 du chapitre 1.

2.4.1. Grandeurs mesurées

Les critères de performances que nous avons présentés dans la partie 1.3 font intervenir plusieurs grandeurs : débits, pressions, températures et humidités spécifiques. Celles-ci doivent être connues en entrée et sortie de l'évaporateur et du condenseur, ainsi que dans les conditions ambiantes pour la température et la pression. La figure 2.23 schématise l'humidificateur et les différentes données nécessaires au calcul des critères de performances.

Parmi ces grandeurs, certaines n'ont pas besoin d'être mesurées. C'est le cas des débits de sortie d'évaporateur $\dot{m}_{se}$ et de sortie de condenseur $\dot{m}_{sc}$. En effet, comme nous l'avons vu à la section 1.3.2.1, le débit massique d'air humide $\dot{m}$ peut s'exprimer

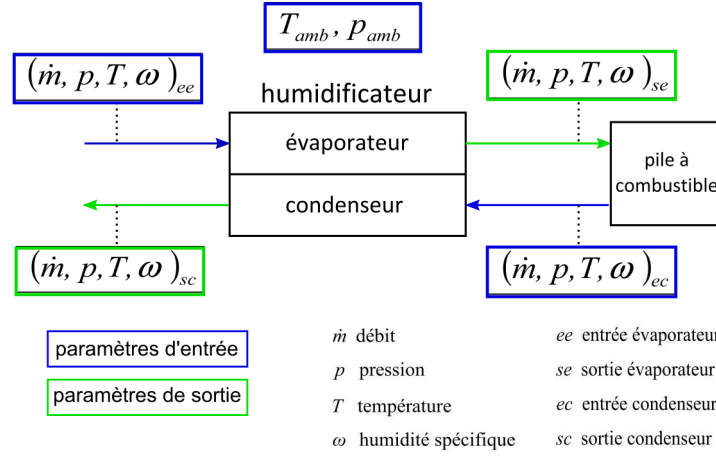


Figure 2.23.: grandeurs nécessaires au calcul des critères de performances.

en fonction du débit massique d'air sec $\dot{m}_{as}$ et de l'humidité spécifique de l'air ω selon la formule :

$$\dot{m} = \dot{m}_{as}(1 + \omega) \quad (2.24)$$

Les membranes séparant la partie évaporateur de la partie condenseur étant imperméables au gaz, d'après le principe de conservation de la masse, le débit d'air sec en sortie d'évaporateur, respectivement de condenseur, est égal au débit d'air sec en entrée d'évaporateur, respectivement de condenseur. La température des gaz en entrée d'évaporateur étant basse (inférieure à 13 °C), nous négligeons l'humidité spécifique ω_{ee} :

$$\dot{m}_{ee} = \dot{m}_{as,ee}(1 + \omega_{ee}) \simeq \dot{m}_{as,ee}$$

où $\dot{m}_{as,ee}$ est le débit régulé en amont de l'évaporateur.

Côté condenseur, le débit observé en aval de la pile est donné par :

$$\dot{m}_{ec} = \dot{m}_{as,ec}(1 + \omega_{ec})$$

où $\dot{m}_{as,ec}$ est le débit d'air sec en amont de la pile, et ω_{ec} l'humidité spécifique apportée par la pile en kg de vapeur par kg d'air sec.

Nous pouvons ainsi déduire le débit de sortie d'évaporateur :

$$\dot{m}_{se} = \dot{m}_{as,ee}(1 + \omega_{se}) \quad (2.25)$$

de même que le débit de sortie de condenseur :

$$\dot{m}_{sc} = \dot{m}_{as,ec}(1 + \omega_{sc}) \quad (2.26)$$

Les pressions, températures et humidités spécifiques doivent être mesurées à chaque entrée et sortie, au niveau de l'évaporateur et du condenseur.

2.4.2. Mise en œuvre

Afin de reproduire les conditions d'utilisation de l'humidificateur le plus fidèlement possible, nous avons utilisé un banc d'essais destiné à l'étude de piles à combustible de type PEM. Celui-ci est prévu pour accueillir des piles de puissance allant jusqu'à 10 kW et a la spécificité d'être équipé de bouilleurs permettant d'humidifier des gaz à des débits de l'ordre de 200 Nl/min. Ce dernier point nous intéresse particulièrement puisque sur le Mobixane, les gaz humides sortent des stacks à un débit maximal de 190 Nl/min. Le bouilleur se substitue donc aux stacks dans notre montage expérimental.

Pour simuler l'entrée de l'évaporateur et celle du condenseur, nous nous sommes connectés au réseau d'air comprimé du laboratoire. L'air a une pression de 10 bar et son point de rosée est de -20 °C. Puis il est détendu à 3 bar et distribué sur deux lignes : l'une correspondant à l'entrée évaporateur, l'autre à l'entrée condenseur. Le débit désiré sur chaque ligne est ensuite obtenu grâce à un régulateur de débit (Rd1, RD2).

Le banc humidificateur est placé dans une enceinte thermostatique régulant la température ambiante. La température minimale que l'on peut atteindre avec l'enceinte est de -16 °C.

2.4.2.1. Synoptique

Le montage expérimental est décrit par le synoptique de la figure 2.24.

Le circuit réfrigérant permet d'ajuster la température d'entrée d'évaporateur en jouant sur les vannes V1 et V2. Le bouilleur B dispose d'un bipasse (vanne V4) pour pouvoir ajuster l'hygrométrie des gaz en entrée de condenseur.

- humidité : des hygromètres capacitifs mesurent l'humidité relative ou hygrométrie Ψ en %HR. La relation entre l'humidité spécifique ω et l'humidité relative Ψ est donnée par l'équation suivante :

$$\omega = \frac{r}{r_v} \left(\frac{\Psi \cdot p_{vsat}}{p - \Psi \cdot p_{vsat}} \right) \quad (2.27)$$

Un hygromètre à miroir mesurant le point de rosée T_r des gaz est installé en sortie de condenseur. De plus grande précision, mais aussi plus coûteux qu'un hygromètre capacitif, il permet de vérifier la mesure fournie par l'hygromètre capacitif en sortie de condenseur. En effet, en sortie de condenseur, le gaz est froid (température proche de l'entrée évaporateur) et saturé en humidité. Or les hygromètres capacitifs, qui mesurent directement le taux d'humidité Ψ perdent en précision lorsque les hygrométries sont élevées et les points de rosée bas. L'hygromètre à miroir sert donc ici de capteur de référence.

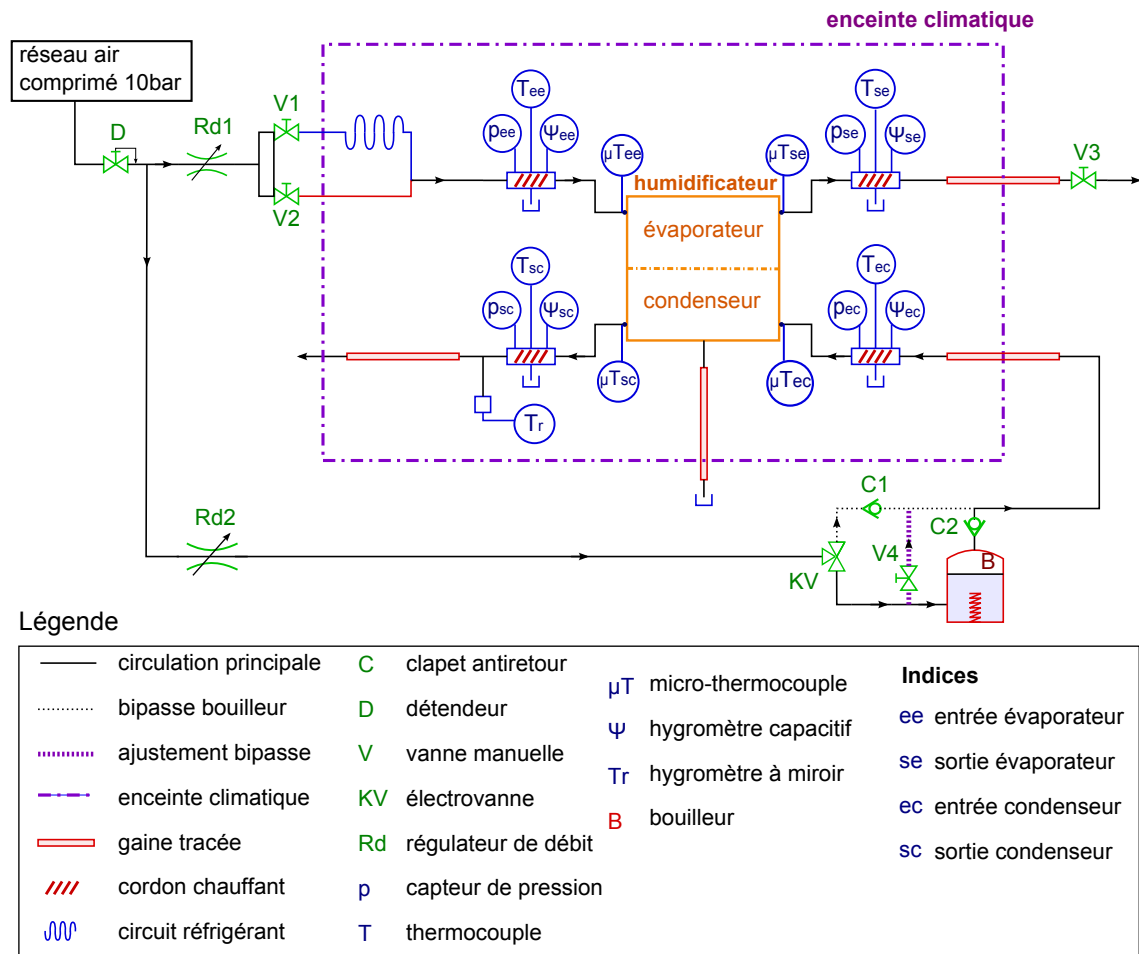


Figure 2.24.: synoptique du banc humidificateur.

- pression : des transmetteurs de pression piezorésistifs mesurent la pression à chaque entrée et sortie.
- température : des microthermocouples de type K sont calibrés à l'aide d'une sonde Pt100 et installés à chaque entrée et sortie. Les sondes Pt100 placées à proximité des hygromètres capacitifs permettent de calculer l'humidité spécifique avec précision.
- débit : les débits des gaz entrants sont contrôlés et mesurés à l'aide des régulateurs R_{d1} et R_{d2} .

2.4.2.2. Ligne évaporateur

Nous avons deux options pour simuler l'air qui entre dans l'évaporateur : soit utiliser directement le compresseur tel qu'il est installé sur le système, soit utiliser le réseau d'air comprimé en adaptant les caractéristiques du gaz (température et débit). Nous avons finalement retenu la deuxième option bien qu'elle nécessite plus d'outils et d'ajustements. Ce choix se justifie pour plusieurs raisons :

- le Mobixane ne permettait pas de faire tourner le compresseur en mode maintenance au moment du montage (défaut des cartes électriques),
- l'instrumentation impose un éloignement entre le compresseur et l'entrée de l'évaporateur, ceci implique de réchauffer les gaz pour garder une température de refoulement proche de la réalité à l'entrée de l'évaporateur,
- le compresseur ayant un taux de compression faible (environ 100 mbar), les pertes de charge induites par l'instrumentation et les gaines tracées ne permettent pas de tester les points de fonctionnement pour des débits élevés.

La pression en entrée d'évaporateur est ajustée par l'intermédiaire d'une vanne V qui simule les pertes de charge cumulées des stacks et du condenseur (Figure 2.25).

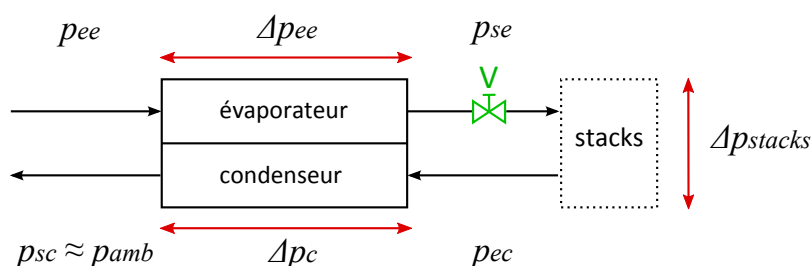


Figure 2.25.: pressions et pertes de charge.

Cette pression peut s'écrire en fonction de la perte de charge générée par l'évaporateur (Δp_e), les stacks (Δp_{stacks}) et le condenseur (Δp_c) :

$$p_{ee} = \Delta p_e + \Delta p_{stacks} + \Delta p_c + p_{sc}$$

2.4.2.3. Ligne condenseur

Rappelons brièvement le chemin des gaz, depuis l'entrée de l'évaporateur jusqu'à l'entrée du condenseur. Après avoir traversé l'évaporateur, l'air sec et froid qui sortait du compresseur (entrée évaporateur) est chaud et humide (sortie évaporateur). Il parcourt les stacks, en ressort presque saturé en vapeur d'eau et à une température proche de celle des stacks, puis rejoint l'entrée du condenseur.

Le bouilleur installé sur le banc d'essais (Figure 2.26a) représente l'équivalent des stacks d'un point de vue thermodynamique : il permet de réchauffer le gaz et d'ajuster son point de rosée. Le réglage de la température du gaz se fait à l'aide de la combinaison de lignes chauffées et de cordons chauffants (Figure 2.26b). Un séparateur de phase est monté à la suite du bouilleur dans le but de séparer la phase liquide de la phase gazeuse en sortie de bouilleur (Figure 2.26a). Grâce à ce dispositif, on évite que de l'eau liquide charriée par le gaz n'atteigne l'entrée du condenseur. Nous sommes ainsi assurés que le fluide qui arrive au condenseur est monophasique.

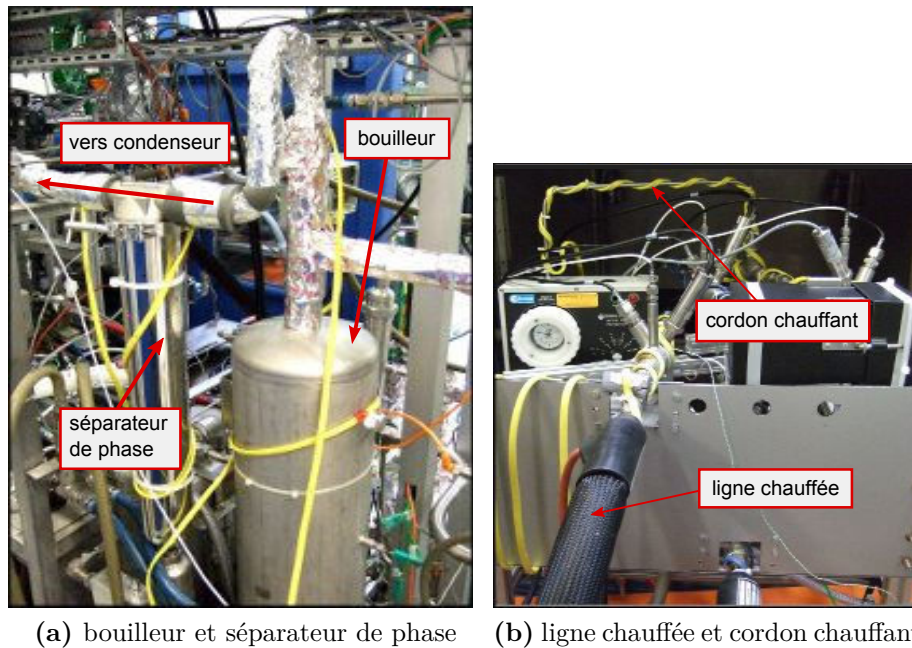


Figure 2.26.: banc d'essais.

2.4.2.4. Système d'acquisition

Le banc d'essais est équipé d'un système d'acquisition NI-PXI-8186 ainsi que d'un châssis NI SCXI-1001 sur lequel sont connectés les modules suivants : SCXI-1102, SCXI-1104C (x2), SCXI-1303 (x2), SCXI-1313 (x3), SCXI-1326.

2.4.3. Enregistrements des mesures et calculs des réponses

Parmi les grandeurs thermodynamiques que nous mesurons, certaines ont besoin de plus de temps pour atteindre une valeur stable. C'est le cas des températures et des taux d'humidité. D'autre part, nous nous intéressons ici uniquement au comportement du système en régime permanent. Une fréquence d'acquisition de 0,5 Hz est donc suffisante et évite de travailler avec des fichiers volumineux. Pour un réglage des paramètres d'entrée donné, une fois que les grandeurs mesurées sont stabilisées, nous procédons à un enregistrement durant 10 min. La réponse de l'humidificateur est ensuite calculée à partir des valeurs moyennes des mesures.

2.4.4. Instrumentation : plage de fonctionnement et précision

Afin de pouvoir évaluer l'incertitude commise sur le calcul des différents critères de performances, il est nécessaire de connaître la précision des mesures de la figure 2.23. Les précisions des instruments de mesures sont listées dans le tableau 2.13.

Remarque : nous ne tenons pas compte de l'incertitude introduite par le système d'acquisition pour estimer l'erreur sur le modèle liée aux mesures. Celle-ci est en effet négligeable par rapport l'incertitude qui accompagne la mesure des capteurs.

	type	gamme	précision
hygromètres capacitifs	Vaisala HMT 337	0...100 % HR -40 °C...+180 °C	$\pm(1,5 + 0,015x) \%HR$
hygromètre à miroir	M4 - SIM 12H	-40...60 °C T_d	$\pm 0,2\text{ °C}$
sonde Pt100	RTD 1/3 Class B	-50...500 °C	$\pm(2,10^{-3}x + 0,15)\text{ °C}$
transmetteurs pression	PR23	0...1 bar	$\pm 1\text{ mbar}$
régulateur débit évap.	Brooks 5853s	0...250 Nl/min	$\pm(0,007x + 0,5)\text{ Nl.min}^{-1}$
régulateur débit cond.	Brooks 5853s	0...1000 Nl/min	$\pm(0,007x + 2)\text{ Nl.min}^{-1}$

Tableau 2.13.: précision et gamme des capteurs. x est la mesure instantanée.

2.4.5. Méthode des plans d'expériences appliquée à l'humidificateur

2.4.5.1. Réduction des paramètres réglables

C'est à partir des paramètres d'entrée explicités sur la figure 2.23 que nous allons élaborer un modèle comportemental de l'humidificateur. L'humidificateur peut être assimilé à une boîte noire dont on tente d'expliquer le fonctionnement avec des variables maîtrisables. Notre approche étant expérimentale, il est important de restreindre le nombre de ces paramètres d'entrée pour diminuer le nombre d'expériences nécessaires à l'étude de leur influence sur le système.

Cette section est consacrée à la réduction du nombre de paramètres d'entrée qui interviendront dans l'expression de notre modèle. Les paramètres intervenant directement dans l'expression du modèle sont dits **primaires**. Nous appelons **secondaires** les paramètres pouvant s'exprimer à partir de paramètres primaires et intervenant indirectement dans l'expression du modèle. Ces derniers sont en quelque sorte des paramètres implicites.

Débits

Connaissant le débit d'air en entrée de pile (*ie*, en entrée d'évaporateur) et la stoechiométrie, on peut calculer la quantité d'oxygène consommé et ainsi le débit d'air en sortie de pile (*ic*, en entrée de condenseur) :

$$\dot{m}_{ec} = \dot{m}_{ee} \left(1 - \frac{\chi_{O_2} M_{O_2}}{\nu M_{air}} \right) \quad (2.28)$$

où $\dot{m}$ est le débit massique en g/s, χ_{O_2} la fraction molaire de l'oxygène dans l'air ($\chi_{O_2}=0,21$), M la masse molaire en g/mol et ν la stœchiométrie côté air.

Le débit $\dot{m}_{ec}$ se déduit de $\dot{m}_{ee}$: il n'y a qu'un seul débit intervenant dans le modèle. Le débit $\dot{m}_{ec}$ devra néanmoins être réglé en respectant l'équation (2.28). **Le débit $\dot{m}_{ee}$ est un paramètre primaire et le débit $\dot{m}_{ec}$ un paramètre secondaire dépendant de $\dot{m}_{ee}$.**

Remarque : pour une raison de commodité, nous utiliserons les débits $\dot{V}$ exprimés en Nl.min^{-1} . L'expression de V en fonction de χ_{O_2} , M et ν est détaillée en annexe B.

Pressions

- entrée évaporateur : grâce à la caractérisation du compresseur détaillée en partie 2.3, nous pouvons exprimer la pression de refoulement réduite, *i.e.* $p_{red,ee}$, en fonction du débit réduit $\dot{V}_{red,ee}$ en appliquant les coefficients du réseau (Tableau 2.10) à l'équation (2.12). Par conséquent, **la pression p_{ee} est un paramètre secondaire n'intervenant pas directement dans le modèle.**
- entrée condenseur : la pression en entrée de condenseur p_{ec} étant imposée par la perte de charge du condenseur, ce paramètre est subi. **p_{ec} n'intervient pas directement dans le modèle et ne nécessite aucun réglage.**
- ambiance : la pression ambiante p_{amb} ne peut être ajustée, et nous négligerons son impact sur le comportement de l'humidificateur devant les autres paramètres. **p_{amb} n'intervient pas dans le modèle.**

Températures

- entrée évaporateur : grâce à la caractérisation du compresseur détaillée en partie 2.3, nous pouvons exprimer la température de refoulement T_{ee} en fonction du débit réduit $\dot{V}_{red,ee}$ en appliquant les coefficients du réseau (Tableau 2.11) à l'équation (2.14). **La température T_{ee} est un paramètre secondaire qui n'intervient pas dans le modèle mais devra toutefois être réglé à l'aide de l'équation (2.14).**
- entrée condenseur : la température en entrée de condenseur T_{ec} découle directement de la température des stacks. **T_{ec} est un paramètre a priori influent que nous devons contrôler et intégrer dans le modèle.**
- ambiance : la température ambiante T_{amb} influence a priori le comportement de l'humidificateur. **T_{amb} est un paramètre réglable que nous intégrons dans le modèle.**

Hygrométries

Bien que l'humidité spécifique soit la grandeur utilisée dans le calcul des critères de performances de l'humidificateur, nous utiliserons l'humidité relative comme variable de réglage. Ce choix se justifie pour une raison essentielle : un gaz saturé en vapeur d'eau ($\Psi = 1$) à 20 °C a une humidité spécifique ω de 14,7 g d'eau/kg d'air sec, et cette humidité spécifique pour le même gaz élevé à 70 °C correspond à une humidité relative Ψ de 0,08. Autrement dit, dans le deuxième cas, le gaz n'utilise que 8% de sa "capacité de stockage" de l'eau. Puisque qu'un humidificateur a vocation à amener un gaz sec vers un état le plus proche possible de la saturation, si l'on fixe un niveau d'humidité spécifique et que l'on fait varier la température du gaz, nous nous trouverons dans des configurations où l'humidificateur n'humidifie pas le gaz qui entre dans l'évaporateur. Pour que les essais couvrent une large plage de fonctionnement, il est donc préférable de travailler avec le taux d'humidité Ψ qui s'apparente à un degré de saturation.

- entrée évaporateur : le gaz issu du réseau est sec, son point de rosée se situe à -20°C , soit une humidité spécifique de 0,64 g d'eau/kg d'air sec. Nous faisons l'hypothèse que son hygrométrie n'influence pas le comportement de l'humidificateur. En pratique, cette hypothèse sera valable pour tout fonctionnement du Mobixane à température négative puisqu'un air saturé à 0 °C possède une humidité spécifique de 3,77 g d'eau/kg d'air sec, ce qui est bien inférieur aux 152 g d'eau/kg d'air sec que l'on trouve en sortie de pile lorsque les stacks sont à une température de 60 °C. **L'hygrométrie Ψ_{ee} ne participe donc pas au modèle et ne nécessite pas de réglage.**
- entrée condenseur : l'eau produite par les stacks durant leur fonctionnement humidifie l'air qui est redirigé vers l'entrée du condenseur. L'humidité des gaz en entrée de condenseur est donc a priori un facteur influençant les performances de l'humidificateur. Son réglage est permis par le bouilleur installé sur le banc d'essais. **L'hygrométrie Ψ_{ec} participe au modèle et sera contrôlée. C'est un paramètre primaire.**

Stœchiométrie

Comme nous l'avons vu au paragraphe consacré aux débits, la stœchiométrie ν permet de s'affranchir du débit en entrée de condenseur. **C'est un paramètre primaire que nous devons contrôler et intégrer dans le modèle.**

2.4.5.2. Bilan des paramètres réglables

Si nous résumons ce qui a été dit sur l'ensemble des paramètres d'entrées, nous sommes passés d'un modèle comportemental initial représenté par la formule (2.29),

à un modèle simplifié représenté par la formule (2.30).

$$\text{critère de performance initial} = f(\dot{m}_{ee}, \dot{m}_{ec}, p_{ee}, p_{ec}, T_{ee}, T_{ec}, \omega_{ee}, \omega_{ec}, T_{amb}, p_{amb}) \quad (2.29)$$

$$\text{critère de performance final} = f(\dot{V}_{ee}, \nu, T_{ec}, \Psi_{ec}, T_{amb}) \quad (2.30)$$

Ainsi, nous avons réduit à cinq le nombre de paramètres d'entrées qui était initialement à dix. Cela permet de simplifier considérablement l'étude de l'humidificateur, comme nous l'avons souligné à la section 2.1. En fait, les paramètres secondaires $\dot{m}_{ec}$, p_{ee} , p_{ec} , T_{ee} et ω_{ee} peuvent s'écrire en fonction des paramètres primaires $\dot{V}_{ee}$, ν , T_{ec} , Ψ_{ec} et T_{amb} .

Le tableau 2.14 classe les paramètres (facteurs) d'entrées selon qu'ils sont primaires ou secondaires, à contrôler ou subis. Ces derniers sont imposés par la configuration du système lors de l'essai et ne nécessitent pas de réglage. Les paramètres secondaires n'interviennent pas directement dans l'explication de la réponse de l'humidificateur : ils ne seront pas présents dans l'expression du modèle. Par la suite, nous appellerons **contraste** une combinaison linéaire de **facteurs influents**.²

	primaire					secondaire		
contrôlé	$\dot{V}_{ee}$	ν	T_{ec}	Ψ_{ec}	T_{amb}	$\dot{V}_{ec}$	p_{ee}	T_{ee}
subi	/					p_{ec}	p_{sc}	Ψ_{ee}

Table 2.14.: paramètres d'entrée.

2.4.6. Construction du plan d'expériences

Maintenant que nous avons optimisé le nombre de paramètres d'entrées (Paragraphe 2.4.5.2), il nous reste à définir le domaine expérimental de l'étude. Pour cela, il nous faut établir le domaine de validité de chaque facteur. Celui-ci doit correspondre à des conditions d'utilisation du système qui soient à la fois représentatives et le plus étendu possible.

2.4.6.1. Définition du domaine expérimental

D'après les conditions de fonctionnement du système, nous définissons le domaine expérimental suivant :

2. L'expression *paramètre* est ici équivalente au terme *facteur*.

	$\dot{V}_{ee}$	T_{ec}	T_{amb}	ν	Ψ_{ec}
niveau bas (-1)	60 Nl/min	20 °C	-16 °C	1,7	0,50
niveau haut (+1)	190 Nl/min	70 °C	-2 °C	3,3	0,95

Table 2.15.: domaine expérimental pour l'étude de l'humidificateur.

2.4.6.2. Construction du premier plan fractionnaire

Les expériences que nous allons mener ont pour objectif d'exprimer la réponse y du système (critère de performances : CEM, η_{cons} , η_{II} ou ζ) en fonction des cinq facteurs influents que nous avons identifiés (facteurs primaires du tableau 2.14). Nous les nommerons A , B , C , D et E sans connaître pour l'instant à quel facteur renvoie chaque lettre.

Le plan complet pour l'étude de 5 facteurs à 2 niveaux prévoit 2^5 essais. Au lieu de ces 32 essais, nous pourrions construire un plan fractionnaire 2^{5-1} en suivant l'exemple du paragraphe 2.1.3.4. Nous nous retrouverions alors avec 16 essais à réaliser.

Une autre alternative consiste à construire un premier plan fractionnaire 2^{5-2} et d'en tirer un maximum d'informations. Celles-ci nous permettront soit d'orienter les prochains essais, soit de mettre un terme à la campagne dans le cas où les 8 essais seraient suffisants pour comprendre le système. Si nous sommes amenés à refaire des essais, nous pourrions toujours choisir un plan complémentaire du plan 2^{5-2} pour nous retrouver à un plan final comportant 16 essais. C'est la méthode que nous retiendrons [122].

Matrice des effets du plan complet 2^3

La matrice des effets d'un plan complet 2^3 est représentée dans le tableau 2.16.

Nous avons simplifié l'écriture dans le tableau 2.16, en remplaçant -1 et +1 par - et +. I représente la moyenne. En plaçant les effets correspondant aux facteurs E et D respectivement dans les colonnes 4 et 7 de la matrice (2.16), nous générons des alias (Paragraphe 2.1.3.4). Ainsi, nous définissons le contraste h_1 rapporté à la colonne 1 comme la somme : $h_1 = A + B.E = 1/8(-y_1 + y_2 - y_3... + y_8)$. Soit h_j le contraste de la $j^{\text{ème}}$ colonne. L'ensemble des contrastes du plan 2^{5-2} s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
 h_0 &= I \\
 h_1 &= A + B.E \\
 h_2 &= B + A.E \\
 h_3 &= C + D.E \\
 h_4 &= A.B + C.D + E \\
 h_5 &= B.C + A.D \\
 h_6 &= A.C + B.D \\
 h_7 &= D + C.E
 \end{aligned} \tag{2.31}$$

	0	1	2	3	4	5	6	7
n° essai	<i>I</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>A.B</i>	<i>B.C</i>	<i>A.C</i>	<i>A.B.C</i>
1	+	-	-	-	+	+	+	-
2	+	+	-	-	-	+	-	+
3	+	-	+	-	-	-	+	+
4	+	+	+	-	+	-	-	-
5	+	-	-	+	+	-	-	+
6	+	+	-	+	-	-	+	-
7	+	-	+	+	-	+	-	-
8	+	+	+	+	+	+	+	+

Table 2.16.: matrice des effets d'un plan 2^3 .

Les cinq facteurs influents que nous avons retenus sont : $\dot{V}_{ee}$, T_{ec} , T_{amb} , Ψ_{ec} et ν . Afin d'annuler le maximum de contrastes ou d'aliaser les facteurs avec une interaction supposée négligeable, nous assimilerons la température T_{ec} au facteur B , la température T_{amb} à C , le débit $\dot{V}_{ee}$ à A , la stoechiométrie ν à D et par déduction, l'hygrométrie Ψ_{ec} au facteur E :

lettre	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
facteur correspondant	$\dot{V}_{ee}$	T_{ec}	T_{amb}	ν	Ψ_{ec}

L'annexe C.1 décrit en détail la construction du plan fractionnaire 2^{5-2} et la génération d'alias.

2.4.7. Résultats et analyse des premiers essais

Dans cette section, nous analysons les résultats issus du premier plan d'expériences. Les outils d'analyse de la variance nous permettent de déterminer si un critère de performances (CEM, η_{cons} , η_{II} ou ζ) peut être modélisé sous une forme linéaire. Si un modèle est sans biais et que la régression est significative, il est ensuite possible d'effectuer un test de Student afin de connaître les facteurs et interactions dont les effets sont négligeables.

2.4.7.1. Modèle linéaire

Étant donné que chaque facteur du plan d'expériences ne comporte que deux niveaux, nous nous limitons ici aux modèles linéaires. Pour décrire les variations d'une

réponse y en fonction des **variables explicatives** $F_1, F_2, \dots, F_k$, nous utilisons la forme linéaire suivante :

$$y = a_0 + a_1(F_1) + a_2(F_2) + \dots + a_k(F_k) + e \quad (2.32)$$

où les a_j sont les coefficients inconnus du modèle et e l'erreur aléatoire.

En reprenant l'expression des contrastes (2.31) et en adaptant la formule générale (2.32) d'un modèle linéaire, la relation entre la réponse et les variables explicatives aura pour expression :

$$y = a_0 + a_1(A \cup B.E) + a_2(B \cup A.E) + a_3(C \cup D.E) + a_4(E \cup A.B \cup C.D) + a_5(B.C \cup A.D) + a_6(A.C \cup B.D) + a_7(D \cup C.E) + e \quad (2.33)$$

où le symbole $\cup$ signifie que l'on peut choisir indifféremment l'une des actions contenues dans la parenthèse.

Si en comparant les valeurs expérimentales aux valeurs calculées nous remarquons un trop grand écart, il faudra rechercher un modèle polynomial. La recherche d'un modèle polynomial implique un nombre de niveaux supérieurs à 2 et donc des essais supplémentaires. Pour plus de détails sur le modèle linéaire, l'écriture matricielle et l'adimensionnement des variables, nous invitons le lecteur à se référer aux annexes C.2, C.3 et C.4.

2.4.7.2. Analyse de la variance

L'analyse de la variance (ANOVA) dans le cadre des plans d'expériences a pour objectif de détecter et de hiérarchiser les influences des actions du modèle. On s'interroge alors sur l'influence et la signification de chaque action. Ceci revient à se demander si les variations de la réponse sont causées par les variations de l'action entre ses deux niveaux ou par les fluctuations liées à la dispersion de la réponse (test F de Fisher-Snedecor). L'analyse de la variance consiste à réaliser deux tests. Le premier est le test du biais qui compare la variance des résidus avec la variance des mesures. Si le modèle est sans biais, on effectue un deuxième test pour étudier la signification de la régression.

Ces tests sont détaillés en annexe D.2 à travers l'exemple de la CEM.

D'après l'équation du modèle 2.33, la réponse y s'exprime en fonction d'un terme constant et de 7 actions ayant chacune un degré de liberté. Le nombre de degrés de liberté du modèle sera donc $L = 8$. En d'autres termes, il faut au minimum 8 essais pour pouvoir calculer les coefficients du modèle.

Une particularité du plan que nous avons construit est que le nombre d'essais (en dehors des points au centre du domaine) est égal au nombre de variables explicatives du modèle. On dit que **le plan est saturé** : on ne peut pas effectuer l'analyse de la

variance. Pour remédier à ce problème, nous avons ajouté des essais supplémentaires au centre du domaine d'étude :

	$\dot{V}_{ee}$	T_{ec}	T_{amb}	ν	Ψ_{ec}
point central	125 Nl/min	45 °C	-9 °C	2,5	0,72

Les point centraux ont été ajoutés à la matrice du tableau 2.16. Ils fournissent des informations sur la **variance des mesures** et permettent de valider le modèle. Une autre façon de calculer la variance des mesures consiste à doubler le plan d'expériences en réalisant chaque essais deux fois ; mais l'on comprendra que cette méthode est beaucoup moins économique vis-à-vis du nombre d'essais [122].

La recherche de biais et le test de signification de la régression peuvent se rassembler dans un **tableau d'analyse de la variance** :

	$\sum$ des carrés	ddl	variance
total	$SCT = y'y$	N	SCT/N
régression	$SCREG = \hat{a}'X'y$	$L = k + 1$	$SCREG/L$
résidus	$SCRES = SCT - SCREG$	$l_{RES} = N - L$	$SCRES/l_{RES}$
recherche de biais		régression	
F_{exp}	$\frac{SCRES/l_{RES}}{s^2}$	F_{exp}	$\frac{SCREG/L}{SCRES/l_{RES}}$
F_{théorie}	$F_{0,95}(l_{RES}; l_{mes})$	F_{théorie}	$F_{0,95}(L; l_{RES})$
biais	oui/non	significative	oui/non

Table 2.17.: analyse de la variance.

La somme des carrés totaux SCT, somme des carrés des résidus SCRES et la somme des carrés de la régression SCREG sont explicités en annexe D.2. Le test F de Fisher-Snedecor est également décrit en annexe D.1.

2.4.7.3. Incertitude sur les coefficients

Si le modèle s'avère sans biais et que la régression est significative, nous étudions la signification des coefficients en réalisant un **test de Student**. Il permet d'évaluer l'incertitude δ_i que comporte l'estimation $\hat{a}_i$ du coefficient a_i . L'expression de l'intervalle de confiance à 95% pour $\hat{a}_i$ est :

$$[\hat{a}_i - \delta_i ; \hat{a}_i + \delta_i] \quad (2.34)$$

tel que :

$$\delta_i = t_{0,975}(l_{\text{mes}}) \sqrt{\text{Var}(\hat{a}_i)} \quad (2.35)$$

où $t_{0,975}(l_{\text{mes}})$ est le coefficient de Student pour un degré de liberté de la variance des mesures l_{mes} . Si l'intervalle de confiance de $\hat{a}_i$ contient la valeur 0, $\hat{a}_i$ est jugé non significatif. Dans le cas contraire on peut conclure que $\hat{a}_i$ est significatif avec le risque de commettre une erreur inférieure à 5%. Le test de Student appliqué à la CEM est présenté en annexe D.2.6.

2.4.7.4. Conclusion sur les premiers essais

Le tableau 2.18 montre les résultats du test de biais et la signification de la régression pour la consommation énergétique massique CEM, l'efficacité exergetique η_{II} , la consommation opératoire unitaire d'exergie η_{cons} et le rendement exergetique ζ . Nous constatons que seul le rendement exergetique peut être modélisé sans biais (18, $2 < 19$) et avec une régression très significative ($F_{\text{exp}} \gg F_{\text{théorie}}$). Les autres critères de performances ne peuvent donc être approchés par un modèle linéaire.

		CEM	η_{II}	η_{cons}	ζ
biais	F_{exp}	803	405	637	18,12
	$F_{\text{théorie}}$	19,0	19,0	19,0	19,0
modèle biaisé ?		oui	oui	oui	non
régression	F_{exp}	5,68	3,62	4,29	102
	$F_{\text{théorie}}$	19,4	19,4	19,4	19,4
régression significative ?		non	non	non	oui

Table 2.18.: test du biais et signification de la régression pour CEM, η_{II} , η_{cons} et ζ .

Nous indiquons dans le tableau 2.19 la variance sur les estimations $\hat{a}_i$ des coefficients a_i ainsi que l'incertitude δ_i correspondante pour le rendement exergetique. Nous constatons que les intervalles de confiance des coefficients $\hat{a}_3$ (A) et $\hat{a}_5$ (BC) contiennent la valeur 0. Par conséquent, nous pouvons négliger C et $B.C$ dans l'expression du modèle (2.33). L'estimation $\hat{\zeta}$ de la réponse ζ devient alors :

$$\begin{aligned} \hat{\zeta} = & \hat{a}_0 + \hat{a}_1(A \cup B.E) + \hat{a}_2(B \cup A.E) + \hat{a}_4(E \cup A.B \cup C.D) + \hat{a}_6(A.C \cup B.D) \\ & + \hat{a}_7(D \cup C.E) \end{aligned} \quad (2.36)$$

		$\hat{a}$	$Var(\hat{a})$	δ_i
I	$\hat{a}_0$	7,12E-01	3,31E-05	2,48E-02
$A(\dot{V}_{ee})$	$\hat{a}_1$	-7,66E-02	4,13E-05	2,76E-02
$B(T_{ec})$	$\hat{a}_2$	4,17E-02	3,70E-05	2,62E-02
$C(T_{amb})$	$\hat{a}_3$	1,02E-03	3,77E-05	2,64E-02
$E(\Psi_{ec})$	$\hat{a}_4$	5,30E-02	3,85E-05	2,67E-02
$B.C$	$\hat{a}_5$	2,03E-02	3,30E-05	2,47E-02
$A.C$	$\hat{a}_6$	-2,71E-02	3,30E-05	2,47E-02
$D(\nu)$	$\hat{a}_7$	-4,17E-02	4,40E-05	2,85E-02

Table 2.19.: coefficients significatifs - rendement exergetique ζ .

Nous effectuerons donc le choix du plan complémentaire en fonction des résultats de l'analyse statistique appliquée au rendement exergetique.

2.4.8. Choix du plan complémentaire

Le plan d'expériences complémentaire a pour objectif de séparer les effets d'actions jusqu'à présent confondus avec les effets d'autres actions. Nous faisons les deux hypothèses suivantes :

1. si l'effet d'un contraste est négligeable, alors l'effet de chaque action composant ce contraste est négligeable
2. si un facteur est négligeable, toute interaction entre ce facteur et un autre facteur est négligeable

D'après ces hypothèses et à partir des résultats du tableau 2.19, l'expression des contrastes (2.31) devient alors :

$$\begin{aligned}
 h_0 &= I \\
 h_1 &= A + B.E \\
 h_2 &= B + A.E \\
 h_3 &\simeq 0 \\
 h_4 &\simeq E + A.B \\
 h_5 &\simeq 0 \\
 h_6 &\simeq B.D \\
 h_7 &\simeq D
 \end{aligned} \tag{2.37}$$

Il ne nous reste donc plus que trois contrastes à "éclaircir" : h_1 , h_2 et h_4 .

Construisons un nouveau plan d'expériences tel que les contrastes h'_1 , h'_2 et h'_4 aient pour expressions :

$$\begin{aligned} h'_1 &= A - B.E \\ h'_2 &= B - A.E \\ h'_4 &= E - A.B \end{aligned} \quad (2.38)$$

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>y</i>
essai	$\dot{V}_{ee}$	T_{ec}	T_{amb}	ν	Ψ_{ec}	ζ
1	60	20	-16	1,7	95	0,79
2	190	20	-16	3,3	50	0,55
3	60	70	-16	3,3	50	0,68
4	190	70	-16	1,7	95	0,75
5	60	20	-2	3,3	95	0,74
6	190	20	-2	1,7	50	0,50
7	60	70	-2	1,7	50	0,83
8	190	70	-2	3,3	95	0,68
9	60	20	-16	1,7	50	0,92
10	190	20	-16	3,3	95	0,58
11	60	70	-16	3,3	95	0,65
12	190	70	-16	1,7	50	0,75
13	60	20	-2	3,3	50	0,78
14	190	20	-2	1,7	95	0,50
15	60	70	-2	1,7	95	0,71
16	190	70	-2	3,3	50	0,75
pt central	125	45	-9	2,5	72,5	0,75
17	160	60	-16	2,5	90	0,76

Table 2.20.: plan d'expériences 2^{5-1} constitué de deux plans fractionnaires complémentaire 2^{5-2} et valeurs expérimentales de ζ . Les débits sont exprimés en Nl.min^{-1} , les températures en $^{\circ}\text{C}$, l'humidité relative en % et les pressions en mbar.

Dans ce cas, nous pourrions isoler chaque action :

$$\begin{aligned}
A &= \frac{1}{2}(h_1 + h'_1) & B.E &= \frac{1}{2}(h_1 - h'_1) \\
B &= \frac{1}{2}(h_2 + h'_2) & A.E &= \frac{1}{2}(h_2 - h'_2) \\
E &= \frac{1}{2}(h_4 + h'_4) & A.B &= \frac{1}{2}(h_4 - h'_4)
\end{aligned}$$

La construction d'un tel plan repose sur le générateur d'alias $I = -A.B.E$ (Annexe C.1.1). Concrètement, cela se traduit par un plan identique au premier, à l'exception de la colonne Ψ_{ec} qui s'obtient en inversant les niveaux de la colonne Ψ_{ec} du premier plan fractionnaire. Le tableau 2.20 rassemble la matrice des effets du premier plan (essais 1 à 8) et celle du plan complémentaire (essais 9 à 16). L'essai n° 17 (essai hors plan) sera utilisé avec les points centraux pour valider le modèle.

2.4.9. Modèle comportemental linéaire

Dans cette section, nous présentons la démarche permettant de réduire le nombre de degrés de liberté du modèle en effectuant une analyse de la variance et un test de Student. Une interprétation du modèle final à 7 degrés de liberté est ensuite proposée en vue de fournir les recommandations utiles au fonctionnement optimal de l'humidificateur.

2.4.9.1. Modèle à 12 degrés de liberté

Le modèle comportemental de l'humidificateur adapté au rendement exergetique et réalisé à partir du plan 2^{5-1} (Tableau 2.20) possède 12 degrés de liberté. Le nombre d'essais étant supérieur au nombre de degrés de liberté, **le plan n'est pas saturé** et il n'est pas nécessaire d'y ajouter d'autres essais. La relation entre la réponse et les variables explicatives aura pour expression :

$$\begin{aligned}
\zeta = & a_0 + a_1(A) + a_2(B) + a_3(C) + a_4(E) + a_5(A.D) + a_6(B.D) \\
& + a_7(D) + a_8(B.E) + a_9(A.E) + a_{10}(D.E) + a_{11}(A.B) + e
\end{aligned} \tag{2.39}$$

où les a_j sont les coefficients inconnus du modèle et e l'erreur aléatoire.

L'analyse de la variance révèle que le modèle est sans biais et que la régression est très significative. L'incertitude sur les coefficients du modèle va nous permettre d'éliminer les actions peu significatives. Les résultats sont donnés dans le tableau 2.21.

		$\hat{a}$	$Var(\hat{a})$	δ_i
I	$\hat{a}_0$	6,97E-01	1,90E-05	1,87E-02
$A(\dot{V}_{ee})$	$\hat{a}_1$	-7,14E-02	2,06E-05	1,95E-02
$B(T_{ec})$	$\hat{a}_2$	3,07E-02	2,07E-05	1,96E-02
$C(T_{amb})$	$\hat{a}_3$	-7,82E-03	2,04E-05	1,94E-02
$E(\Psi_{ec})$	$\hat{a}_4$	-2,13E-02	2,04E-05	1,94E-02
$B.C + A.D$	$\hat{a}_5$	3,32E-02	2,17E-05	2,00E-02
$A.C + B.D$	$\hat{a}_6$	-1,48E-02	2,17E-05	2,00E-02
$D(\nu)$	$\hat{a}_7$	-2,51E-02	2,23E-05	2,03E-02
$B.E$	$\hat{a}_8$	-1,07E-02	2,23E-05	2,03E-02
$A.E$	$\hat{a}_9$	1,90E-02	2,21E-05	2,02E-02
$D.E$	$\hat{a}_{10}$	1,10E-02	2,44E-05	2,13E-02
$C.D + A.B$	$\hat{a}_{11}$	7,67E-02	2,35E-05	2,08E-02

Table 2.21.: signification des coefficients pour le modèle à 12 degrés de liberté. Les cases colorées correspondent aux coefficients non significatifs.

Le modèle à 12 degrés de liberté obtenu à partir du plan d'expériences 2^{5-1} nous confirme que l'influence de la température ambiante T_{amb} n'est pas significative. En revanche, le contraste $h_6 = B.C + A.D$, significatif pour la régression issue du premier plan fractionnaire, est devenu négligeable ; et inversement pour le contraste h_5 qui lui est devenu significatif. Nous accorderons bien entendu plus de crédit aux résultats obtenus avec le plus grand nombre d'essais. Par ailleurs, les essais complémentaires ont révélé d'autres actions négligeables auparavant confondues avec les facteurs de l'étude. Ainsi, nous pouvons considérer que les interactions $B.E$, $A.E$ et $D.E$ n'ont pas d'influence significative sur la régression.

Ceci nous conduit au modèle linéaire simplifié suivant :

$$\hat{\zeta} = \hat{a}_0 + \hat{a}_1 A + \hat{a}_2 B + \hat{a}_4 E + \hat{a}_7 D + \hat{a}_5 A.D + \hat{a}_{11} A.B \quad (2.40)$$

Il nous faut maintenant valider le modèle à 7 degrés de liberté de l'équation (2.40).

2.4.9.2. Validation du modèle à 7 degrés de liberté

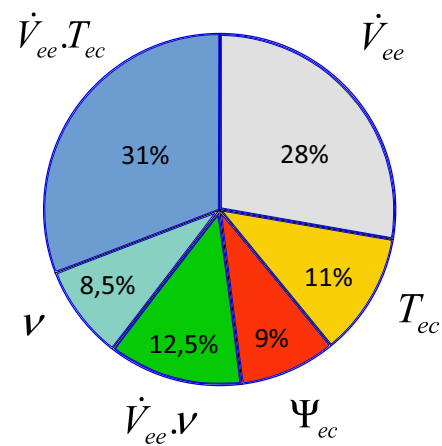
Pour cela nous suivons la même méthode que précédemment en établissant le tableau 2.22 d'analyse de la variance.

	$\sum$ des carrés	l	variance
total	8,019	16	$5,011.10^{-1}$
régression	8,003	7	1,143
résidus	$1,564.10^{-2}$	9	$1,737.10^{-3}$
recherche de biais		régression	
F_{exp}	5,77	F_{exp}	658
F_{théorie}	10,1	F_{théorie}	3,29
biais	non	significative	oui

Table 2.22.: analyse de la variance du modèle à 7 degrés de liberté.

	$\hat{a}$	$Var(\hat{a})$	δ_i
I	$\hat{a}_0$	6,97E-01	1,89E-05
A($\dot{V}_{ee}$)	$\hat{a}_1$	-7,11E-02	2,06E-05
B(T_{ec})	$\hat{a}_2$	2,84E-02	2,01E-05
E(Ψ_{ec})	$\hat{a}_4$	-2,25E-02	2,02E-05
A.D	$\hat{a}_5$	3,21E-02	2,15E-05
D(ν)	$\hat{a}_7$	-2,20E-02	2,09E-05
A.B	$\hat{a}_{11}$	7,92E-02	2,15E-05

(a) signification des coefficients pour le modèle final à 7 degrés de liberté.



(b) répartition des coefficients du modèle à 7 degrés de liberté. Le terme constant n'apparaît pas.

Figure 2.27.: signification (a) et répartition (b) des coefficients pour le modèle à 7 degrés de liberté.

L'analyse de la variance nous montre que le modèle est sans biais et la régression très significative. Logiquement, en prenant en compte l'incertitude relative, tous les coefficients du modèle devraient être influents. C'est ce que confirme le tableau (a) de la figure 2.27. Le graphique (b) de la figure 2.27 présente la répartition des coefficients du modèle.

Le **modèle linéaire final** a donc pour expression en coordonnées réduites :

$$\begin{aligned}\hat{\zeta} = & 6,97.10^{-1} - 7,11.10^{-2}\dot{V}_{ee} + 2,84.10^{-2}T_{ec} - 2,25.10^{-2}\Psi_{ec} \\ & - 2,20.10^{-2}\nu + 3,21.10^{-2}\dot{V}_{ee}.\nu + 7,92.10^{-2}\dot{V}_{ee}.T_{ec}\end{aligned}\quad (2.41)$$

Nous remarquons d'ores et déjà que le débit en entrée d'évaporateur $\dot{V}_{ee}$ et l'interaction entre $\dot{V}_{ee}$ et la température T_{ec} en entrée de condenseur sont prépondérants dans l'expression du rendement exergetique.

Les coordonnées réduites sont utiles pour comparer l'impact de chaque paramètre sur la réponse ; néanmoins, une fois cette comparaison effectuée, nous pouvons repasser l'équation du modèle en coordonnées réelles. L'équation (2.41) du modèle final devient alors :

$$\begin{aligned}\hat{\zeta} = & 1,36 - 4,62.10^{-3}\dot{V}_{ee} - 4,60.10^{-3}T_{ec} - 9,77.10^{-2}\Psi_{ec} \\ & - 9,29.10^{-2}\nu + 5,44.10^{-4}\dot{V}_{ee}.\nu + 4,56.10^{-5}\dot{V}_{ee}.T_{ec}\end{aligned}\quad (2.42)$$

D'un point de vue pratique, il peut être préférable d'utiliser le courant I plutôt que le débit $\dot{V}_{ee}$. L'équation (2.43) permet d'exprimer le débit massique $\dot{m}_{ee}$ en fonction de la stœchiométrie ν et du courant I .

$$\dot{m}_{ee} = \frac{n_{cell}M_{air}}{4\mathcal{F}\chi_{O_2}}\nu I \quad (2.43)$$

D'après la définition du débit normal (B.1) donnée en annexe B, le débit $\dot{V}_{ee}$ est lié au courant par la formule :

$$\begin{aligned}\dot{V}_{ee} &= \frac{6.10^4 R n_{cell} T_N}{4\mathcal{F}\chi_{O_2} p_N} \nu I \\ \Leftrightarrow \dot{V}_{ee} &= K \nu I\end{aligned}\quad (2.44)$$

où $\mathcal{F}$ est la constante de Faraday en $C.mol^{-1}$, χ_{O_2} la fraction molaire d'oxygène contenu dans l'air en entrée d'évaporateur et n_{cell} le nombre de cellules composant les stacks. L'application numérique³ nous donne $K = 1,82 J.(C.Pa)^{-1}$.

L'équation du modèle (2.41) adaptée au courant et à la stœchiométrie est donc, en coordonnées réelles :

$$\begin{aligned}\hat{\zeta} = & 1,36 - 8,42.10^{-3}\nu I - 4,60.10^{-3}T_{ec} - 9,77.10^{-2}\Psi_{ec} \\ & - 9,29.10^{-2}\nu + 9,92.10^{-4}\nu^2 I + 8,32.10^{-5}\nu I.T_{ec}\end{aligned}\quad (2.45)$$

3. $\mathcal{F} = 96500 C.mol^{-1}$; $n_{cell} = 110$; $\chi_{O_2} = 0,21$; $T_N = 273,15 K$; $p_N = 101325 Pa$ et $R = 8,314 J.(mol.K)^{-1}$

essai	ζ observé	ζ calculé	écart relatif
1	0,79	0,83	4,3%
2	0,55	0,57	3,2%
3	0,68	0,69	0,8%
4	0,75	0,71	-6,4%
5	0,74	0,72	-2,8%
6	0,50	0,54	7,4%
7	0,83	0,78	-6,4%
8	0,68	0,72	5,0%
9	0,92	0,89	-3,2%
10	0,58	0,52	-9,5%
11	0,65	0,66	1,0%
12	0,75	0,75	0,5%
13	0,78	0,79	2,1%
14	0,50	0,50	0,0%
15	0,71	0,75	5,7%
16	0,75	0,76	1,4%
pc4	0,75	0,70	-6,5%
pc5	0,77	0,71	-8,6%
pc6	0,76	0,71	-7,5%
17	0,76	0,67	-11,6%

Table 2.23.: écarts entre les points expérimentaux et le modèle.

Nous pouvons enfin écrire le rendement exergetique sous une troisième et dernière forme faisant intervenir le débit $\dot{V}_{ee}$ et le courant I :

$$\begin{aligned}\hat{\zeta} = & 1,36 - 4,62.10^{-3}\dot{V}_{ee} - 4,60.10^{-3}T_{ec} - 9,77.10^{-2}\Psi_{ec} \\ & - 5,09.10^{-2}\frac{\dot{V}_{ee}}{I} + 2,98.10^{-4}\frac{\dot{V}_{ee}^2}{I} + 4,56.10^{-5}\dot{V}_{ee}.T_{ec}\end{aligned}\quad (2.46)$$

La validation du modèle consiste à déterminer l'écart entre la réponse calculée à l'aide du modèle et la réponse observée.

Si nous analysons les 16 essais du plan d'expériences qui ont servi à établir la régression, nous constatons que les écarts relatifs $\epsilon_{modèle}$ entre réponse observée et réponse calculée sont très acceptables. Le modèle est valable pour ces points. Qu'en

est-il pour les essais qui ne sont pas intervenus dans la construction du modèle ? Les quatre dernières lignes du tableau 2.23 regroupent les résultats obtenus pour les trois points centraux du plan complémentaire (pc4, pc5 et pc6) et pour l'essai n° 17 (essai hors du plan d'expériences). Les écarts relatifs pour ces essais sont en moyenne inférieurs à 10% et nous considérons que **le modèle est validé**.

2.4.9.3. Incertitude du modèle liée aux mesures

Nous avons évalué la précision du modèle dans le tableau 2.23. Cependant, les pourcentages d'erreur ne tiennent pas compte de l'incertitude liée aux mesures. Dans le cas le plus défavorable, c'est-à-dire pour une imprécision des capteurs maximale (Section 2.4.4) et un effet pour chaque mesure qui conduit à minimiser la réponse (ou à la maximiser), l'erreur moyenne est $\epsilon_{mesures} = 9\%$ ⁴. Nous commençons donc une erreur globale $\epsilon_{globale}$, dans l'estimation de la réponse réelle à partir du modèle, égale à la somme de l'erreur liée aux mesures et de l'erreur liée au modèle :

$$\epsilon_{globale} = |\epsilon_{modèle}| + |\epsilon_{mesures}| \quad (2.47)$$

2.4.10. Interprétation du modèle et recommandations

Dans cette section, nous nous appuyons sur l'équation (2.42) pour représenter graphiquement l'effet des différents paramètres du modèle sur le rendement exergetique ζ . La figure 2.28 rassemble sous forme de tableau l'évolution de ζ en fonction des quatre paramètres qui constituent le modèle : le débit $\dot{V}_{ee}$, la température T_{ec} , l'hygrométrie Ψ_{ec} et la stœchiométrie ν . Pour chaque graphique de ce tableau, nous faisons varier deux paramètres et fixons les deux restants à la valeur correspondant au centre du domaine d'étude. Celui-ci est défini par le vecteur ($\dot{V}_{ee} = 125 \text{ Nl.min}^{-1}$; $T_{ec} = 45^\circ\text{C}$; $\Psi_{ec} = 0,725$; $\nu = 2,5$). Les courbes isométriques indiquent les valeurs prises par ζ .

Le premier graphique permet d'observer les variations de ζ dans le plan $(\dot{V}_{ee}; T_{ec})$. Nous constatons que la valeur maximale est obtenue pour $\dot{V}_{ee} = 60 \text{ Nl.min}^{-1}$ et $T_{ec} = 20^\circ\text{C}$; et la valeur minimale pour $\dot{V}_{ee} = 190 \text{ Nl.min}^{-1}$ et $T_{ec} = 20^\circ\text{C}$. L'écart entre ces deux valeurs est de 0,26. Si l'augmentation de la température à bas débit a un effet négatif sur le rendement, il apparaît en revanche qu'à haut débit une augmentation de la température améliore le rendement. Dans le plan $(\dot{V}_{ee}; \Psi_{ec})$, les meilleures performances se situent à bas débit et faible hygrométrie. L'augmentation de $\dot{V}_{ee}$ et de Ψ_{ec} entraînent une diminution de ζ et l'écart observé entre les valeurs extrêmes est de 0,21.

4. En pratique il est peu probable que l'erreur liée aux mesures atteigne cette valeur.

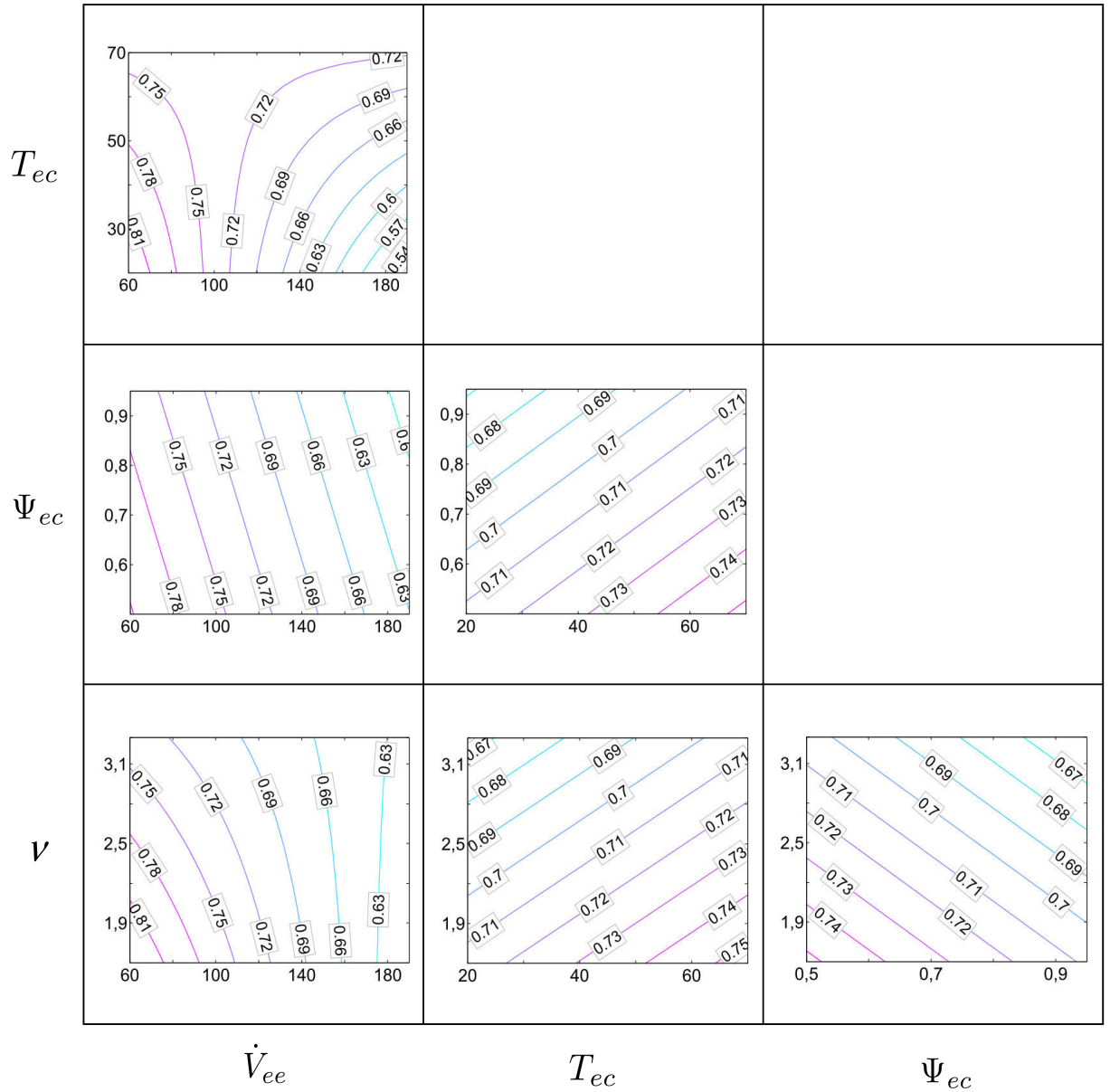


Figure 2.28.: influence des paramètres sur le rendement exergetique ζ . Les valeurs de ζ sont données par les courbes isométriques.

Dans le plan $(\dot{V}_{ee}; \nu)$, un débit et une stœchiométrie faibles conduisent au rendement maximum. On note que l'effet de ν sur le rendement diminue lorsque le débit augmente. La variation de ζ est ici de 0,22. Pour les trois autres graphiques, une température maximale, et une hygrométrie et une stœchiométrie minimales garantissent le meilleur rendement. La variation de ζ dans les plans $(T_{ec}; \Psi_{ec})$, $(T_{ec}; \nu)$ et $(\Psi_{ec}; \nu)$ est de 0,8; elle est donc moins significative que dans les trois premiers graphiques.

Une étude de la fonction (2.42) montre que le rendement maximum ($\zeta = 0,91$)

s'obtient pour un débit, une température, une hygrométrie et une stoechiométrie minimaux. Ceci revient à dire que les meilleures performances d'un point de vue exergetique correspondent à des transferts de matière et de chaleur les plus faibles possibles. Nous pouvons alors nous demander si le rendement exergetique est réellement adapté au fonctionnement de l'humidificateur qui a pour vocation d'humidifier et de réchauffer les gaz provenant du compresseur. En considérant qu'une température et une hygrométrie élevées en sortie d'évaporateur impliquent une température et une hygrométrie élevées en entrée de condenseur, nous pouvons définir T_{ec} et Ψ_{ec} comme les deux paramètres contraignants de notre système. Ainsi, il est possible de trouver le meilleur rendement exergetique ζ pour un couple $(T_{ec}; \Psi_{ec})$ donné. Selon cette approche, le rendement exergetique devient un outil d'optimisation des performances de l'humidificateur.

En calculant les valeurs pour lesquelles les dérivées partielles de ζ s'annulent, nous pouvons déterminer les extrema locaux et globaux de la fonction $\zeta = a_0 + a_1\dot{V}_{ee} + a_2T_{ec} + a_3\Psi_{ec} + a_4\nu + a_5\dot{V}_{ee}.\nu + a_6\dot{V}_{ee}.T_{ec}$ ⁵ :

$$\begin{aligned}\frac{\partial\zeta}{\partial T_{ec}} &= a_2 + a_6\dot{V}_{ee} = 0 \\ \Leftrightarrow \dot{V}_{ee} &= -\frac{a_2}{a_6} = 101 \text{ Nl.min}^{-1}\end{aligned}\quad (2.48)$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial\zeta}{\partial \dot{V}_{ee}} &= a_1 + a_5\nu + a_6T_{ec} = 0 \\ \Leftrightarrow T_{ec} &= \frac{-a_1 - a_5\nu}{a_6} = 101 - 11,9\nu \text{ }^\circ\text{C}\end{aligned}\quad (2.49)$$

$$\frac{\partial\zeta}{\partial \Psi_{ec}} = a_3 \quad (2.50)$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial\zeta}{\partial \nu} &= a_4 + a_5\dot{V}_{ee} = 0 \\ \Leftrightarrow \dot{V}_{ee} &= -\frac{a_4}{a_5} = 170 \text{ Nl.min}^{-1}\end{aligned}\quad (2.51)$$

Tout d'abord, on peut noter que la dérivée partielle (2.50) ne s'annule pas, il n'y a donc pas d'extremum relativement à l'hygrométrie. Quel que soit le niveau des autres paramètres, l'augmentation de Ψ_{ec} a un effet négatif sur le rendement. Remarquons qu'il en va de même si l'on raisonne en terme d'humidité spécifique ω_{ec} . L'équation (2.51) précise que l'élévation de la stoechiométrie a un effet positif sur le rendement

5. $a_0 = 1,36$; $a_1 = -4,62.10^{-3}(\text{Nl/min})^{-1}$; $a_2 = -4,60.10^{-3}^\circ\text{C}^{-1}$; $a_3 = -9,77.10^{-2}$; $a_4 = -9,29.10^{-2}$; $a_5 = 5,44.10^{-4}(\text{Nl/min})^{-1}$; $a_6 = 4,56.10^{-5}(^\circ\text{C.Nl/min})^{-1}$

à partir de 170 Nl.min^{-1} . Cependant, si l'on se réfère au graphique $(\dot{V}_{ee}; \nu; \zeta)$ de la figure 2.28, à 190 Nl.min^{-1} , une augmentation de ν entraîne une variation de ζ de 0,17. La stœchiométrie n'est donc pas un levier permettant d'augmenter significativement les performances exergetiques de l'humidificateur à partir de 170 Nl.min^{-1} . Nous concluons qu'en règle générale, une stœchiométrie minimale est préférable. La dérivée partielle (2.48) conduit à un débit limite $\dot{V}_{lim} = 101 \text{ Nl.min}^{-1}$ au-delà duquel une augmentation de la température T_{ec} est favorable au rendement. D'autre part, la dérivée (2.49) s'annule pour une température limite T_{lim} et une augmentation du débit au dessus de T_{lim} améliore le rendement.

Le débit $\dot{V}_{lim}$ et la température T_{lim} sont indiqués sur la figure 2.29 où Ψ_{ec} et ν ont des valeurs constantes. Notons qu'il n'est pas intéressant d'augmenter ν pour abaisser T_{lim} lorsque $\dot{V}_{ee} < 170 \text{ Nl.min}^{-1}$, puisque dans le même temps le rendement serait dégradé.

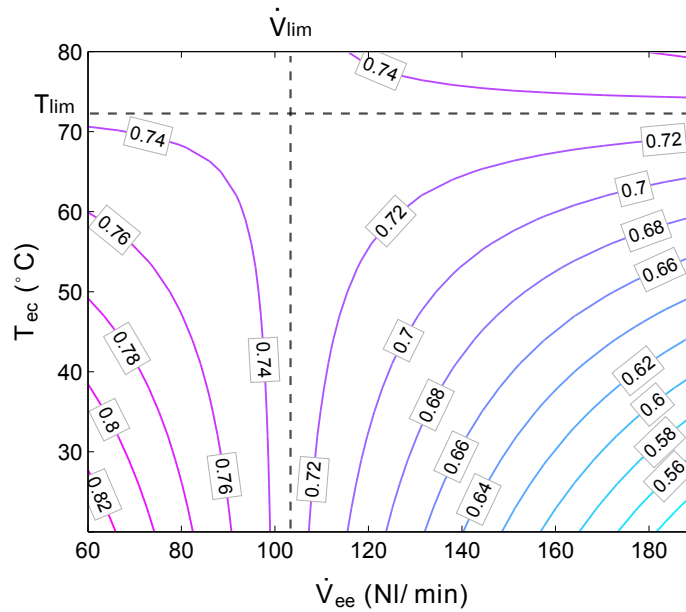


Figure 2.29.: rendement exergetique ζ en fonction du débit $\dot{V}_{ee}$ et de la température T_{ec} pour $\nu = 2,5$ et $\Psi_{ec} = 0,72$.

Ces résultats sont intéressants pour connaître le fonctionnement optimal de l'humidificateur lorsque la température des stacks est positive. Néanmoins, dès que T_{ec} devient positive, nous pouvons considérer que le démarrage est assuré. La plage cruciale concernant la température en entrée de condenseur correspond donc à l'intervalle $[T_{ec} = -20^\circ\text{C}; T_{ec} = 0^\circ\text{C}]$. Nous rappelons que nous avons fixé le niveau bas de T_{ec} à 20°C pour éviter de dégrader les membranes au cours des essais. Un moyen d'estimer le comportement de l'humidificateur pour $T_{ec} \in [-20^\circ\text{C}; 0^\circ\text{C}]$ est d'extrapoler l'équation (2.42) du modèle sur cette intervalle. Sur la figure 2.30, les pointillés délimitent la zone d'extrapolation du rendement dans le plan $(\dot{V}_{ee}; T_{ec})$.

Dans l'intervalle $[-20^{\circ}\text{C}; 0^{\circ}\text{C}]$, nous remarquons que l'augmentation de $\dot{V}_{ee}$ a toujours un effet négatif sur le rendement. Le rendement optimal correspond donc à un débit minimal pour $T_{ec} \in [-20^{\circ}\text{C}; 0^{\circ}\text{C}]$.

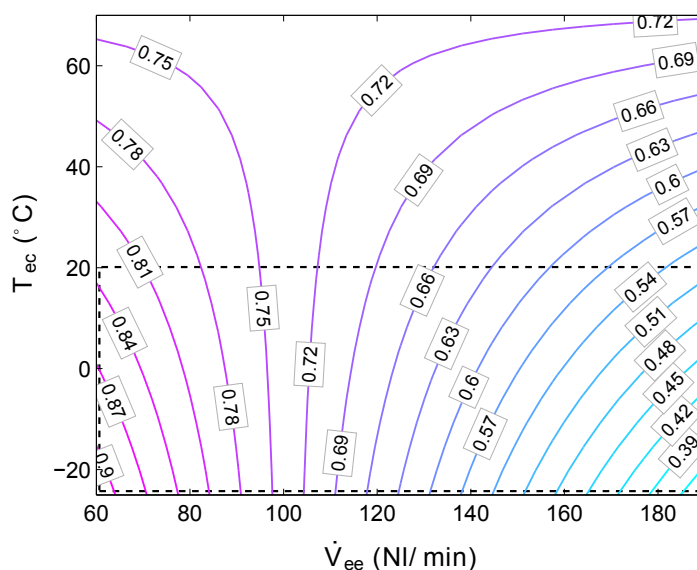


Figure 2.30.: rendement exergetique ζ en fonction du débit $\dot{V}_{ee}$ et de la température T_{ec} pour $\nu = 2, 5$ et $\Psi_{ec} = 0, 72$. Extrapolation entre -20°C et 20°C .

Conclusion

Voici les recommandations que l'on peut tirer de l'étude du modèle quant au fonctionnement optimal de l'humidificateur. Celles-ci sont classées selon l'importance de leur impact sur le rendement exergetique, en % de l'effet global :

1. augmenter le débit à l'entrée évaporateur seulement pour des températures supérieures à $T_{lim} = 101 - 11,9\nu^{\circ}\text{C}$ (impact de $\dot{V}_{ee}.T_{ec}$: 31%),
2. assurer une température minimale à l'entrée condenseur si $\dot{V}_{ee}$ est inférieur à 101 NL.min^{-1} (impact de $\dot{V}_{ee}.T_{ec}$: 31%),
3. augmenter la température T_{ec} lorsque le débit à l'entrée évaporateur $\dot{V}_{ee}$ est supérieur à 101 NL.min^{-1} (impact de $\dot{V}_{ee}.T_{ec}$: 31%),
4. fonctionner à un débit $\dot{V}_{ee}$ minimal (impact of $\dot{V}_{ee}$: 28%),
5. limiter l'hygrométrie Ψ_{ec} de l'air à l'entrée condenseur en maintenant T_{ec} le plus haut possible (impact de Ψ_{ec} : 9%),
6. limiter la valeur de la stoechiométrie (impact de ν : 8,5%).

Dans le cas du démarrage à froid, ces recommandations peuvent se réduire aux points (1), (4), (5) et (6).

2.4.11. Analyse complémentaire appliquée à la pile à combustible

Pour compléter l'analyse du modèle, nous détaillons dans le tableau 2.24 la répartition exergetique pour plusieurs essais représentatifs du tableau 2.20. Dans la dernière colonne, nous introduisons le ratio $-\Delta\dot{E}x_e/\Delta\dot{E}x_{méc,c}$ qui permet d'évaluer la pertinence de l'humidificateur. En effet, les exergies chimique et thermique sortant de la pile sont imposées par les conditions de fonctionnement du stack et peuvent être valorisées pour améliorer les performances globales du système. En revanche, une partie de l'exergie mécanique en sortie du compresseur est détruite au passage de l'humidificateur, ce qui se traduit par une chute de pression. Sachant que le potentiel de Nernst d'une cellule augmente avec la pression de l'air [125], la destruction de l'exergie mécanique par l'humidificateur diminue la tension de cellule. Par conséquent, si le gain total d'exergie $\Delta\dot{E}x_e$ entre l'entrée et la sortie de l'évaporateur est inférieur à l'exergie mécanique dépensée au condenseur $-\Delta\dot{E}x_{méc,c}$, nous pouvons dire que l'utilisation de l'humidificateur n'est pas pertinente et qu'elle dégrade les performances globales du système. Ce cas est observé pour $\dot{V}_{ee} = 190 \text{ Nl} \cdot \text{min}^{-1}$ and $T_{ec} = 20^\circ\text{C}$, indépendamment de la stœchiométrie et de l'hygrométrie (essais 2, 10, 6 et 14 du tableau 2.20). Ainsi, de même que pour les essais 2 et 10 présentés dans le tableau 2.24, la répartition exergetique pour les test 6 et 14 vérifie : $-\Delta\dot{E}x_e/\Delta\dot{E}x_{méc,c} < 1$.

Néanmoins, ce ratio peut uniquement être considéré comme un critère binaire permettant de déterminer si l'humidificateur est utile ou non. Contrairement au rendement exergetique, il ne rend pas compte de l'efficacité des transferts de masse et de chaleur entre le condenseur et l'évaporateur.

essai	évaporateur : $\dot{E}x_e$ (W)						condenseur : $\dot{E}x_c$ (W)							$\frac{-\Delta \dot{E}x_e}{\Delta \dot{E}x_{méc,c}}$
	entrée			sortie			entrée			sortie				
	$\dot{E}x_{méc}$	$\dot{E}x_{th}$	$\dot{E}x_{ch}$	$\dot{E}x_{méc}$	$\dot{E}x_{th}$	$\dot{E}x_{ch}$	$\dot{E}x_{méc}$	$\dot{E}x_{th}$	$\dot{E}x_{ch}$	$\dot{E}x_{méc}$	$\dot{E}x_{th}$	$\dot{E}x_{ch}$		
2	26,3	2,20	0,323	9,16	5,61	5,70	18,3	9,01	11,0	9,77	2,83	3,76	-0,979	
10	27,2	2,28	0,329	9,51	7,83	13,3	19,8	9,19	24,9	11,0	2,86	3,98	0,101	
15	2,89	0,109	0,056	2,52	13,2	224	2,15	14,3	336	0,324	3,86	36,3	130	
pt central	12,0	0,753	0,169	7,62	11,0	64,6	6,94	13,7	88,5	1,58	1,81	5,29	13,1	

Table 2.24.: Répartition exergetique pour les essais 2, 10, 15 et “pt central” dont les paramètres sont détaillés au tableau 2.20.

2.4.12. Comportement au gel

En parallèle de la caractérisation de l'humidificateur à température ambiante négative, nous avons étudié l'influence des phases de purge après arrêt du système sur la

formation de glace au sein de l'humidificateur. Pour cela nous avons réalisé quatre essais qui se décomposent en deux étapes. Lors de la première étape, nous reproduisons les conditions de fonctionnement de l'humidificateur lorsque la température des stacks (T_{ec}) est stabilisée à 65°C et pour $T_{amb} = 20^\circ\text{C}$. La deuxième étape des essais consiste à maintenir l'humidificateur à une température ambiante de -17 °C pendant une durée minimale de 4 heures. On impose ensuite des débits d'air sec $\dot{V}_{ee} = 160 \text{ Nl/min}$ et $\dot{V}_{ec} = 146 \text{ Nl/min}$ ($\nu = 2,5$), puis l'on mesure les températures et pressions côté évaporateur et condenseur.

Les résultats nous montrent que :

- un fonctionnement de l'humidificateur à hauts débits permet d'évacuer l'eau liquide
- la phase de purge après fonctionnement du système est recommandée pour éviter la formation de glace au sein de l'humidificateur lorsque celui-ci est stocké à température ambiante négative
- la phase de purge est d'autant plus nécessaire que les débits des gaz en entrée d'évaporateur et de condenseur sont faibles

2.4.13. Conclusion et perspectives sur l'humidificateur

Pour caractériser l'humidificateur, nous avons suivi la méthode des plans d'expériences dont la première étape a consisté à cibler les paramètres potentiellement influents : la température ambiante T_{amb} , le débit en entrée d'évaporateur $\dot{V}_{ee}$, la température en entrée de condenseur T_{ec} , l'hygrométrie en entrée de condenseur Ψ_{ec} et la stœchiométrie ν . Les plans fractionnaires nous ont permis en un minimum d'essais de recueillir les informations dont nous avons besoin afin d'établir un modèle comportemental de l'humidificateur. L'analyse de la variance des premiers résultats nous montre que seul le rendement exergetique peut être estimé avec un modèle linéaire sans biais ainsi qu'une régression significative. D'autre part, nous observons que **la température ambiante T_{amb} a un effet négligeable sur le rendement exergetique**. Ce résultat a un intérêt considérable pour la caractérisation et l'optimisation d'un humidificateur puisqu'il suffit de le tester à une température ambiante donnée pour prédire son comportement à une température ambiante quelconque. L'analyse statistique de l'ensemble des essais nous a conduit à dégager un modèle linéaire du rendement exergetique. Les paramètres prépondérants sont le débit $\dot{V}_{ee}$ et la température T_{ec} , et le rendement optimal est obtenu lorsque $\dot{V}_{ee}, T_{ec}, \Psi_{ec}$ et ν sont minimaux. **Dans le cadre du démarrage à froid, les meilleures performances de l'humidificateur seront observées à faible courant.** Ceci correspond à un faible débit, à une faible production d'eau et ainsi une hygrométrie Ψ_{ec} réduite. En pratique, c'est le fonctionnement de la pile qui impose celui de l'humidificateur. Par conséquent, si la stratégie de démarrage repose sur un fort courant,

on s'éloigne de l'optimum exergetique de l'humidificateur avec des hygrométries plus élevées en entrée condenseur et des débits plus élevés à l'évaporateur. Ainsi, le seul paramètre ajustable dans ce cas devient la stoechiométrie (recommandation 6). Afin d'améliorer le rendement (ou de le maintenir aussi haut que possible) pour des forts courants, les solutions suivantes sont envisageables :

- accélérer le réchauffement des stacks en utilisant des éléments chauffants situés aux entrées des stacks et du condenseur (recommandation 3),
- maintenir T_{ec} le plus proche possible de la température de l'air en sortie de pile afin de minimiser l'hygrométrie Ψ_{ec} (recommandation 5).

Une analyse de la répartition exergetique aux entrées et sorties de l'évaporateur et du condenseur révèlent que lorsque T_{ec} est inférieure à 20 °C et $\dot{V}_{ee}$ supérieur à 190 Nl.min⁻¹, l'utilisation de l'humidificateur n'est pas pertinente et dégrade les performances globales du système. Dans ce cas, l'humidificateur devrait être bypassé

Des essais complémentaires portant sur l'effet des purges après arrêt du système ont été menés. L'étude des résultats nous montre que **la phase de purge après fonctionnement du système est recommandée pour éviter la formation de glace au sein de l'humidificateur** lorsque celui-ci est stocké à température ambiante négative. Si celle-ci est respectée, il n'est pas nécessaire de bypasser l'humidificateur pour des démarrages à températures ambiantes négatives.

Si la ligne d'air est humidifiée avant d'alimenter les stacks, l'hydrogène est en revanche directement envoyé vers la pile depuis la capacité de stockage. Son débit est mesuré et renvoyé au système de contrôle à l'aide d'un débitmètre développé par Axane dont nous donnons plus de renseignement en annexe D.3.

En sortie du débitmètre, la distribution de l'hydrogène vers la pile est assurée par l'embase. Cet organe, que nous présentons dans la section suivante, sert également à répartir le flux d'air entre les deux stacks.

2.5. Embase

L'embase est un composant essentiel du système pile à combustible. C'est par lui que transitent l'air et l'hydrogène qui alimentent les stacks. Situé en bas de la pile, l'embase reçoit une partie de l'eau produite par les réactions soit par écoulement de l'eau liquide, soit après condensation de la vapeur d'eau, aussi bien côté anode que côté cathode.

2.5.1. Circulation air

L'embase distribue l'air sortant de l'évaporateur en parallèle vers les deux stacks, comme le montre le schéma de la figure 2.31. L'air appauvri en oxygène sortant de la pile est ensuite canalisé vers l'entrée du condenseur.

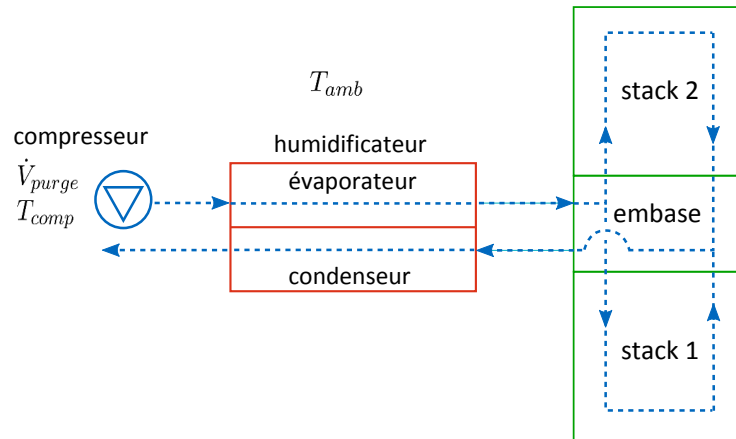


Figure 2.31.: représentation en pointillés du circuit emprunté par l'air pour une configuration normale du système.

2.5.2. Circulation hydrogène

L'alimentation de l'embase en hydrogène (Figure 2.32) se fait par l'intermédiaire de l'électrovanne EV_{H_2} située en aval du débitmètre. La distribution est ensuite assurée par les vannes EVR1 (stack 1) et EVR 2 (stack 2) ainsi que par les clapets anti-retour C1 et C2. Des purges régulières sont effectuées en ouvrant l'électrovanne KV4. Enfin, un séparateur de phase S permet de récupérer l'eau anodique et de l'évacuer lors des phases de purge.

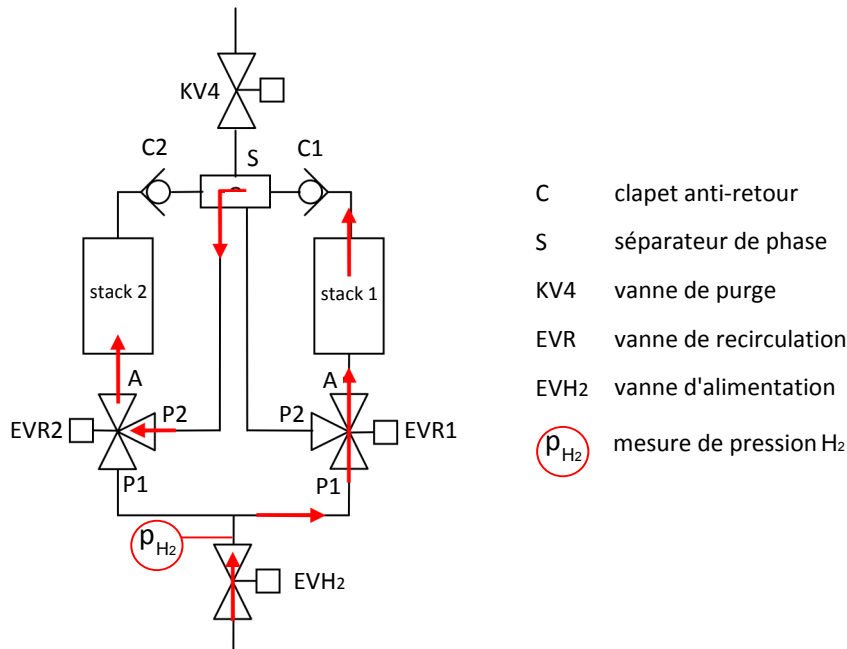


Figure 2.32.: embase de distribution de l'hydrogène.

2.5.2.1. Mode recirculation

Le mode recirculation consiste à alimenter les stacks en série en alternant le stack par lequel passe l'hydrogène en premier, tel que présenté sur la figure 2.33.

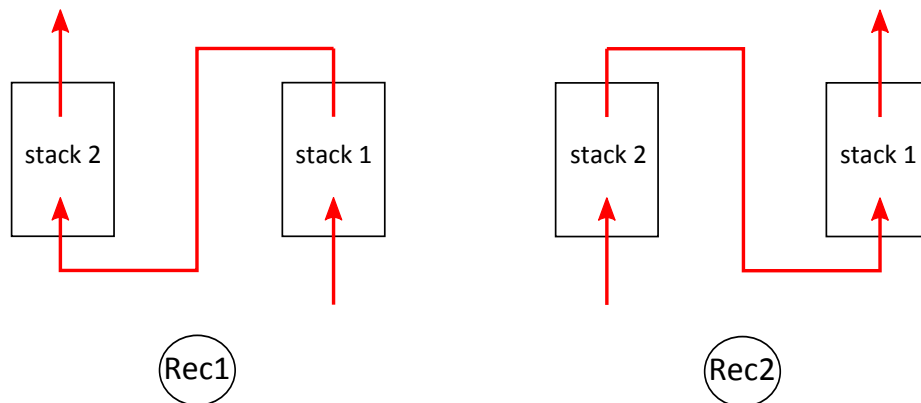


Figure 2.33.: embase : distribution de l'hydrogène en mode recirculation, alternativement Rec1 et Rec2.

Cette circulation permet d'éviter que les cellules les plus hautes des stacks soient alimentées en dernier. Elle est programmée par défaut sur le Mobixane. La seule configuration où EVR1 et EVR2 sont simultanément ouvertes de P1 vers A correspond aux phases de purge avec l'ouverture momentanée de KV4.

2.5.2.2. Mode parallèle

Le mode parallèle, ou "dead end", consiste à alimenter les deux stacks simultanément, comme illustré sur la figure 2.34. Dans ce cas, les cellules les plus hautes des stacks sont alimentées en dernier.

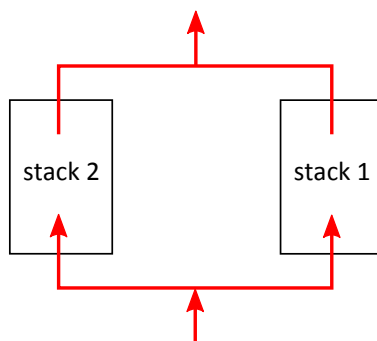


Figure 2.34.: embase : distribution de l'hydrogène en mode parallèle.

2.5.3. Écoulement de l'eau

L'écoulement et l'évacuation de l'eau dans l'embase est un point critique. En effet, on considère que la majeure partie de l'eau est évacuée par la sortie d'air ainsi que lors de purges hydrogène par l'ouverture de KV4. L'eau résiduelle côté anode se retrouve soit dans le séparateur de phase, soit dans les orifices sur lesquels viennent se connecter les stacks. Ainsi sur la figure 2.35⁶, nous constatons qu'après une phase de fonctionnement nominal de la pile, de l'eau est présente dans les entrées et sorties hydrogène de l'embase, et ce malgré la procédure d'arrêt du système.

Que cette eau provienne d'un écoulement ou de la condensation, elle est problématique puisque son gel peut empêcher le passage de l'hydrogène, comme nous avons pu le vérifier à la suite de plusieurs essais de démarrage à froid. Ce phénomène s'observe notamment au niveau des canaux reliant les électrovannes EVR1 et EVR2 aux entrées hydrogène de l'embase. Du fait de leur faible section de passage et de leur position basse, ces canaux sont propices à la formation de bouchons de glace. Si le système est incliné (à droite ou à gauche), les bouchons de glace apparaissent plus fréquemment, l'eau anodique présente dans les entrées hydrogène pouvant remonter vers EVR1 ou EVR2 sous l'effet de la gravité. Lors de la mise sous pression de la pile (air et hydrogène), ces bouchons se traduisent par une impossibilité d'atteindre l'OCV sur le stack correspondant à l'entrée bouchée.

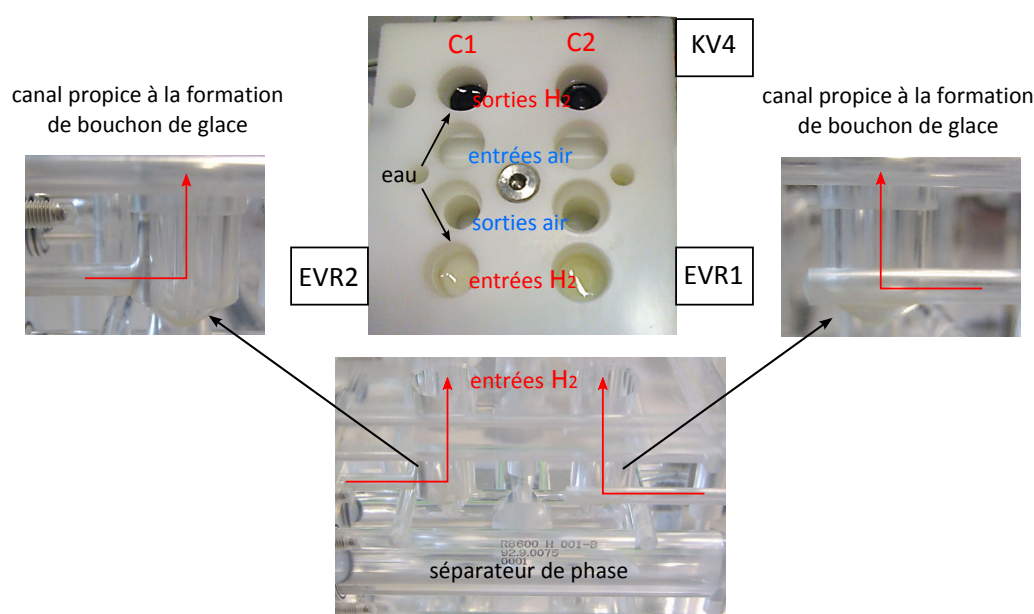


Figure 2.35.: embase après fonctionnement nominal et localisation des zones potentielles de gel.

À température ambiante négative, le gel des clapets anti-retour C1 et C2 est systé-

6. L'embase opaque a été utilisée pour toutes les campagnes d'essais, l'embase transparente permet d'identifier le parcours des gaz.

matique. Un essai de démarrage à $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ présenté sur la figure 2.36 montre l'impact du gel des clapets sur la tension des cellules supérieures de chaque stack lorsque l'hydrogène est distribué en mode recirculation. En effet, dans cette configuration, le deuxième stack ne peut être alimenté et les cellules du haut recevant l'hydrogène en bout de chaîne sont en sous-stœchiométrie jusqu'au prochain basculement des électrovannes ou jusqu'à la prochaine purge en hydrogène. Adopter le mode parallèle permet de contourner l'obstacle des clapets gelés. **Par la suite, tous les démarrages à froid que nous présentons sont effectués en mode parallèle.**

Lors des purges, l'eau provenant du séparateur de phase doit vaincre la gravité pour remonter vers KV4, comme le montre la photo de la figure 2.37. Un simple à-coups de pression ne suffit pas à chasser l'eau en totalité et il en résulte la formation systématique d'un bouchon de glace à température négative accompagnée par le blocage de KV4 en position ouverte ou fermée. Nous avons donc disposé sous le corps de la vanne un tapis chauffant que nous allumons une dizaine de minutes avant chaque démarrage. Un autre tapis chauffant a été installé sous l'embase, cette fois-ci dans le but d'éviter la formation de bouchons de glace au niveau de EVR1 et EVR2.

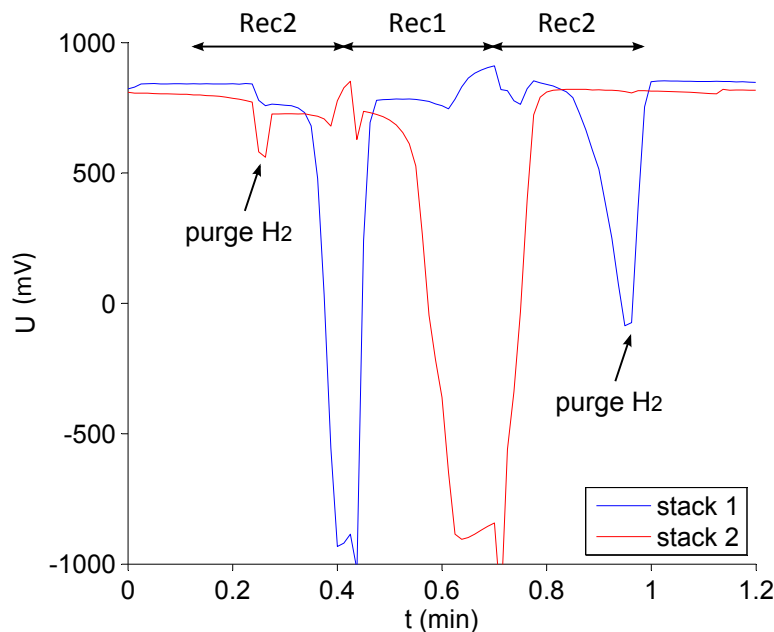


Figure 2.36.: tensions moyennes des 10 cellules les plus hautes des stacks 1 et 2 au cours d'un démarrage à $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ et pour une consigne de puissance de 100 W.

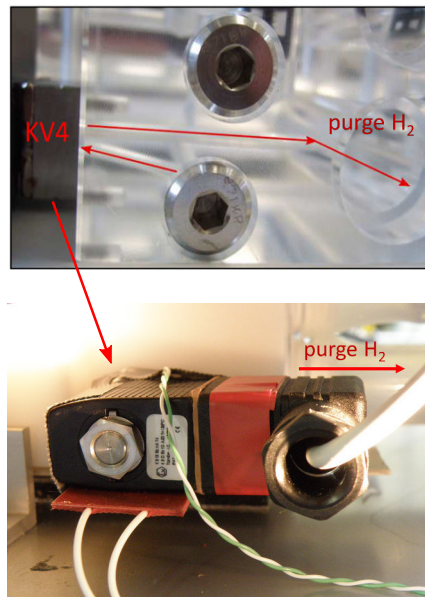


Figure 2.37.: écoulement de l'eau à travers KV4 et tapis chauffant.

2.5.4. Recommandations sur l'embase

L'embase installée sur le Mobixane permet une bonne gestion de l'eau et des gaz à température ambiante positive. Cependant, l'évacuation de l'eau anodique reste partielle et nous avons pu observer la formation de bouchons de glace à température ambiante négative. Il semble que ces bouchons soient dus en partie à l'usinage des canaux dont l'orientation ne permet pas l'écoulement de l'eau par gravité. En plus de prévoir une inclinaison des canaux, nous pourrions envisager de disposer la distribution des gaz en haut des stacks et l'évacuation de l'eau en bas. Dans une telle configuration, les clapets anti-retour ne seraient plus sensibles au gel et l'eau anodique ne gênerait pas la distribution de l'hydrogène. Pour évacuer l'eau anodique, des purges en hydrogène ont été ajoutées à la procédure d'arrêt du système.

2.6. Conclusion

L'étude expérimentale de chaque module nous a permis de mieux comprendre leur comportement à température ambiante négative. La valorisation de ces campagnes d'essais peut se traduire sous trois formes : des relations empiriques entre variables d'entrée et de sortie, des méthodes pour implémenter ces relations dans le contrôle du système et des recommandations en vue d'améliorer le démarrage à froid du système. Ainsi, dans le cas des accumulateurs au plomb, nous proposons une méthode permettant de calculer l'état de charge d'une batterie en fonction de son potentiel à vide, du courant débité et de la température. Des abaques issus de l'étude du compresseur sont utilisés pour déterminer le taux de compression τ , la température de

refoulement T_{ref} , la puissance absorbée par le moteur P_{abs} et l'efficacité exergetique η_{II} en fonction du débit normal $\dot{V}$, de la température ambiante T_{amb} et de la pression ambiante p_{amb} . Grâce à la méthode des plans d'expériences, nous avons dégagé un modèle linéaire du rendement exergetique de l'humidificateur. Les paramètres prépondérants sont le débit $\dot{V}_{ee}$ et la température T_{ec} , et le rendement optimal est obtenu lorsque $\dot{V}_{ee}$, T_{ec} , Ψ_{ec} et ν sont minimaux, ce qui correspond à un faible courant. Si la procédure de démarrage de la pile se base sur un fort courant et donc un débit $\dot{V}_{ee}$ élevé, nous recommandons de bipasser l'humidificateur puisqu'il ne permet pas de valoriser le flux exergetique provenant du condenseur et génère des pertes de charges. De plus, le bipasse de l'humidificateur présente l'avantage d'accélérer considérablement l'assèchement des membranes lors des phases de purge.

Après une phase de fonctionnement nominal, nous constatons la présence d'eau au niveau des entrées et sorties hydrogène de l'embase. Ceci entraîne notamment le gel des clapets anti-retour à température négative. Il est donc recommandé d'adopter le mode de circulation parallèle pour l'hydrogène lors des démarrages à froid.

Dans le troisième chapitre, nous proposons une étude expérimentale des procédures de purge préalables au démarrage du système. Pour cela, nous avons conçu un banc d'essais éclaté permettant d'instrumenter chaque auxiliaire. En s'appuyant sur l'état de l'art du démarrage à froid des piles à combustible détaillé au chapitre 1, nous testons plusieurs protocoles de purges et de démarrages. À l'issue des résultats expérimentaux, nous proposons un modèle électrique et thermique de la pile adapté au démarrage à froid.

3. Caractérisation et démarrage à froid du système pile à combustible

Comme nous l'avons mis en évidence lors du chapitre 1, la procédure d'arrêt d'un système pile à combustible conditionne fortement le succès d'un démarrage à froid. Ce troisième chapitre, consacré à l'étude du comportement de la pile à température négative, commence donc pas une étude paramétrique des procédures de purges. Après avoir présenté le banc d'essais du système pile complet, nous déterminons la méthode permettant d'assécher les stacks le plus rapidement possible. Nous testons ensuite plusieurs démarrages à froid en faisant varier différents paramètres, notamment la résistivité haute fréquence des stacks en fin de purge. Nous proposons alors une procédure permettant d'assurer le démarrage à froid du système. Enfin, à partir des résultats expérimentaux, nous réalisons un modèle électrique et thermique de la pile.

3.1. Banc d'essais du système pile à combustible

Le banc d'essais du système pile à combustible réunit tous les organes qui composent le Mobixane sur un châssis conçu à partir de profilés en aluminium. Ce châssis permet la mise en place des mesures nécessaires à l'étude (tensions, pressions, températures...) ainsi que l'installation d'un bipasse de l'humidificateur. Pour s'affranchir du déclenchement de défauts dus aux températures ambiantes négatives, le débitmètre hydrogène et les cartes électroniques sont déportés dans le châssis d'origine, en dehors de l'enceinte climatique Servatim (Figure 3.1). Ceci implique de rallonger les câbles de communication entre les composants situés dans l'enceinte et la partie commande située dans le châssis du Mobixane. Afin d'éviter les perturbations électromagnétiques, toutes les rallonges sont réalisées avec des câbles blindés. Toutefois, comme nous l'avons constaté, lors des essais climatiques la communication vers le compresseur est parasitée et le contrôle-commande du Mobixane détecte anormalement des vitesses de rotation trop basses ou trop élevées, entraînant ainsi l'arrêt du système. À cela s'ajoute l'impossibilité d'atteindre un débit d'air de 190 Nl.min^{-1} du fait des pertes de charge engendrées par l'instrumentation. Par la suite, nous utilisons donc l'air comprimé du réseau pour simuler le compresseur en programmant

sous LabVIEW la loi process pour EVOPAC datant du 01/09/2010. Ainsi, en fonction du courant mesuré, le débit d'air est régulé de manière similaire aux conditions de fonctionnement réelles du système.

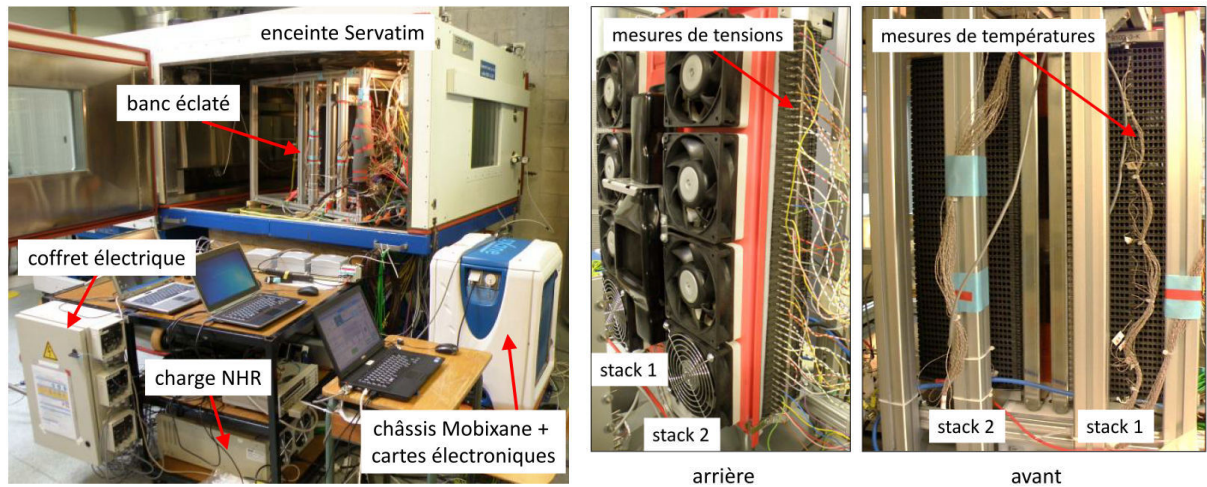


Figure 3.1.: banc d'essais éclaté du Mobixane.

3.1.1. Procédure Industrial Management and System

La sécurité est une priorité d'Air Liquide et tout banc d'essais doit faire l'objet d'une étude Industrial Management and System (IMS). Cette étude a été menée en collaboration avec Sandrine Moutin et Valérie Naudet.

Nous pouvons décomposer la procédure en trois étapes :

1. Évaluation Préliminaire des Risques (EPR) : nous identifions l'installation ainsi que les sources de danger et/ou les situations à risques,
2. Évaluation des Risques EXplosifs (EVREX) : nous effectuons un zonage des ATmosphères EXplosives (ATEX) et adaptons les mesures de prévention et de protection en conséquence,
3. Revue de Prêt à Démarrer : en présence du chef de groupe Air Liquide et des coordinateurs d'expérimentation et de support, nous passons en revue l'installation finale. À l'issue de cette revue, une fiche de validation est établie et signée par le responsable de groupe. Celle-ci donne l'autorisation d'exploiter le banc.

L'installation est accompagnée d'un Manuel Opérateur détaillé permettant de manipuler le banc d'essais en toute sécurité.

3.1.2. Synoptique

Nous présentons le synoptique de l'installation sur la figure 3.2.

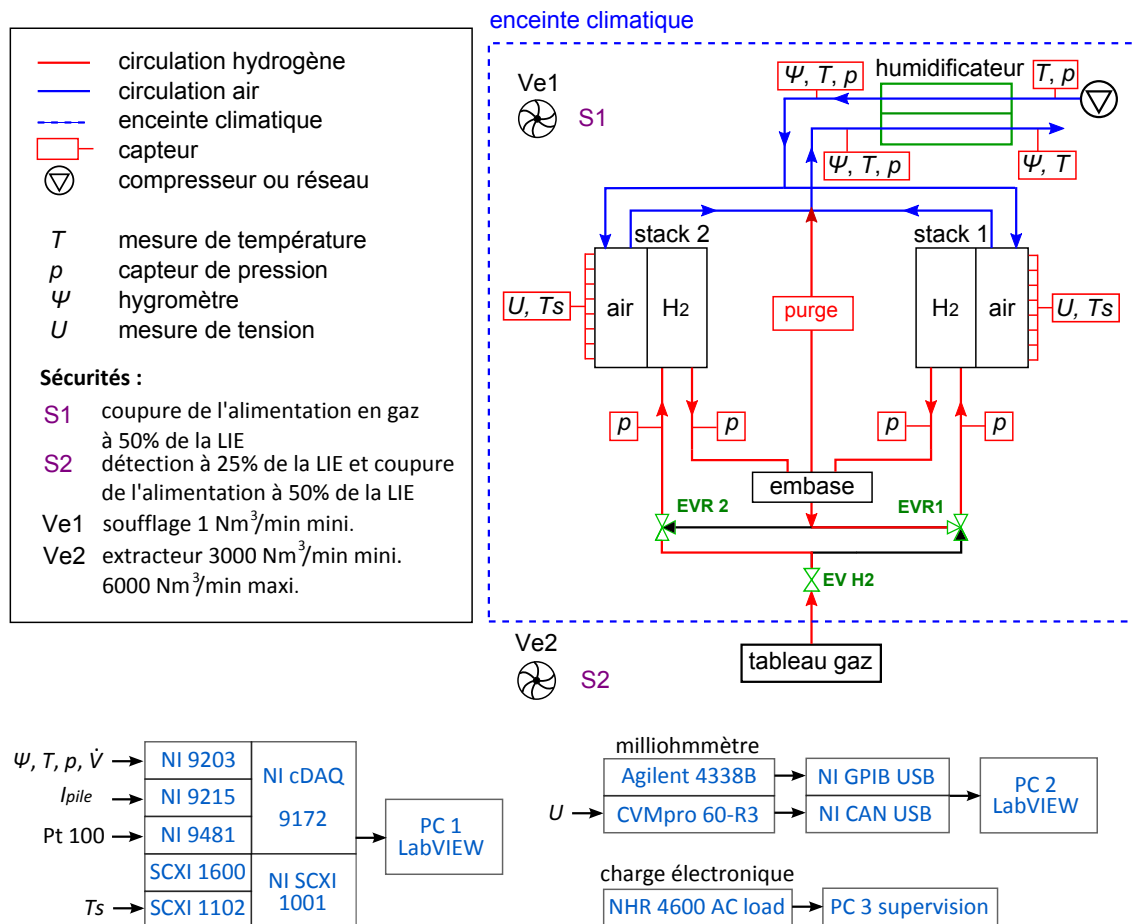


Figure 3.2.: synoptique du banc d'essais éclaté du système pile à combustible.

3.1.3. Mesures et précision

Les capteurs que nous avons installés sur le banc éclaté ont été utilisés précédemment lors de l'étude du compresseur (courant et pression) et de la caractérisation de l'humidificateur (débit, hygrométrie et pression). La précision liée aux mesures de pression, courant, hygrométrie et débit peut donc être relevée dans les tableaux 2.8 et 2.13. Les mesures de tensions sont effectuées à l'aide de deux modules CVMpro 60-R3 spécialement conçus par SMART pour les piles à combustible et pouvant mesurer chacun la tension de 60 cellules. Les informations sont transférées par bus CAN au PC 2 d'acquisitions par l'intermédiaire d'un adaptateur NI CAN USB (Figure 3.2). Chaque tension codée dans la trame d'informations est ensuite isolée et enregistrée à l'aide d'un programme que nous avons réalisé sous LabVIEW. La précision pour une cellule est de $\pm(1.10^{-4}x + 6)$ mV, où x est la mesure de tension en mV.

Le même PC d'acquisition est utilisé pour enregistrer les mesures de résistivité à l'aide du milliohmètre Agilent 4338B. Cet appareil de mesure est décrit à la section 3.2.1.

L'enregistrement des 110 tensions sous LabVIEW nécessite 750 ms par boucle. Pour éviter que la fréquence d'acquisition de l'ensemble des mesures ne soit trop basse, nous enregistrons les mesures de pression, débit, courant et température sur un autre PC assurant en parallèle l'exécution du programme de supervision Axane (Figure 3.2). Suite à des problèmes de configuration, nous avons été amenés à utiliser un troisième PC pour piloter la charge électronique NHR 4600.

3.2. Méthode des plans d'expériences appliquée aux purges

Comme nous l'avons vu à la section 1.2 consacrée à l'état de l'art du démarrage à froid, les procédures de purge après arrêt du système sont fondamentales pour garantir l'intégrité des AME et le démarrage du système à températures négatives. Nous nous sommes ici intéressés aux paramètres permettant d'augmenter la résistivité des membranes (Section 1.2.4), donc de diminuer leur teneur en eau, le plus rapidement possible.

Le schéma de la figure 2.31 rappelle l'architecture du système et le circuit emprunté par l'air issu du compresseur servant à purger les stacks.

Après la sélection de plusieurs facteurs pouvant influencer une purge, nous proposons d'étudier leur effet sur l'efficacité de la purge grâce à la méthode des plans d'expériences décrite à la section 2.1. En effet, la durée de chaque essai étant supérieure à 4 h, il est nécessaire d'optimiser le nombre d'essais. L'efficacité de la purge est évaluée en mesurant la valeur de la résistivité à haute fréquence des stacks r_{hf} . On dit alors que la résistivité est la réponse des stacks à un réglage des facteurs donné.

3.2.1. Mesures et précision

Les mesures de résistance haute fréquence sont réalisées à l'aide d'un milliohm-mètre Agilent 4338B piloté sous LabVIEW par un contrôleur National Instrument GBIP-USB-HS. Le GPIB, ou IEEE-488, est un bus de communication permettant d'échanger 8 bits de données. Les mesures de résistance sont effectuées à un courant de 10 mA et chaque acquisition correspond à la moyenne de 4 échantillons sur 220 ms. Pour la gamme de fonctionnement qui nous concerne, la précision des mesures est de $\pm 0.025 \text{ m}\Omega$.

La tension aux bornes du générateur testé ne devant pas excéder 42 V, nous avons ajouté un montage permettant de filtrer la partie continue du signal à l'aide de condensateurs dont les capacités sont indiquées sur la figure 3.3.



milliohmètre Agilent 4338B

Hp: potentiel haut
Hc: courant haut
Lp: potentiel bas
Lc: courant bas

Montage en parallèle:

C1 : 2 x 330 μ F 400 V

C2 : 5 x 1 μ F 250 V

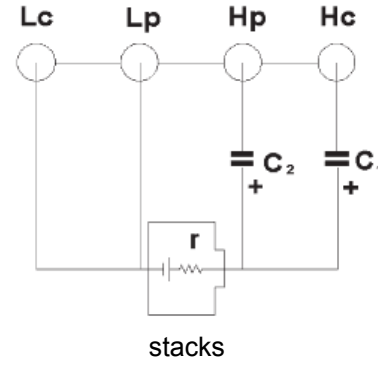


Figure 3.3.: schéma de montage du filtre DC pour le milliohmètre Agilent 4338B.

Remarque :

Lorsque le système est en fonctionnement, les mesures d'impédance sont perturbées par le convertisseur DC/DC utilisé pour contrôler la tension fournie au client. Ne pouvant nous affranchir du convertisseur pour piloter les auxiliaires, la mesure de résistance haute fréquence est alors impossible en fonctionnement. Par conséquent, toutes les mesures sont prises lorsque le système est arrêté.

3.2.2. Choix des facteurs et de la réponse

Le choix du nombre de facteurs (paramètres) d'un plan d'expériences conditionne le nombre d'essais minimal à réaliser pour pouvoir conclure sur l'effet de chaque facteur. Nous nous sommes limités ici à l'étude de quatre facteurs principaux.

Facteurs

Nous souhaitons déterminer l'efficacité d'une purge en agissant sur les facteurs suivant :

- la température ambiante au moment de la purge $T_{amb} (^{\circ}\text{C})$,
- le débit d'air au moment de la purge $\dot{V}_{purge} (\text{Nl.min}^{-1})$,
- la température de l'air en sortie de compresseur (entrée d'évaporateur) $T_{comp} (^{\circ}\text{C})$,
- la durée de la purge $t_{air} (\text{min})$.

Afin de débiter les purges avec le même état d'hydratation des membranes, pour chaque essai nous faisons fonctionner le système pendant 30 min à une puissance de 1400 W et une température ambiante de 25 $^{\circ}\text{C}$. Pour pouvoir stabiliser la température ambiante et celle du système, 30 min s'écoulent entre l'arrêt du système et le début de la purge.

Réponse

La réponse du système que nous étudions est la résistivité à haute fréquence r_{hf} que nous avons abordée en détail à la section 1.2.4 du chapitre 1. Initialement, après arrêt du système, r_{hf} se situe à une valeur r_{hfa} . Nous la mesurons à une température ambiante de 25 °C au bout de 150 min de relaxation. La température ambiante doit en effet être la même pour chaque mesure car la résistivité des stacks diminue lorsque la température augmente.

3.2.3. Définition du domaine expérimental

Pour connaître l'influence des facteurs sur la résistivité r_{hf} , nous faisons varier chaque facteur sur deux niveaux : un niveau bas noté “-1” et un niveau haut noté “+1”. La définition du domaine expérimental consiste à choisir une valeur pour les niveaux bas et haut des facteurs.

Température ambiante

- Niveau bas : pour éviter que l'eau présente dans les cellules ne forme de la glace, nous fixons la limite basse de la température ambiante au-dessus de 0 °C. Le niveau bas est : $T_{amb}(-1) = 5\text{ °C}$.
- Niveau haut : nous choisissons la température ambiante haute en accord avec les conditions d'utilisation courantes du Mobixane en zone tempérée. Par ailleurs, ceci nous permet de comparer les résultats obtenus avec ceux de la littérature. Le niveau haut est : $T_{amb}(+1) = 25\text{ °C}$.

Débit de purge

Le compresseur est simulé ici par le réseau d'air comprimé dont le débit est contrôlé par un régulateur piloté sous LabVIEW.

- Niveau bas : le débit de purge minimal est pris proche du débit maximal que le compresseur actuel du Mobixane peut assurer. Soit $\dot{V}_{purge}(-1) = 180\text{ Nl.min}^{-1}$.
- Niveau haut : en prenant un niveau de débit de purge supérieur à la limite haute du compresseur actuel, nous pouvons évaluer l'utilité d'équiper le système d'un compresseur plus puissant (ou de réduire les pertes de charges). Le niveau haut est donc : $\dot{V}_{purge}(+1) = 220\text{ Nl.min}^{-1}$.

Température en sortie de compresseur

La température en sortie de compresseur est simulée par un cordon chauffant relié à un thermostat. Elle est calculée à partir de la relation (2.16) définie au chapitre 2.

- Niveau bas : le niveau bas de la température en sortie de compresseur correspond à la température des gaz refoulés pour une température ambiante de 5 °C et un débit de purge de 180 Nl.min⁻¹. On a alors : $T_{comp}(-1) = 20\text{ °C}$.
- Niveau haut : le niveau haut de la température en sortie de compresseur correspond à la température des gaz refoulés pour une température ambiante de 25 °C et un débit de purge de 180 Nl.min⁻¹. On a alors : $T_{comp}(+1) = 40\text{ °C}$.

Durée de purge

- Niveau bas : en se reposant sur les résultats donnés précédemment par des tests de purge, l'augmentation de la résistivité est généralement observable à partir de 30 min de purge. Le niveau bas est donc : $d(-1) = 30$ min.
- Niveau haut : pour éviter d'atteindre des niveaux d'assèchement trop élevés, nous limitons la durée de purge. Le niveau haut est donc : $d(+1) = 60$ min.

Le tableau 3.1 délimite le domaine expérimental de l'étude.

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
	T_{amb}	$\dot{V}_{purge}$	T_{comp}	t_{air}
niveau bas (-1)	5 °C	180 Nl.min ⁻¹	20 °C	30 min
niveau haut (+1)	25 °C	220 Nl.min ⁻¹	40 °C	60 min

Tableau 3.1.: domaine expérimental pour l'étude de l'efficacité des purges.

3.2.4. Construction du plan d'expériences fractionnaire

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>A.B</i>	<i>B.C</i>	<i>A.C</i>	<i>A.B.C</i>	<i>I</i>	r_{hf}
n° essai	<i>B.C.D</i>	<i>A.C.D</i>	<i>A.B.D</i>	<i>C.D</i>	<i>A.D</i>	<i>B.D</i>	<i>D</i>	<i>A.B.C.D</i>	($\Omega.cm^2$)
1	-	-	-	+	+	+	-	+	0,242
2	+	-	-	-	+	-	+	+	0,336
3	-	+	-	-	-	+	+	+	0,264
4	+	+	-	+	-	-	-	+	0,513
5	-	-	+	+	-	-	+	+	0,268
6	+	-	+	-	-	+	-	+	0,252
7	-	+	+	-	+	-	-	+	0,235
8	+	+	+	+	+	+	+	+	0,533

Tableau 3.2.: matrice des essais du plan 2^{4-1} et valeur de r_{hf} pour chaque essai. $A = T_{amb}$, $B = \dot{V}_{purge}$, $C = T_{comp}$ et $D = t_{air}$ (Tableau 3.1).

Un plan d'expériences complet pour l'étude de 4 facteurs à 2 niveaux nécessite $2^4 = 16$ essais. Pour réduire le nombre d'essais, nous avons suivi un plan fractionnaire 2^{4-1} correspondant au demi-plan complet, soit 8 essais. Inévitablement, comme le montre la matrice des essais du tableau 3.2, certains effets sont confondus (alias).

Puisque nous pouvons négliger les effets des interactions d'ordre 2 (du type $A.B.C$), les seuls effets confondus, et *a priori* non négligeables, sont ceux des interactions d'ordre 1 (du type $A.B$). Nous indiquons dans la dernière colonne la valeur de r_{hf} pour chaque essai.

3.2.5. Analyse des résultats

À partir de la matrice du tableau 3.2, nous pouvons calculer le contraste h_i de la $i^{\text{ème}}$ colonne correspondant à la somme des effets des facteurs et interactions contenus dans cette colonne. Ainsi, le contraste h_1 est obtenu en faisant la moyenne du produit de la colonne “A” par la colonne “ r_{hf} ”. Compte tenu des interactions négligeables, les 8 contrastes issus du plan fractionnaire 2^{4-1} sont définis par les relations suivantes :

$$\begin{aligned}
 h_1 &= T_{amb} \\
 h_2 &= \dot{V}_{purge} \\
 h_3 &= T_{comp} \\
 h_4 &= t_{air} \\
 h_5 &= T_{amb} \cdot \dot{V}_{purge} + T_{comp} \cdot t_{air} \\
 h_6 &= \dot{V}_{purge} \cdot T_{comp} + T_{amb} \cdot t_{air} \\
 h_7 &= T_{amb} \cdot T_{comp} + \dot{V}_{purge} \cdot t_{air} \\
 h_8 &= \text{moyenne}
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

Les contrastes peuvent être calculés à partir des résultats du tableau 3.2 :

$$\begin{aligned}
 h_1 &= +0,078 \Omega.\text{cm}^2 \\
 h_2 &= +0,056 \Omega.\text{cm}^2 \\
 h_3 &= -0,008 \Omega.\text{cm}^2 \\
 h_4 &= +0,020 \Omega.\text{cm}^2 \\
 h_5 &= +0,059 \Omega.\text{cm}^2 \\
 h_6 &= +0,006 \Omega.\text{cm}^2 \\
 h_7 &= -0,008 \Omega.\text{cm}^2 \\
 h_8 &= +0,330 \Omega.\text{cm}^2
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

Nous remarquons que parmi les valeurs des contrastes des expressions (3.2), celles de h_1 , h_2 , h_4 et h_5 sont prépondérantes, h_8 étant la moyenne de r_{hf} sur les 8 essais. Nous en déduisons donc que sur le domaine expérimental que nous avons défini, l'effet de T_{comp} et des interactions $\dot{V}_{purge} \cdot T_{comp}$, $T_{amb} \cdot t_{air}$, $T_{amb} \cdot T_{comp}$ et $\dot{V}_{purge} \cdot t_{air}$ peut être négligé. L'effet de T_{comp} étant négligeable, celui de l'interaction $T_{comp} \cdot t_{air}$

l'est aussi et le contraste h_5 se réduit à l'interaction $T_{amb} \cdot \dot{V}_{purge}$. Nous présentons la répartition des effets dans le tableau 3.3.

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>D</i>	<i>A.B</i>
	T_{amb}	$\dot{V}_{purge}$	t_{air}	$T_{amb} \cdot \dot{V}_{purge}$
effet en $\Omega \cdot \text{cm}^2$	+0,078	+0,056	+0,020	+0,059
effet en %	33	24	8	25

Tableau 3.3.: effet des facteurs et interactions sur la purge.

D'après le tableau 3.3, plus le débit de purge, la température ambiante et la durée de purge sont élevés, plus la résistivité haute fréquence est élevée. D'autre part, l'effet de l'interaction $T_{amb} \cdot \dot{V}_{purge}$ nous montre qu'un fort débit est d'autant plus efficace que la température ambiante est élevée. Indirectement, la température ambiante peut être associée à la température des stacks puisqu'un temps de repos après arrêt du système permet à la température des cellules de s'homogénéiser à la température de l'enceinte. Ainsi, il est préférable de purger les stacks dès l'arrêt du système, lorsque la température des cellules est maximale. Il est également plus intéressant de fonctionner à fort débit pendant une courte durée qu'à un débit plus faible pendant une longue durée.

À titre d'exemple, en utilisant les tableaux de la partie 2.3, nous pouvons calculer la puissance absorbée P_{abs} par le compresseur pour les essais 2 et 6 du plan fractionnaire. Le tableau 3.4 nous indique que pour une efficacité supérieure, la purge à fort débit et courte durée consomme moins d'énergie En_{abs} que la purge à faible débit et longue durée.

	$\dot{V}_{purge}$	t_{air}	r_{hf}	P_{abs}	En_{abs}
	($\text{Nl} \cdot \text{min}^{-1}$)	(min)	($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	(W)	(kJ)
essai 2	180	60	$r_{hf,2}$	63	227
essai 6	220	30	$r_{hf,6}$	91	164

Tableau 3.4.: comparaison de deux purges (essais 2 et 6) de durées et débits différents.

3.2.6. Conclusion

Les résultats que nous avons dégagés du plan d'expériences sont en accord avec ceux de la littérature [48, 35, 34] présentés à la section 1.2.7 du chapitre 1. Bien que la quantité d'eau issue de la condensation augmente lorsque la température de pile

diminue, tel que le souligne le rapport de J. André [44], il apparaît plus avantageux pour assécher les membranes de purger les stacks lorsque leur température est maximale. Comme la capacité de la batterie diminue avec la température ambiante (Section 1.5.8), d'un point de vue énergétique il est également intéressant de purger le système après arrêt¹. Si l'eau condensée à basse température présente un obstacle à la circulation des gaz, une purge supplémentaire de courte durée peut être envisagée au-dessus de 0 °C.

Cette étude a été réalisée en respectant la configuration d'origine du circuit d'air du Mobixane (Figure 2.31). Nous avons pu constater que l'assèchement des membranes était très long et que, dans le meilleur des cas, r_{hf} atteignait une valeur bien inférieure à la résistivité optimale (environ $0,92 \Omega \cdot \text{cm}^2$) déterminée par Pinton *et al.* [28]. Pour pouvoir démarrer à température négative², il est probable la valeur de r_{hf} que nous obtenons ne soit pas suffisante pour garantir le démarrage et que le temps de purge nécessaire soit alors supérieur à 1 h. **Un moyen simple de raccourcir la durée de purge est de bipasser l'humidificateur.** En effet, avant d'assécher les stacks, le flux d'air passant dans l'évaporateur assèche les membranes de l'humidificateur et transporte l'eau évaporée vers les AME. Or, les résultats obtenus lors de la campagne d'essais portant sur l'humidificateur (Partie 2.4) nous ont démontré que moyennant une purge de quelques minutes après arrêt du système, le conditionnement à températures négatives de l'humidificateur ne génère pas de formation de glace. L'assèchement des membranes de l'humidificateur n'est donc pas nécessaire.

Désormais, les purges présentées sont effectuées en utilisant le bipasse décrit dans la section suivante.

3.3. Bipasse de l'humidificateur

Le bipasse de l'humidificateur consiste à dériver le flux d'air entrant dans l'évaporateur directement vers l'entrée de la pile, tel que l'illustre la figure 3.4. La conception du bipasse repose sur un assemblage de tubes aluminium à section carrée de 25 mm de côté. Un tube de section plus grande ($50 \times 50 \text{ mm}$) permet d'insérer une résistance chauffante de 110 W afin d'augmenter la température du flux d'air. L'aluminium a été préféré à l'acier pour sa capacité thermique plus élevée réduisant ainsi le transfert de chaleur vers l'extérieur³. La jonction des pièces et l'étanchéité sont garanties par une colle polymère résistante aux contraintes mécaniques et avec une température d'utilisation comprise entre -40 °C et 100 °C⁴. La section carrée des tubes facilite l'installation de clapets anti-retour permettant de contrôler le passage de

1. Les modules étant confinés dans le système, la batterie peut bénéficier d'un apport de chaleur des stacks.

2. La comparaison est possible puisque nous nous situons à un niveau de résistivité proche de Pinton *et al.* après arrêt du système (autour de $0,22 \Omega \cdot \text{cm}^2$), lorsque les membranes sont hydratées.

3. Aluminium : $c_p = 897 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{kg})^{-1}$. Acier inox : $c_p = 450 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{kg})^{-1}$.

4. Terostat 9220 fabriquée par Henkel.

l'air. Une solution originale a ainsi été mise en œuvre pour diriger le flux d'air avec un minimum de pertes de charge en utilisant un aimant néodyme pour plaquer le clapet contre la paroi du tube (figure 3.4). Nous aurions pu envisager d'implanter un distributeur pneumatique en sortie de compresseur, mais cette solution couteuse et encombrante pour le diamètre de passage considéré, est source de pertes de charge conséquentes. Entre l'entrée et la sortie du bypass, pour un débit de 190 Nl.min^{-1} , nous observons une chute de pression d'environ 3 mbar.

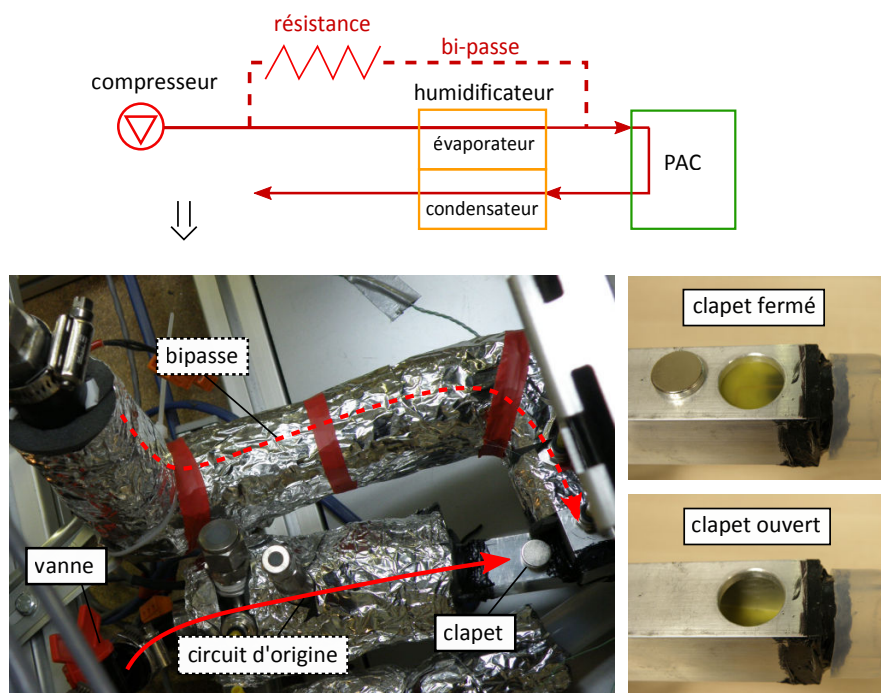


Figure 3.4.: montage du bypass de l'humidificateur sur le banc d'essais.

Notons que lorsque le clapet de la figure 3.4 est ouvert, il n'empêche pas l'air sortant du bypass de se diriger vers l'humidificateur ; une vanne manuelle a donc été prévue à cet effet.

Basée sur le même principe que le clapet que nous avons installé, une solution de clapet pilotable par un électro-aimant a également été imaginée. Elle se rapproche du fonctionnement d'une vanne guillotine et permet cette fois la circulation de l'air provenant du bypass tout en bloquant le passage de l'air vers l'humidificateur, comme le montre le schéma B de la figure 3.5. Pour des raisons de facilité de conception, nous n'avons pas testé cette solution simplifiant la distribution de l'air.

Dans la section suivante nous poursuivons l'étude expérimentale des purges en utilisant le bypass que nous venons de présenter.

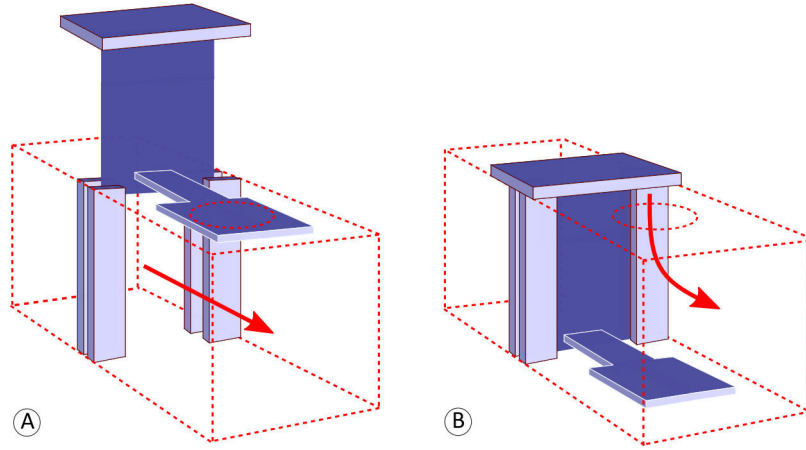


Figure 3.5.: solution de clapet permettant soit d'utiliser le circuit d'air d'origine (schéma A), soit de bipasser l'humidificateur (schéma B).

3.4. Étude des purges avec bipasse

Comme nous l'avons vu, une purge peut être décomposée en deux étapes principales (Figure 3.6) : une première étape d'assèchement où l'on atteint la résistivité maximale $r_{hf,max}$, et une étape de relaxation durant laquelle la résistivité initialement à $r_{hf,max}$ converge vers une valeur limite $r_{hf,lim}$. Nous constatons expérimentalement que pour un temps de relaxation t_{relax} supérieur à 10 h, $r_{hf,lim}$ peut être mesurée avec une précision de $0,01 \Omega.cm^2$. Les purges (assèchement et relaxation) étudiées dans cette section ont toutes été réalisées à une température ambiante de $20^\circ C$.

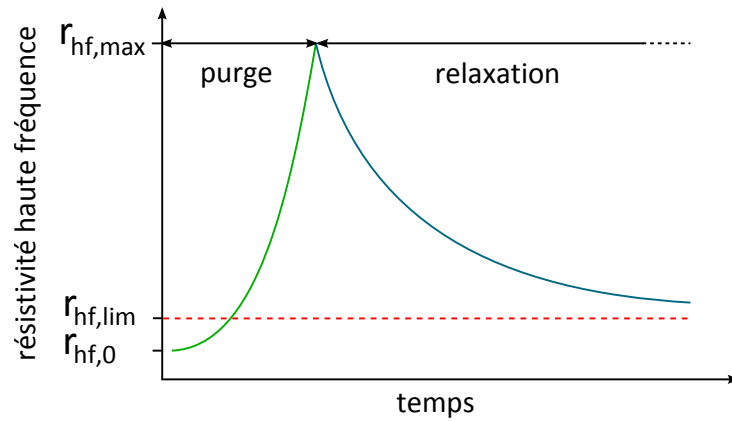


Figure 3.6.: évolution de la résistivité haute fréquence r_{hf} au cours d'une purge.

3.4.1. Temps de purge

Le temps de purge t_{air} correspond à la durée nécessaire pour passer de la résistivité initiale $r_{hf,0}$ à la résistivité finale $r_{hf,max}$. Le débit d'air utilisé dans notre cas est

de 250 Nl.min⁻¹. Pour tous les essais présentés, la purge en air est accompagnée de purges en hydrogène côté anode dont la durée est comprise entre 1 et 3 min. Seul l'essai 19 du tableau 3.7 est réalisé avec une purge en azote d'une durée de 18 min.

Le tableau 3.5 rassemble les grandeurs mesurées lors de trois purges différentes. $T_{air,moy}$ représente la température moyenne du flux d'air sur la durée de la purge. $T_{pile,0}$ et $T_{pile,fin}$ sont respectivement la température des stacks au début et en fin de purge. Ces températures sont calculées en faisant la moyenne des mesures de température sur l'ensemble des cellules. L'évolution de la résistivité au cours de la purge est représentée pour chaque essai sur la figure 3.7.

	t_{air}	$T_{air,moy}$	$T_{pile,0}$	$T_{pile,fin}$	$r_{hf,max}$
essai	(min)	(°C)	(°C)	(°C)	($\Omega.cm^2$)
1	12,6	22,2	41,0	26,6	$r_{hf,max,1}$
2	18,0	22,6	43,0	28,0	$r_{hf,max,2}$
3	15,0	51,8	40,0	29,9	$r_{hf,max,3}$

Tableau 3.5.: purges en air après arrêt du système à $T_{amb} = 20$ °C.

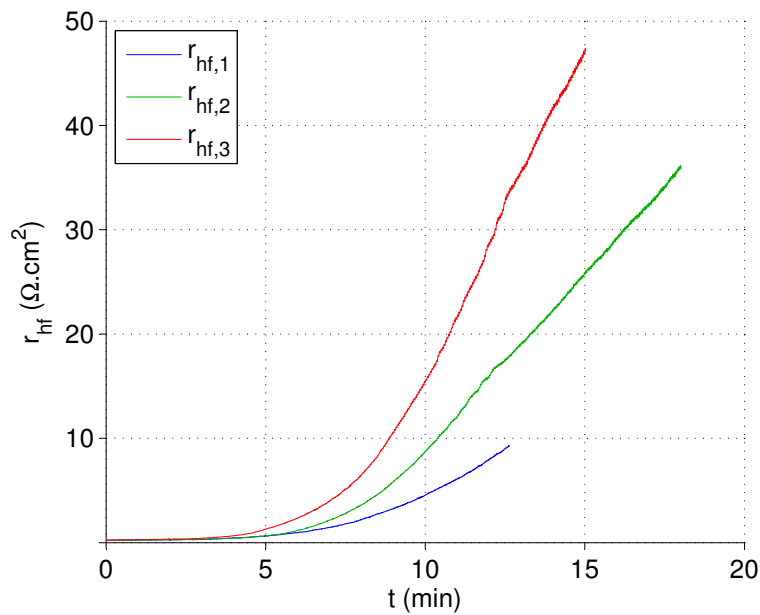


Figure 3.7.: évolution de la résistivité au cours du temps pour les 3 essais du tableau 3.5.

En comparant les essais 1 et 2, nous constatons que la température moyenne de purge est identique ($T_{air,moy} \simeq 22$ °C). En revanche, la température initiale $T_{pile,0}$

des stacks avant le début de la purge ainsi que la température finale $T_{pile,fin}$ sont plus faibles pour l'essai 1. Il en résulte que la vitesse d'assèchement de la purge 1 est inférieure à celle de la purge 2, tel que le montre la figure 3.7.

Bien que la température initiale des stacks de la purge 3 soit inférieure à celle de la purge 2, l'assèchement au cours de la purge 3 est beaucoup plus rapide qu'au cours de la purge 2. Ceci s'explique par la température moyenne du flux d'air $T_{air,moy}$ qui est de 22,6 °C pour l'essai 2 contre 51,8 °C pour l'essai 3. Cette température est atteinte grâce à la résistance chauffante installée sur le bipasse et au cordon chauffant enroulé autour de l'arrivée d'air. Contrairement à ce que nous avons observé lors de l'étude des purges sans bipasse de l'humidificateur (Section 3.2), une élévation de la température du flux d'air a un effet non négligeable sur l'efficacité d'une purge. Dans le cas des purges sans bipasse (Section 3.2), l'élévation de température du flux d'air traversant l'humidificateur contribue à vaporiser une plus grande partie de l'eau contenue dans l'évaporateur et à la rediriger vers les stacks. L'influence de ce paramètre sur la résistivité finale des stacks est par conséquent moins grande que dans le cas du bipasse.

Modélisation du temps de purge

À partir des résultats expérimentaux de 24 purges, nous souhaitons établir une relation permettant de déterminer le temps de purge nécessaire pour atteindre la résistivité $r_{hf,max}$ en fonction des températures de l'air et des stacks. Le tableau 3.6 indique la gamme des grandeurs mesurées. Le temps de purge moyen est de 20,5 min.

	$r_{hf,max}$	$T_{air,moy}$ (°C)	$T_{pile,0}$ (°C)	$T_{pile,fin}$ (°C)	t_{air} (min)
min	min	19,9	30,2	22,0	12,3
max	max	53,1	44,7	32,6	40,7

Tableau 3.6.: intervalles des grandeurs mesurées pour 24 purges.

L'expression recherchée est de la forme :

$$y = \sum_{i=1}^n c_i x_i^{\alpha_i} \quad (3.3)$$

où les coefficients c_i sont des constantes et x_i les variables correspondant aux grandeurs mesurées.

Sous forme matricielle l'équation (3.3) devient :

$$Y = X C \quad (3.4)$$

essai	$T_{air,moy}$ (°C)	$T_{pile,0}$ (°C)	$T_{pile,fin}$ (°C)	$r_{hf,max}$	$t_{air,xp}$ (min)	$t_{air,cal}$ (min)	Δt_{air} (min)
1	20,3	44	28	$r_{hf,max,1}$	12,3	11,6	0,7
2	21,3	43,3	28,4	$r_{hf,max,2}$	12,4	10,8	-1,7
3	22,2	41,7	26,6	$r_{hf,max,3}$	12,6	14,2	1,5
4	51,2	44,7	32,6	$r_{hf,max,4}$	13,1	12,7	0,4
5	51,8	43,1	31,4	$r_{hf,max,5}$	13,5	14,8	1,3
6	49,6	43,9	31,5	$r_{hf,max,6}$	14,5	16,3	1,8
7	50,1	44,3	32,3	$r_{hf,max,7}$	14,6	14,2	0,4
8	51,8	39,7	29,9	$r_{hf,max,8}$	15,0	17,3	2,3
9	20,4	42,3	26,3	$r_{hf,max,9}$	16,0	17,1	1,0
10	49,6	42,2	30,4	$r_{hf,max,10}$	17,6	18,3	0,6
11	22,6	43	28	$r_{hf,max,11}$	18,0	17,8	0,2
12	50,2	43,9	31,2	$r_{hf,max,12}$	18,1	16,5	1,7
13	50,3	43,3	30,4	$r_{hf,max,13}$	19,4	19,6	0,2
14	20,9	30,2	22	$r_{hf,max,14}$	19,8	22,0	2,2
15	49,9	43,6	30,6	$r_{hf,max,15}$	19,9	18,2	1,7
16	53,1	32,1	26,8	$r_{hf,max,16}$	21,4	19,3	2,1
17	20,7	42,5	24,8	$r_{hf,max,17}$	22,9	23,7	0,8
18	20,6	44,3	24,2	$r_{hf,max,18}$	26,5	30,3	3,8
19	19,9	43	23,5	$r_{hf,max,19}$	26,6	31,6	5,0
20	23,2	41,7	26,7	$r_{hf,max,20}$	27,8	23,8	-4,0
21	20,5	43,2	24	$r_{hf,max,21}$	28,4	30,5	2,1
22	31,3	40,2	26,6	$r_{hf,max,22}$	30,2	31,0	0,8
23	20,5	37	23,6	$r_{hf,max,23}$	31,4	28,0	3,3
24	20,1	44,3	22,6	$r_{hf,max,24}$	40,7	33,3	-7,5

Tableau 3.7.: comparaison entre temps de purge mesuré $t_{air,xp}$ et temps de purge calculé $t_{air,cal}$.

Après la résolution du système pour plusieurs expressions de X , nous retenons l'équation (3.5) :

$$\begin{aligned}
t_{air} = & \alpha_1 T_{air,moy} + \alpha_2 T_{air,moy}^2 + \alpha_3 T_{pile,0} + \alpha_4 T_{pile,0}^2 + \alpha_5 T_{pile,fin} \\
& + \alpha_6 T_{pile,fin}^2 + \alpha_7 r_{hf,max} + \alpha_8 r_{hf,max}^2 + \alpha_9
\end{aligned} \quad (3.5)$$

L'écart entre le temps de purge mesuré $t_{air, xp}$ et le temps de purge $t_{air, cal}$, calculé à partir de la relation (3.5), est indiqué dans le tableau 3.7.

En considérant les 24 essais du tableau 3.7, l'écart moyen entre $t_{air, xp}$ et $t_{air, cal}$ est inférieur, en valeur absolue, à 2 min. Cependant, pour les essais 19, 20 et 24, l'écart entre temps de purge calculé et temps de purge mesuré dépasse 4 min. Cet écart peut être expliqué par l'influence d'un autre paramètre que nous n'avons jusqu'à présent pas pris en compte et intervenant dans la phase d'assèchement : la résistivité initiale $r_{hf,0}$ des stacks après arrêt du système [48, 34]. En effet, on observe que plus $r_{hf,0}$ est élevée, plus le temps de purge est court.

Pour mieux comprendre comment la phase de fonctionnement précédant l'arrêt du système conditionne la valeur de $r_{hf,0}$, nous avons comparé 14 essais pour lesquels $r_{hf,0} \in [0, 21; 0, 23]$ ($\Omega.cm^2$) avec 14 essais pour lesquels $r_{hf,0} \in [0, 26; 0, 32]$ ($\Omega.cm^2$). Le diagramme de la figure 3.8 résume les étapes qui composent un essai jusqu'à la mesure de $r_{hf,0}$.

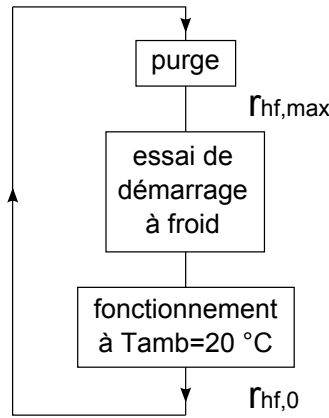


Figure 3.8.: étapes constitutives d'un essai.

L'analyse de la valeur de $r_{hf,0}$ se fait ainsi en considérant :

- la purge après arrêt du système : quel est l'état d'assèchement des stacks ($r_{hf,max}$) ?
- la tentative de démarrage à froid : le démarrage est-il réussi ? Si oui, combien de temps dure-t-il ?
- le fonctionnement à $T_{amb} = 20^\circ C$: à quels niveaux de puissance fonctionne le système et pendant quelle durée ?

L'étude comparative des essais révèle que :

- plus la valeur de $r_{hf,max}$ est élevée, plus la durée de fonctionnement pour atteindre une valeur de $r_{hf,0}$ proche de $0,23 \Omega.cm^2$ est longue,
- si le démarrage est réussi, plus la durée du démarrage est longue, plus la valeur de $r_{hf,0}$ est faible (*i.e.*, proche de $0,23 \Omega.cm^2$),

- un fonctionnement minimum de 1 h à une puissance nette de 1200 W est nécessaire pour garantir une résistivité $r_{hf,0}$ comprise entre 0,21 et 0,23 $\Omega \cdot \text{cm}^2$,
- un fonctionnement à des niveaux de puissance élevés, pour une durée inférieure à 1h, favorise une résistivité $r_{hf,0}$ comprise entre 0,26 et 0,32 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Le profil de puissance appliqué correspond aux paliers suivants : 1200 W, 1500 W, 1700 W, 2000 W pendant 10 min pour chaque palier. Les mêmes paliers dégressifs sont ensuite appliqués de 2000 W à 1200 W.

En conclusion, il apparaît que l'historique du fonctionnement du système avant la purge influence considérablement la résistivité $r_{hf,0}$, donc la durée de purge t_{air} nécessaire pour atteindre $r_{hf,max}$. Il est cependant possible de prédire la valeur de t_{air} à partir de mesures de température (Équation (3.5)) en s'affranchissant de la mesure de $r_{hf,0}$. Dans ce cas, l'écart entre t_{air} mesuré et t_{air} calculé est en moyenne de 2 min et peut dépasser 4 min. Puisque l'assèchement des membranes est généralement favorable au démarrage, nous suggérons d'augmenter d'au moins 2 min la durée de purge calculée à partir de l'équation (3.5).

Connaissant la valeur de la résistivité $r_{hf,max}$ en fin de purge, nous proposons dans la section suivante de déterminer la résistivité $r_{hf,lim}$ après relaxation.

3.4.2. Résistivité finale après relaxation

La résistivité finale $r_{hf,lim}$, obtenue après une dizaine d'heures de relaxation, nous renseigne sur l'état d'assèchement effectif des membranes à la suite d'une purge. La figure 3.9 reprend les essais n° 1, 2 et 3 précédemment détaillés dans le tableau 3.5 et la figure 3.7 de la section 3.4.1. Nous remarquons que plus la résistivité $r_{hf,max}$ en fin de purge est élevée, plus $r_{hf,lim}$ est élevée.

Pour prédire $r_{hf,lim}$ à partir de $r_{hf,max}$, la température des stacks $T_{pile,fin}$ en fin de purge, au moment de la mesure de $r_{hf,max}$, doit aussi être prise en compte. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre 1 (Section 1.2.5), la teneur en eau λ est fonction de l'activité de l'eau a , elle-même fonction de la température et de la pression.

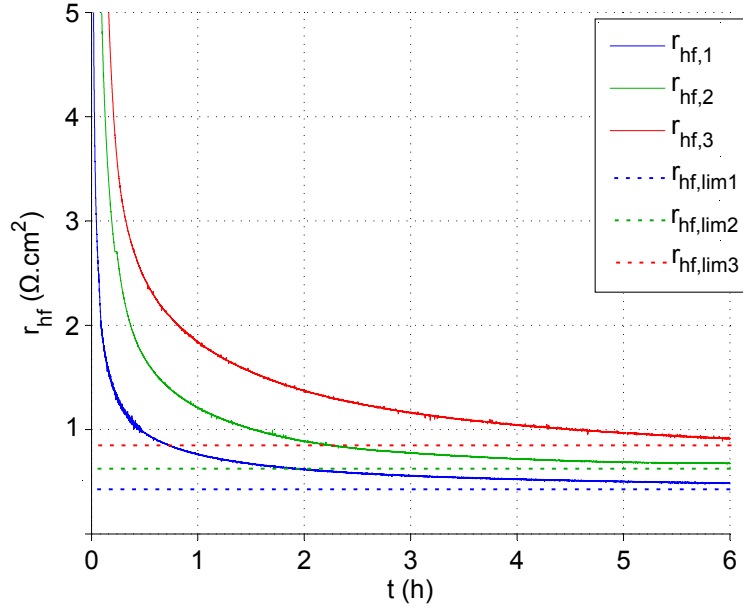


Figure 3.9.: évolution de la résistivité au cours du temps durant une phase de relaxation pour les 3 essais du tableau 3.5.

En nous appuyant sur les résultats de 11 essais de relaxation, nous résolvons le système 3.4 pour plusieurs expressions de X . Nous retenons finalement la relation (3.6) qui minimise les écarts entre la résistivité mesurée $r_{hf,lim,exp}$ et la résistivité calculée $r_{hf,lim,cal}$. Pour les 11 essais, l'écart maximal est de $\pm 0,05 \Omega.cm^2$ et l'écart moyen de $\pm 0,02 \Omega.cm^2$.

$$r_{hf,lim} = \alpha_1 r_{hf,max} + \alpha_2 r_{hf,max}^2 + \alpha_3 T_{pile,fin} + \alpha_4 \quad (3.6)$$

La figure 3.10 représente $r_{hf,lim}$ en fonction de $r_{hf,max}$ et de $T_{pile,fin}$ pour les 11 essais ainsi que pour le modèle issu de l'équation (3.6).

En connaissant la température des stacks et du flux d'air, il est désormais possible de prédire le temps de purge nécessaire à l'obtention de la résistivité $r_{hf,lim}$.

Notons cependant que la relation que nous avons déterminée est valable uniquement pour ce système, ou du moins, pour ce type d'AME. Si l'on souhaite adapter l'expression (3.6) à d'autres types d'AME, des tests sont nécessaires. Or, comme nous l'avons montré, leur durée est supérieure à 9 h, depuis le fonctionnement du système jusqu'à la fin de la relaxation des membranes. Afin de diminuer ce temps d'essai, il serait intéressant de pouvoir prédire la valeur vers laquelle converge la résistivité en fin de relaxation. Utilisée dans des domaines tels que la physique nucléaire ou la biochimie, la méthode de Décomposition en Valeurs Singulières [126, 127] pourrait ainsi être appliquée à la relaxation des membranes. Son principe repose sur l'identification d'un signal comme somme de fonctions exponentielles. En déterminant le

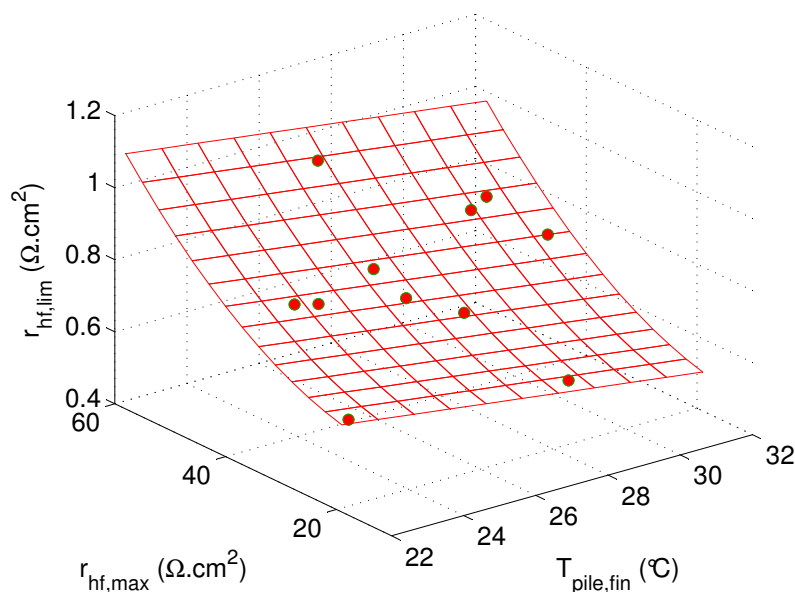


Figure 3.10.: $r_{hf,lim}$ en fonction de $r_{hf,max}$ et de $T_{pile,fin}$.

coefficient et la constante de temps de chaque exponentielle à partir des premières heures de relaxation, il est alors possible de calculer la valeur limite de résistivité.

D'autres investigations ont été menées pour connaître l'influence de la localisation des cellules sur la résistivité en fin de relaxation. Ceci fait l'objet de la section suivante.

3.5. Résistivité locale

Afin de quantifier l'influence de la position des cellules sur l'assèchement effectif des membranes, nous avons prévu 4 mesures de résistance supplémentaires, tel que décrit sur le schéma de la figure 3.11. La résistance haute fréquence de 12 cellules, en bas et en haut de chaque stack est ainsi mesurée en fin de relaxation. En plus d'étudier l'influence de la hauteur des mesures (bas et haut), ceci va nous permettre de savoir si le sens d'empilement des AME (stack 1 et stack 2) a un effet sur l'efficacité des purges.

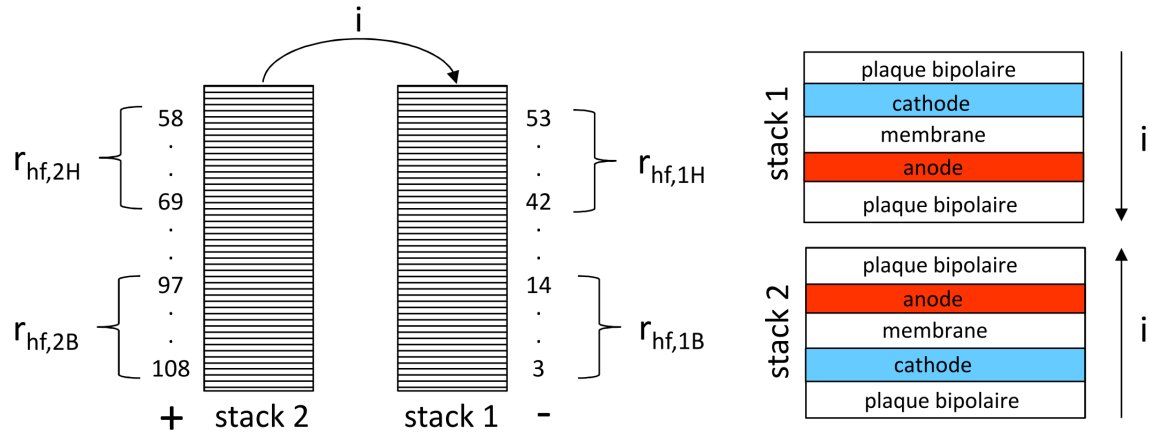


Figure 3.11.: localisation des mesures de résistivité haute fréquence et sens d'empilement des AME pour les stacks 1 et 2.

Pour chaque groupe de cellules nous avons pris une mesure de référence avant purge ($r_{hf,réf,i}$). La valeur des $r_{hf,i}$ de la figure 3.11 correspond à la différence entre la résistivité en fin de relaxation $r_{hf,lim,i}$ et la résistivité de référence $r_{hf,réf,i}$. Sur la figure 3.12, nous comparons entre elles les valeurs moyennes de $r_{hf,i}$ sur 7 essais. Nous remarquons que l'assèchement des membranes du stack 1 est assez homogène ($r_{hf,1B} - r_{hf,1H}$ faible), tandis que l'assèchement du bas du stack 2 est plus prononcé que le haut ($r_{hf,2B} - r_{hf,2H} = 0,31 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Le bas du stack 2 semble également mieux purgé que le bas du stack 1. En revanche le haut du stack 1 est mieux purgé que le haut du stack 2. Enfin, si l'on considère la résistivité moyenne de chaque stack $r_{hf} = (r_{hf,B} + r_{hf,H})/2$, nous constatons que les résistivités sont équivalentes ($r_{hf,1} \simeq r_{hf,2}$).

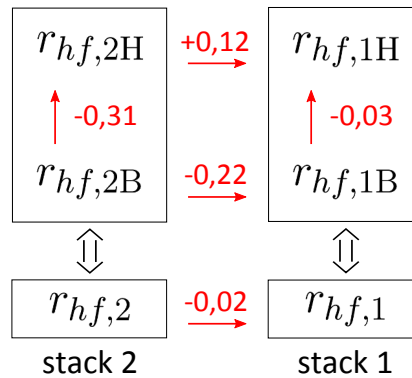


Figure 3.12.: comparaison entre les résistivités hautes et basses des stacks 1 et 2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$).

D'après les mesures de résistivités locales, nous pouvons dire que l'assemblage des AME "cathode en bas" (stack 1) entraîne une purge plus homogène des cellules.

L'empilement des AME "anode en bas" (stack 2) conduit à une purge plus efficace sur le bas du stack. Dans le cas où l'on envisagerait une procédure de purge par étage en compartimentant l'alimentation en air du stack, l'empilement du stack 2 présenterait un intérêt. Ces purges étagées permettraient également d'augmenter le débit du compresseur en réduisant les pertes de charge.

Nous tentons par la suite de confirmer ces résultats au travers de l'analyse des démarrages à froid.

3.6. Recommandations sur les purges en air

Pour assécher les membranes le plus rapidement possible, la température des stacks et de l'air doit être la plus haute possible sur la durée de la purge. Pour cela, une faible capacité thermique des stacks et une vitesse de rotation maximale du compresseur sont conseillées. L'ajout d'éléments chauffants est également utile. Si un chauffage du flux d'air peut être simple à mettre en œuvre, l'installation de résistances chauffantes entre les plaques bipolaires est la solution comportant le moins de pertes thermiques puisque la production de chaleur se fait au plus près des AME. Cette solution reste à expérimenter. La phase de fonctionnement précédant l'arrêt du système ayant un impact sur la valeur de $r_{hf,0}$, il peut être intéressant de fonctionner à fort courant durant une courte période afin de drainer un maximum d'eau vers la cathode, favorisant ainsi une valeur élevée de $r_{hf,0}$ et donc une réduction du temps de purge.

Dans la partie suivante nous étudions le comportement de la pile pour différents démarrages à froid. Cette étude va entre autres nous permettre de faire ressortir la valeur de résistivité en fin de purge $r_{hf,max}$ nécessaire pour garantir le démarrage du système à températures négatives.

3.7. Étude des démarrages à froid

Dans cette partie, nous proposons d'étudier l'influence de plusieurs paramètres sur le démarrage à froid : la durée de la purge anodique t_{anode} , la résistivité haute fréquence en fin de purge $r_{hf,max}$, la température ambiante T_{amb} , le débit d'air $\dot{V}_{air}$ et l'inclinaison des stacks α . Ce dernier paramètre consiste à incliner le banc d'essai selon le schéma de la figure 3.13, l'objectif étant de déceler un impact positif ou négatif de α sur l'écoulement de l'eau dans les cellules lors des phases de purge et de relaxation.

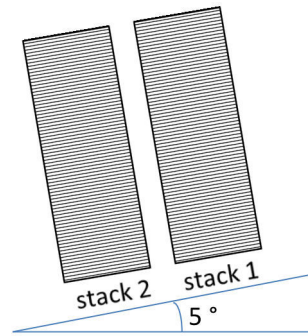


Figure 3.13.: inclinaison des stacks de 5 ° à gauche.

Nous détaillons dans le tableau 3.8 les essais de démarrage présentés par la suite. La durée de purge anodique t_{anode} se calcule en multipliant le temps d'ouverture de KV4 (environ 3 s) par le nombre de purges. En purgeant toutes les 20 s pendant 12 min, on obtient une durée de purge moyenne de 2 min. La purge anodique a lieu en même temps que la purge air côté cathode et peut se faire soit en utilisant l'hydrogène, soit en utilisant l'azote. Dans le premier cas, l'hydrogène résiduel contenu dans les stacks en fin de purge génère une production d'eau supplémentaire jusqu'à la chute du potentiel à vide des cellules à 0 V. Les purges anodiques réalisées avec de l'azote permettent de s'affranchir de cette légère réhydratation des membranes.

La durée d'ouverture de KV4 est contrainte par le détecteur d'hydrogène de la zone d'essai qui coupe l'alimentation des gaz une fois la fraction limite d'hydrogène dans l'air dépassée. C'est pourquoi la purge anodique de l'essai 7 a été effectuée en azote, la vanne KV4 pouvant alors rester ouverte le temps de la purge air.

La température ambiante T_{amb} est régulée pendant un minimum de 4 h précédant le démarrage. Le débit $\dot{V}_{air}$ "process", défini par Axane, suit une loi fonction du courant et de la stœchiométrie. Le débit $\dot{V}_{air}$ "process/190" de l'essai 10 correspond à un fonctionnement en mode process alterné toutes les 10 s avec un débit de 190 Nl.min⁻¹ pendant 4 s, tel que le montre la figure 3.14.

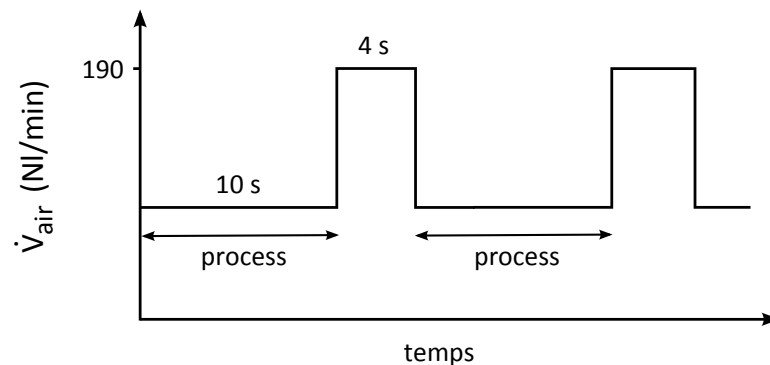


Figure 3.14.: profil de débit "process/190".

Pour chaque démarrage, l'humidificateur est bypassé et la résistance chauffante destinée à augmenter la température du flux d'air lors des purges n'est pas utilisée.

Enfin, il est important de souligner qu'au cours du démarrage, l'écart entre la température du flux d'air et la température ambiante est d'environ $+3^{\circ}\text{C}$. En comparaison avec l'air sortant du compresseur, cet écart serait d'une quinzaine de degrés à 190 Nl.min^{-1} (Partie 2.3). En utilisant l'air du réseau, plus froid que l'air du compresseur, nous nous situons donc dans un cas plus défavorable que dans les conditions réelles d'utilisation du Mobixane.

Remarque : pour les essais 1 à 6, les cellules 17, 18 et de 28 à 36 sont percées suite à un échauffement du stack 1 dû à une déconnexion des ventilateurs. Bien que ces cellules aient des performances proches des celles des autres cellules du stack à température ambiante positive, leur perméabilité aux gaz complique la gestion de l'eau, notamment lors des purges. La défaillance de ces cellules au cours d'un démarrage n'a donc pas été prise en compte pour ces essais. Les cellules dégradées ont été remplacées pour les démarrages suivants.

essai	$r_{hf,max}$	t_{anode} (min)	T_{amb} ($^{\circ}\text{C}$)	$\dot{V}_{air}$ (Nl.min^{-1})	α ($^{\circ}$)
1	$r_{hf,max,1}$	0,8	-6	process	
2	$r_{hf,max,2}$	2	-6	process	
3	$r_{hf,max,3}$	2	-10	process	
4	$r_{hf,max,4}$	2,2	-10	process	
5	$r_{hf,max,5}$	3,3	-10	190	
6	$r_{hf,max,5}$	3,1	-15	190	
7	$r_{hf,max,5}$	18	-6	190	
8	$r_{hf,max,5}$	2,8	-6	190	
9	$r_{hf,max,5}$	3	-6	process	
10	$r_{hf,max,5}$	3	-6	process/190	
11	$r_{hf,max,5}$	3,3	-6	process	
12	$r_{hf,max,5}$	3,3	-6	process	5

Tableau 3.8.: paramètres des essais de démarrage à froid.

3.7.1. Profil de courant

Nous avons vu lors du premier chapitre (Paragraphe 1.2.6.4) que les rampes de courant semblent être le type de profil le plus adapté au démarrage à froid [46]. Néanmoins, pour des raisons de mise en œuvre, nous avons opté pour un profil proche du démarrage potentiostatique, recommandé notamment par Jiao et al. [43].

En pratique nous appliquons des échelons de puissance à la pile à l'aide de la charge électronique, ce qui en première approximation équivaut à des échelons de courant. Les consignes de puissance données au cours d'un démarrage sont dans l'ordre : 200, 400, 600, 800, 1000, 1400 et 1600 W. Comme le décrit le schéma de la figure 3.15, nous bornons la tension d'une cellule entre 500 et 700 mV, soit 55 et 77 V pour la pile.

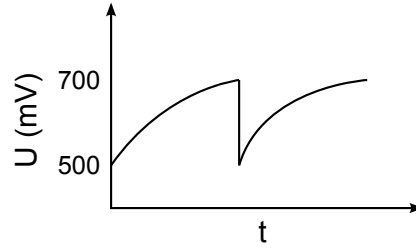
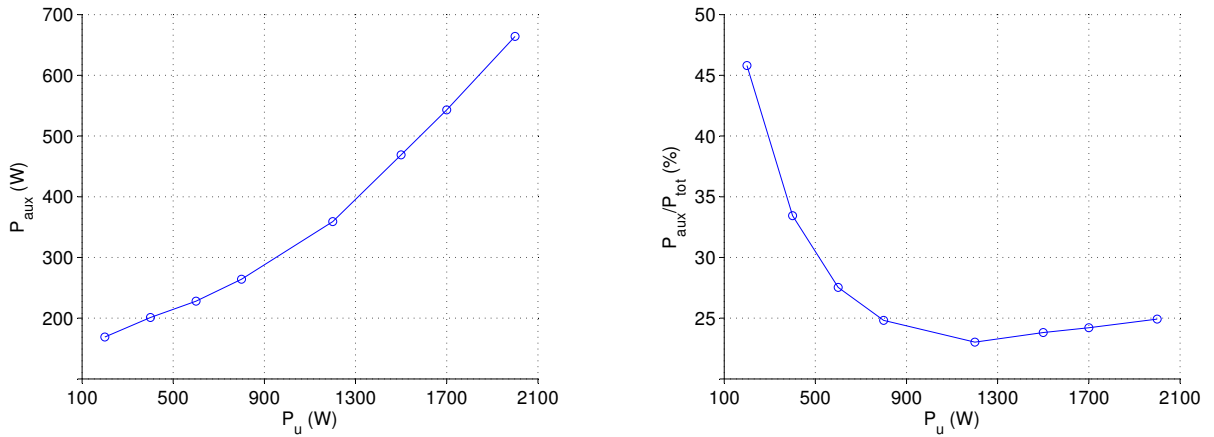


Figure 3.15.: évolution de la tension d'une cellule au cours d'un démarrage.

La puissance consommée par le système P_{tot} correspond à la puissance utile P_u imposée par la charge électronique à laquelle s'ajoute la puissance consommée par les auxiliaires P_{aux} . Pour comprendre à quelles puissances totales correspondent les paliers de puissance utile décrits précédemment, nous représentons l'évolution de P_{aux} en fonction de P_u sur la figure 3.16a et l'évolution de P_{aux}/P_{tot} (%) en fonction de P_u sur la figure 3.16b. Nous remarquons que la puissance des auxiliaires augmente avec la puissance utile mais que P_{aux} se stabilise autour de 25% de la puissance totale à partir d'une puissance utile de 800 W.



(a) consommation des auxiliaires P_{aux} en fonction de la puissance utile P_u . (b) rapport entre puissance des auxiliaires P_{aux} et puissance totale P_{tot} en fonction de la puissance utile P_u .

Figure 3.16.: consommation des auxiliaires sur le Mobixane.

3.7.2. Influence des purges anodiques

La circulation de l'hydrogène à travers la pile est contrôlée par l'embase décrite en partie 2.5. C'est par cet organe que l'eau présente à l'anode est évacuée lors des phases de purge (ouverture de KV4). La propension des clapets anti-retour et des canaux à stocker une partie de l'eau anodique implique une procédure de purge après arrêt du système. Nous comparons ici l'influence de la durée de purge anodique t_{anode} sur la réussite d'un démarrage. Les critères de réussite d'un démarrage sont la rapidité du système à monter en puissance, le temps mis par la pile pour franchir une température de 0 °C et le nombre de cellules défectueuses. Celles-ci sont détectées lorsqu'elles dépassent un seuil ΔU défini par l'écart algébrique entre la tension moyenne des cellules du stack U_{moy} et la tension U_i de la cellule i . Le seuil ΔU est fixé arbitrairement à 100 mV et 200 mV.

Résumé des essais analysés, avec $r_{hf,max,1,2} < r_{hf,max,7,8}$:

essai	$r_{hf,max}$	t_{anode} (min)	T_{amb} (°C)	$\dot{V}_{air}$ (Nl.min ⁻¹)
1	$r_{hf,max,1,2}$	0,8	-6	process
2	$r_{hf,max,1,2}$	2	-6	process
8	$r_{hf,max,5}$	2,8	-6	190
7	$r_{hf,max,5}$	18	-6	190

Sur la figure 3.17 nous représentons en rose les cellules pour lesquelles $\Delta U > 100$ mV et en rouge les cellules les plus défaillantes avec $\Delta U > 200$ mV incluant aussi les cellules de tensions négatives.

On note $U_{moy,tot}$ la tension de cellule moyenne sur les deux stacks et U_{dft} les tensions des cellules défaillantes. Nous remarquons l'effet positif d'une augmentation de la durée de purge t_{anode} entre l'essai 1 (Figure 3.17) et l'essai 2 (Figure 3.18) puisque le nombre de cellules défaillantes diminue, en particulier sur le stack 2. En passant de $t_{anode} = 2,8$ min pour l'essai 8 (Figure 3.19) à $t_{anode} = 18$ min pour l'essai 7 (Figure 3.20), nous parvenons même à n'avoir aucune cellule défaillante telle que $\Delta U > 200$ mV⁵. Dans ce cas, nous pouvons considérer que les cellules pour lesquelles $\Delta U > 100$ mV ne sont pas un obstacle au démarrage et que le démarrage est idéal. En effet, si ΔU est compris entre 100 et 200 mV, les performances d'une cellule ne sont pas dégradées, contrairement à un fonctionnement à tension négative où le vieillissement de la cellule est accéléré.

5. La cellule 29 étant percée, nous ne la prenons pas en compte dans l'évaluation du démarrage.

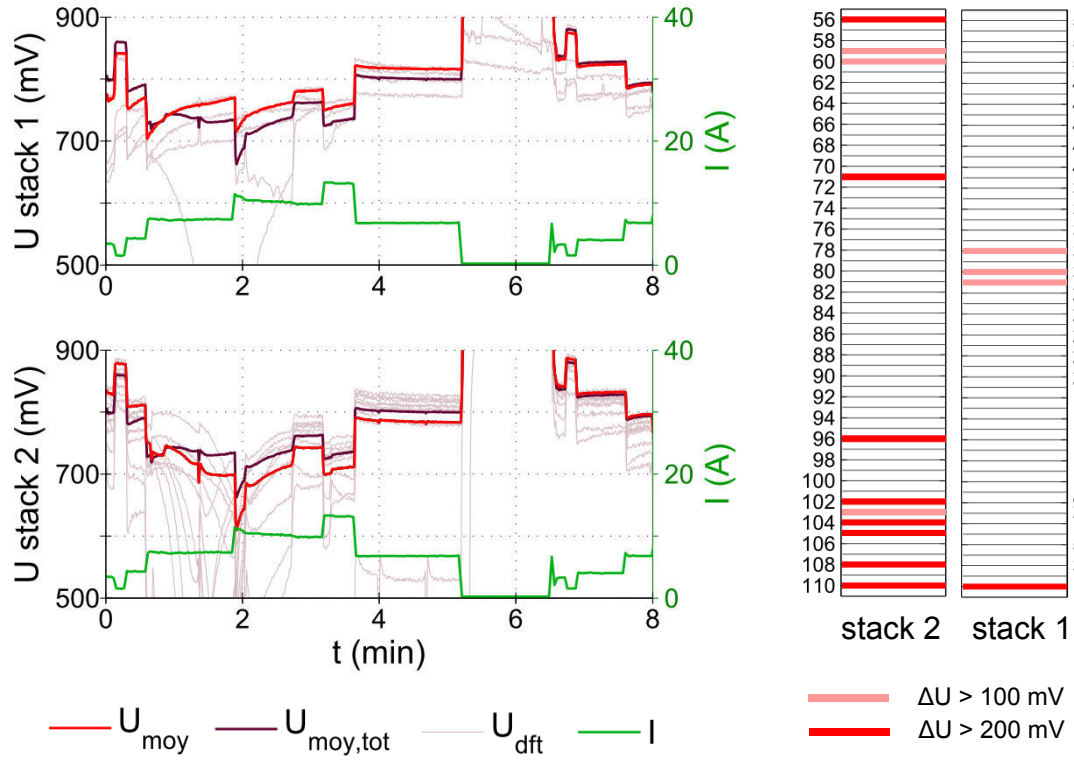


Figure 3.17.: essai 1 - courant I et tensions U_{moy} , $U_{moy,tot}$ et U_{dft} au cours d'un démarrage à $T_{amb} = -6^\circ\text{C}$ pour $t_{anode} = 0,8$ min et $r_{hf,max,1,2}$.

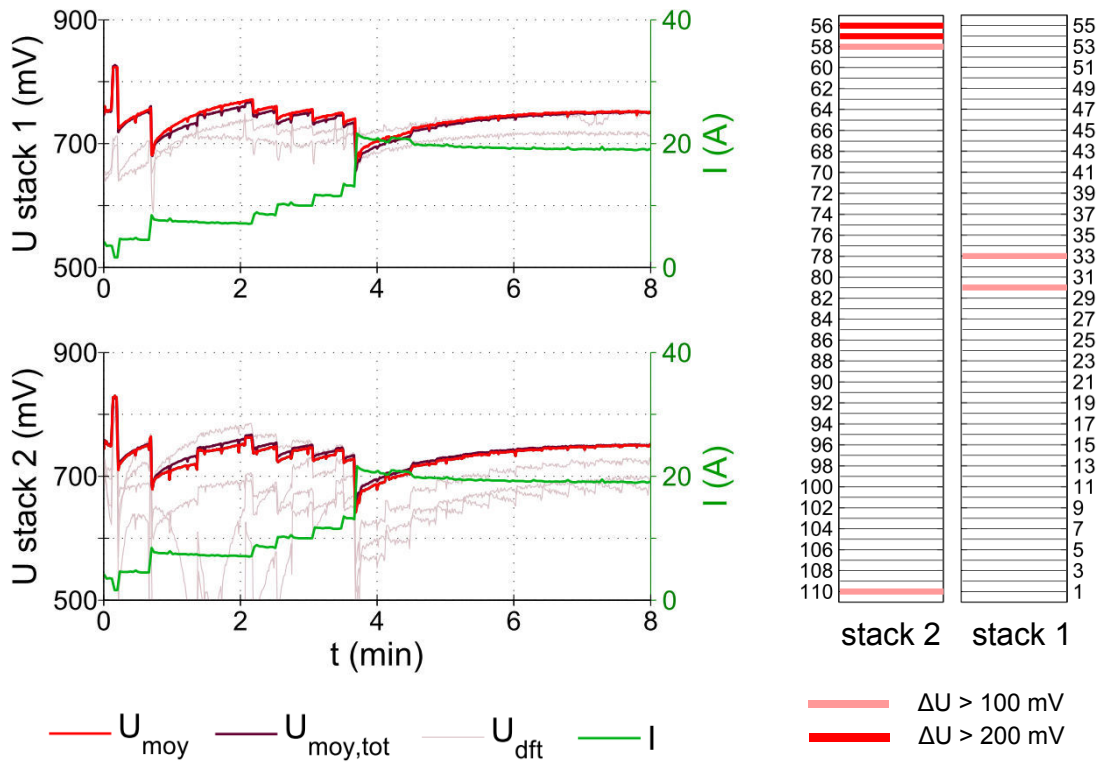


Figure 3.18.: essai 2 - courant I et tensions U_{moy} , $U_{moy,tot}$ et U_{dft} au cours d'un démarrage à $T_{amb} = -6^\circ\text{C}$ pour $t_{anode} = 2$ min et $r_{hf,max,1,2}$.

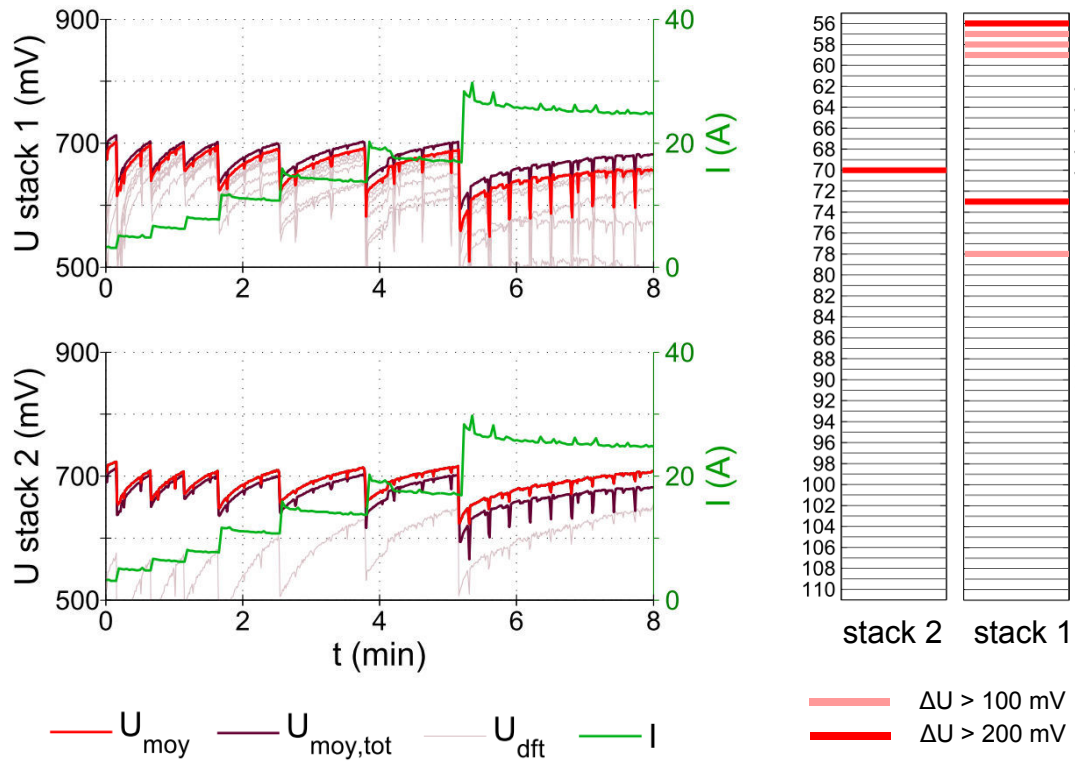


Figure 3.19.: essai 8 - courant I et tensions U_{moy} , $U_{moy,tot}$ et U_{dft} au cours d'un démarrage à $T_{amb} = -6^\circ\text{C}$ pour $t_{anode} = 2,8$ min et $r_{hf,max,5}$.

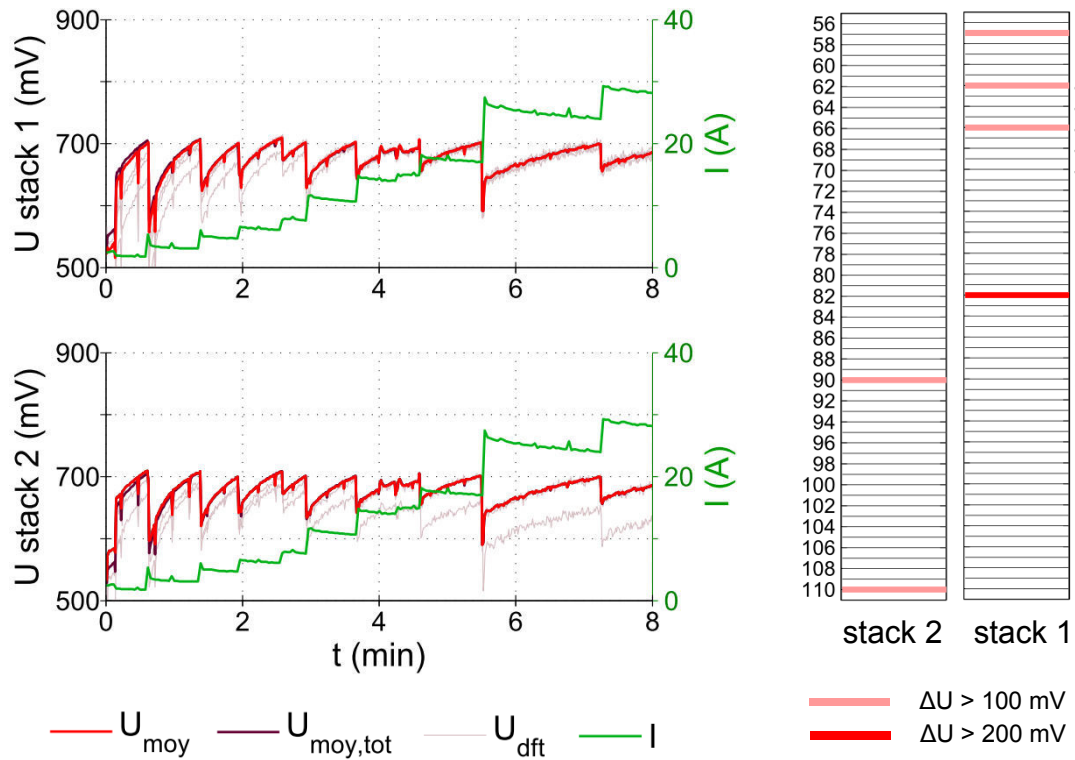


Figure 3.20.: essai 7 - courant I et tensions U_{moy} , $U_{moy,tot}$ et U_{dft} au cours d'un démarrage à $T_{amb} = -6^\circ\text{C}$ pour $t_{anode} = 18$ min et $r_{hf,max,7,8}$.

Sur l'essai 8, à partir de 5 min et pour un courant d'environ 25 A, nous observons que les phases de purges en hydrogène se traduisent par une chute momentanée de la tension moyenne du stack. En revanche, ce phénomène n'apparaît pas sur l'essai 7, ce qui induit que la purge de l'essai 8 n'a pas suffi à chasser entièrement l'eau anodique et que l'eau résiduelle freine la diffusion de l'hydrogène .

En pratique, les purges en azote complexifient le système puisque elles nécessitent l'ajout d'une électrovanne et d'une bouteille supplémentaire. Nous nous contentons donc pour les essais 5, 6 et de 8 à 12 de purger les anodes en hydrogène. Pour un effet suffisant, nous recommandons une durée de purge minimale t_{anode} de 3 min. Une fois la purge anodique terminée, nous recommandons également de ne pas laisser les stacks sous pression afin que l'hydrogène résiduel ne soit consommé et transformé en eau par oxydation.

3.7.3. Influence de la résistivité haute fréquence en fin de purge

La durée de purge en hydrogène est contrainte par le coût du combustible non consommé. Le levier principal dont nous disposons pour assécher les AME est donc la purge en air côté cathode développée en partie 3.4. Pour une durée de purge anodique t_{anode} fixée, nous avons testé l'influence de plusieurs valeurs de $r_{hf,max}$ sur le démarrage à $T_{amb} = -10^\circ\text{C}$.

Résumé des essais analysés, avec $r_{hf,max,3} < r_{hf,max,4} < r_{hf,max,5}$:

essai	$r_{hf,max}$	t_{anode} (min)	T_{amb} (°C)	$\dot{V}_{air}$ (Nl.min ⁻¹)
3	$r_{hf,max,3}$	2	-10	process
4	$r_{hf,max,4}$	2,2	-10	process
5	$r_{hf,max,5}$	3,3	-10	190

L'essai 3 (Figure 3.21), effectué après avoir purgé la pile jusqu'à $r_{hf,max,3}$, n'est pas concluant avec $\Delta U > 200\text{ mV}$ ⁶ pour 4 cellules sur le stack 1 et 5 cellules sur le stack 2. En augmentant la valeur de $r_{hf,max}$ à $r_{hf,max,4}$ pour l'essai 4 (Figure 3.22), le nombre de cellules défaillantes diminue, avec $\Delta U > 200\text{ mV}$ pour la cellule 55 sur le stack 1 et 3 cellules sur le stack 2.

6. La cellule 30 étant percée, nous ne la prenons pas en compte dans l'évaluation du démarrage.

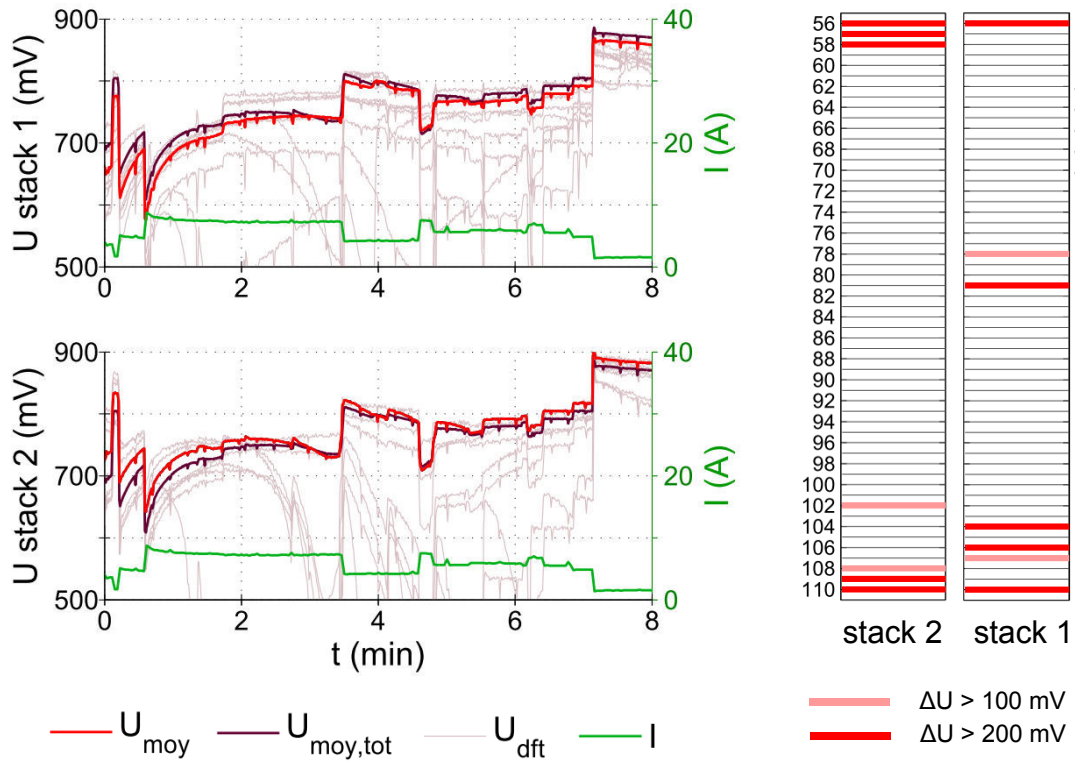


Figure 3.21.: essai 3 - courant I et tensions U_{moy} , $U_{\text{moy,tot}}$ et U_{dft} au cours d'un démarrage à $T_{\text{amb}} = -10^\circ\text{C}$ pour $r_{hf,max,3}$.

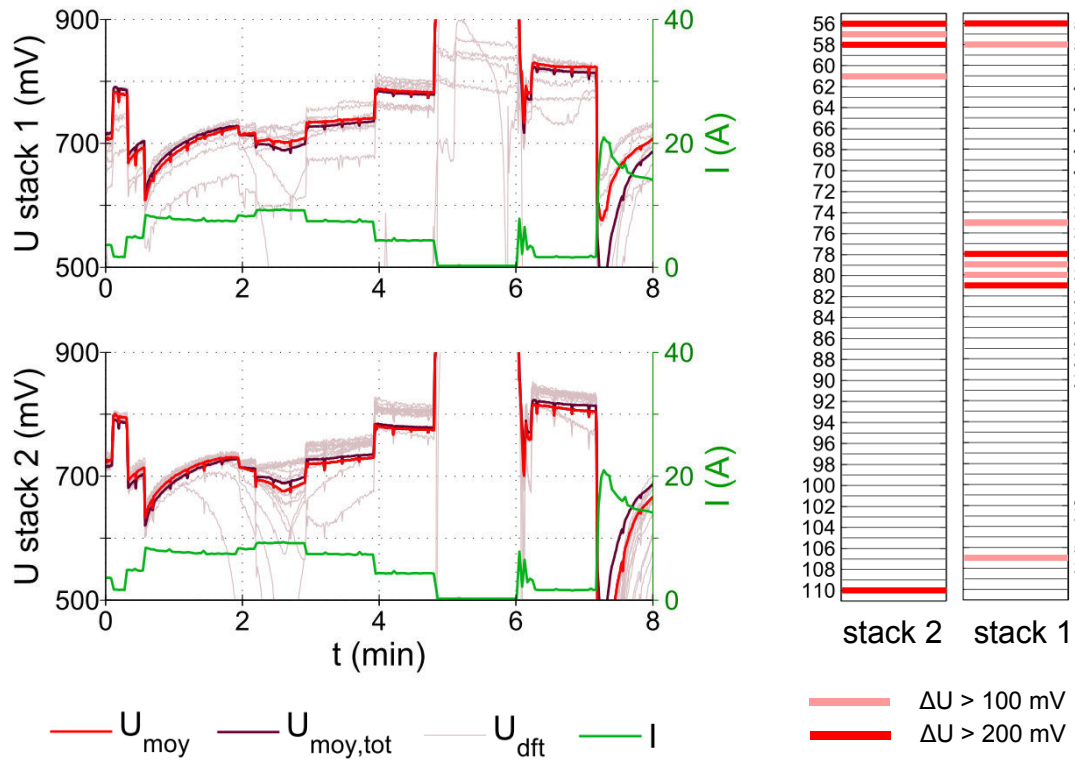


Figure 3.22.: essai 4 - courant I et tensions U_{moy} , $U_{\text{moy,tot}}$ et U_{dft} au cours d'un démarrage à $T_{\text{amb}} = -10^\circ\text{C}$ pour $r_{hf,max,4}$.

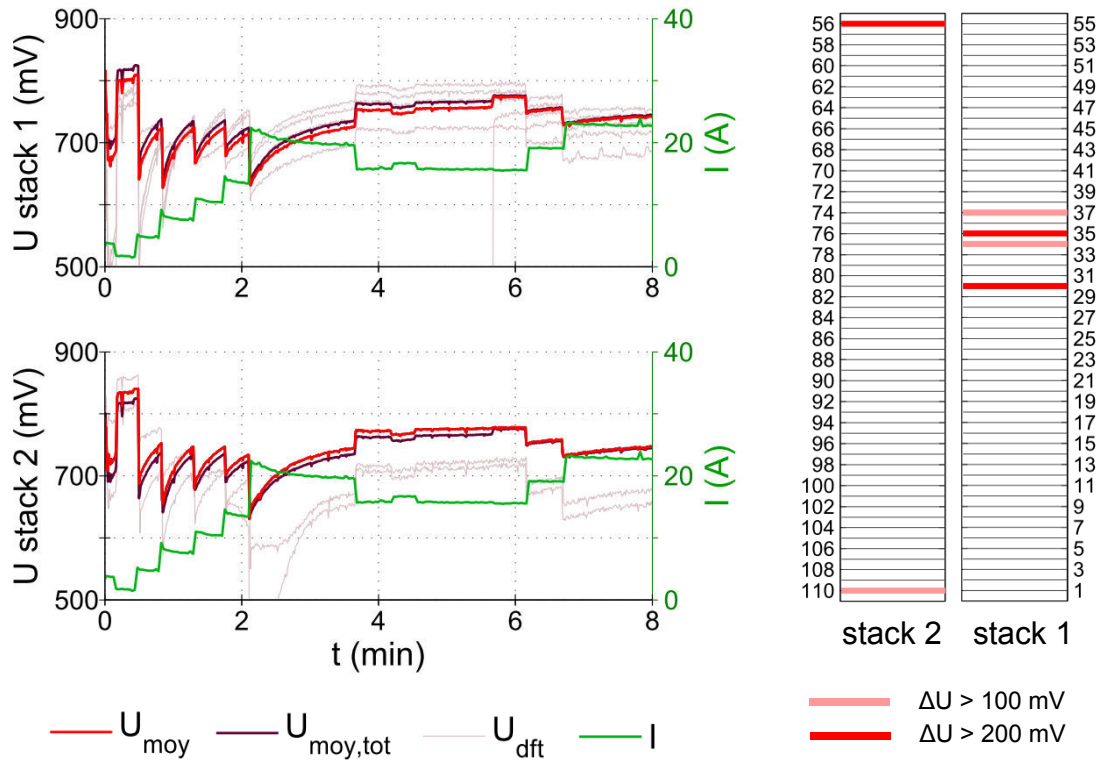


Figure 3.23.: essai 5 - courant I et tensions U_{moy} , $U_{moy,tot}$ et U_{dft} au cours d'un démarrage à $T_{amb} = -10^\circ\text{C}$ pour $r_{hf,max,5}$.

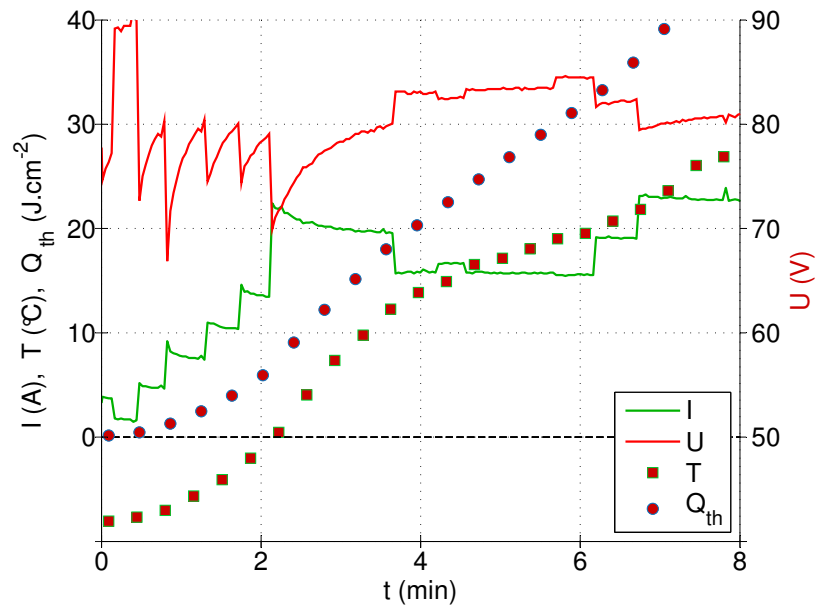


Figure 3.24.: essai 5 - évolution de U , I , T et Q_{th} au cours d'un démarrage à $T_{amb} = -10^\circ\text{C}$ pour $r_{hf,max,5}$.

Enfin, l'essai 5 (Figure 3.23) donne des résultats très satisfaisants avec aucune cellule défaillante sur le stack 1, si l'on ne considère pas les cellules percées, et seulement la cellule 56 sur le stack 2 pour laquelle $\Delta U > 200$ mV. La figure 3.24 présente l'évolution de la température moyenne des stacks T , de la quantité de chaleur cumulée Q_{th} , de la tension totale de la pile U et du courant I au cours de l'essai 5. La chaleur cumulée est calculée selon l'équation (1.53) définie au chapitre 1. Un courant de 22 A est atteint au bout de 2 min 30 s, ce qui correspond à une consigne de 1200 W. La température moyenne des stacks dépasse 0 °C au bout de 2 min 20 s.

Une résistivité en fin de purge $r_{hf,max}$ proche de $r_{hf,max,5}$ est donc recommandée pour pouvoir démarrer à température négative.

Sur les trois essais, nous constatons que les cellules d'extrémités ont les tensions les plus faibles. Cela s'explique naturellement par leur proximité avec les plaques de serrage qui représentent une inertie thermique importante et ralentissent le réchauffement des cellules.

Pour les essais 7 à 12 nous fixons la résistivité $r_{hf,max}$ à $r_{hf,max,5}$, ce qui selon la température des stacks en fin de purge, correspond à une résistivité après relaxation $r_{hf,lim,réf} \pm 0,08 \Omega.cm^2$.

3.7.4. Température ambiante limite

L'essai 5, figure 3.23, démontre la capacité du système à démarrer à une température ambiante de -10 °C. Une tentative de démarrage à -15 °C a été menée en conservant le même protocole que pour l'essai 5 avec $r_{hf,max} = r_{hf,max,5}$ et $\dot{V}_{air} = 190$ Nl.min⁻¹. Nous constatons sur la figure 3.25 que les 2 premières minutes du démarrage se déroulent bien en atteignant un courant de 15 A pour une consigne de 600 W. Plusieurs cellules s'effondrent ensuite lorsque la consigne passe à 800 W. Bien que la tension moyenne des stacks dépasse 700 mV, le changement de consigne à 800 W semble prématuré. Dans ce cas, le seuil haut de la tension que nous avons fixé à 700 mV devrait être élevé à 750 mV par exemple. Là encore, les tensions de cellule les plus faibles sont localisées aux extrémités des stacks.

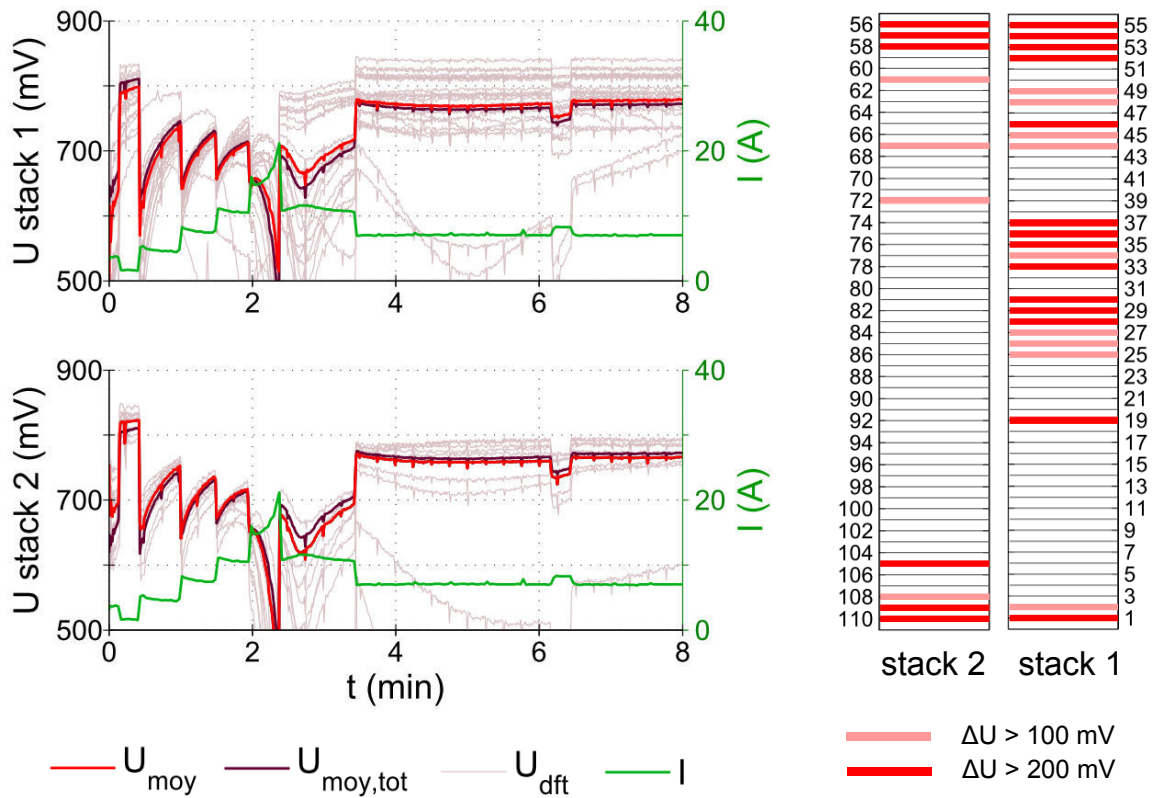


Figure 3.25.: essai 6 - courant I et tensions U_{moy} , $U_{moy,tot}$ et U_{dft} au cours d'un démarrage à $T_{amb} = -15^\circ\text{C}$ pour $r_{hf,max,5}$.

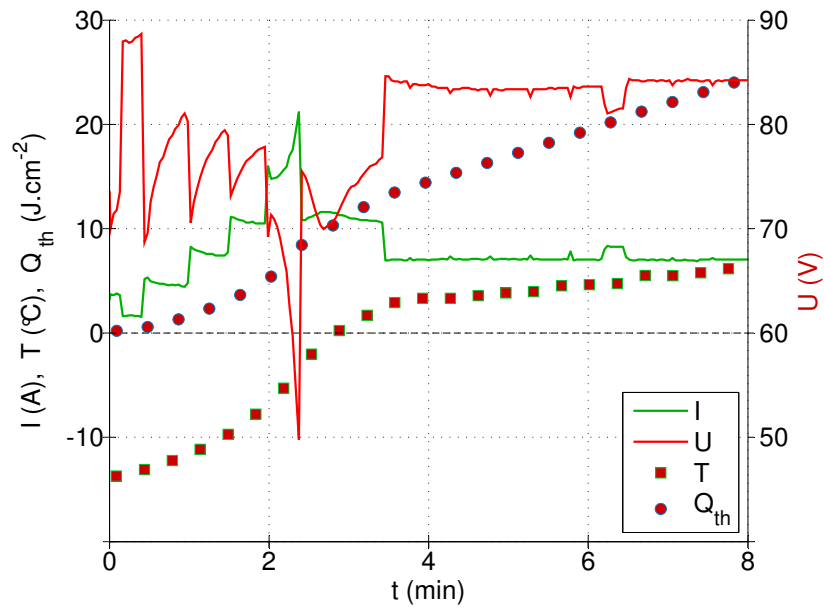


Figure 3.26.: essai 6 - évolution de U , I , T et Q_{th} au cours d'un démarrage à $T_{amb} = -15^\circ\text{C}$ pour $r_{hf,max,5}$.

Nous observons cependant sur la figure (3.26) que la température moyenne de la pile dépasse 0 °C au bout de 2 min 50 s. Cet essai est donc révélateur du potentiel du système à démarrer à -15 °C. D'autant plus que nous nous plaçons dans une configuration très défavorable où la température du flux d'air est très proche de celle de l'ambiance (négative), entraînant le gel de l'eau produite par la pile. En pratique, l'échauffement de l'air refoulé par le compresseur à 190 Nl.min⁻¹ dépassant 15 °C, nous pouvons raisonnablement affirmer que le système peut démarrer de manière fiable à -15 °C en situation réelle. Ceci est en accord avec les essais de démarrages réussis à -15 °C [44] pour un autre système Axane utilisant des AME et plaques bipolaires identiques à ceux du Mobixane, mais de plus faible puissance.

3.7.5. Influence du débit d'air

Si un débit d'air élevé améliore les performances des cellules, en contrepartie, il évacue une plus grande partie de la chaleur produite par la pile. À travers l'étude comparative des essais 8, 9 et 10 nous analysons l'impact de différents débits sur le démarrage à froid.

Résumé des essais analysés :

essai	$r_{hf,max}$	t_{anode} (min)	T_{amb} (°C)	$\dot{V}_{air}$ (Nl.min ⁻¹)
8	$r_{hf,max,5}$	2,8	-6	190
9	$r_{hf,max,5}$	3	-6	process
10	$r_{hf,max,5}$	3	-6	process/190

La figure 3.27 présente les résultats de l'essai 8 mené avec un débit de 190 Nl.min⁻¹. Le temps mis par les stacks pour atteindre 0 °C est de 2 min contre 1 min 45 s pour l'essai 9 conduit en mode process (Figure 3.28). La quantité de chaleur Q_{th} suit une évolution identique entre les deux essais. On remarque que les purges hydrogène sont très marquées à partir de 20 A pour l'essai 9, ce que l'on observe beaucoup moins pour l'essai 8. Ceci peut s'expliquer par le fait que la diffusion de l'air dans l'AME est plus difficile à basse pression et donc à bas débit. Bien que la montée en puissance soit plus rapide pour l'essai 9, ce caractère n'a pas été observé de manière répétée sur d'autres essais. Nous ne pouvons donc pas conclure sur la relation entre le débit et le temps nécessaire pour atteindre une puissance de référence. Enfin, l'essai 10 (Figure 3.29) montre qu'un débit process alterné avec des phases de 4 s à 190 Nl.min⁻¹ toutes les 10 s permet d'atteindre une température de pile de 0 °C en 2 min, comme pour l'essai 8. Le profil de tension est cependant plus instable et un effondrement momentané des cellules est observé à chaque changement de consigne, de façon similaire à l'essai 9.

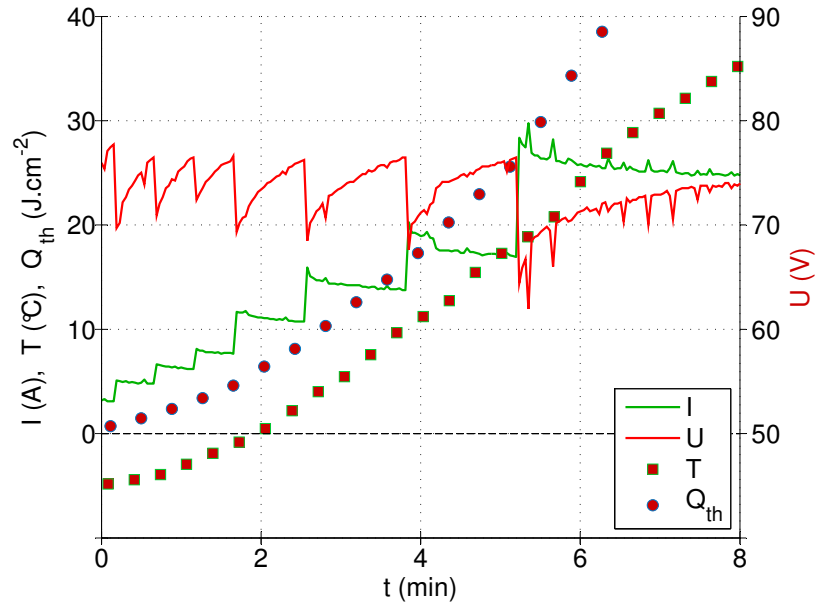


Figure 3.27.: essai 8 - évolution de U , I , T et Q_{th} au cours d'un démarrage à $T_{amb} = -6^{\circ}\text{C}$ pour $\dot{V}_{air} = 190 \text{ Nl.min}^{-1}$.

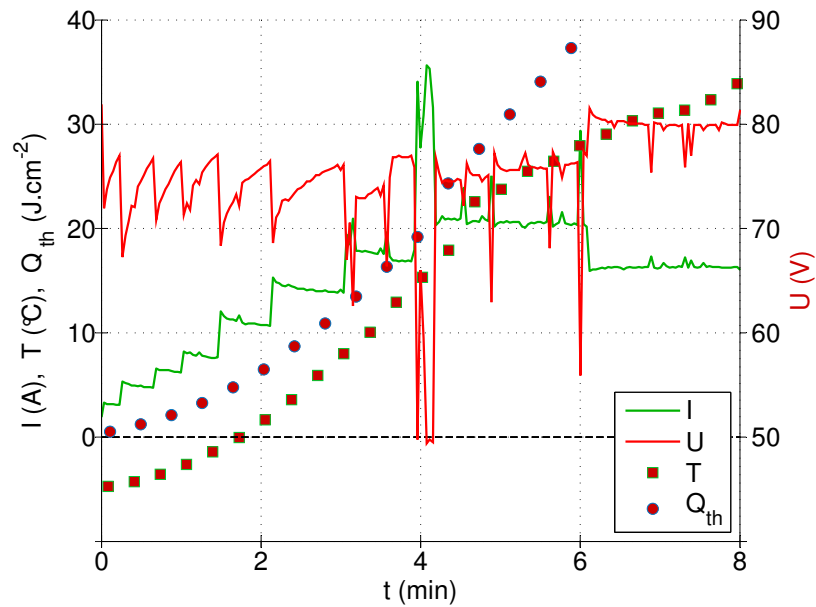


Figure 3.28.: essai 9 - évolution de U , I , T et Q_{th} au cours d'un démarrage à $T_{amb} = -6^{\circ}\text{C}$ pour $\dot{V}_{air} = \text{process}$.

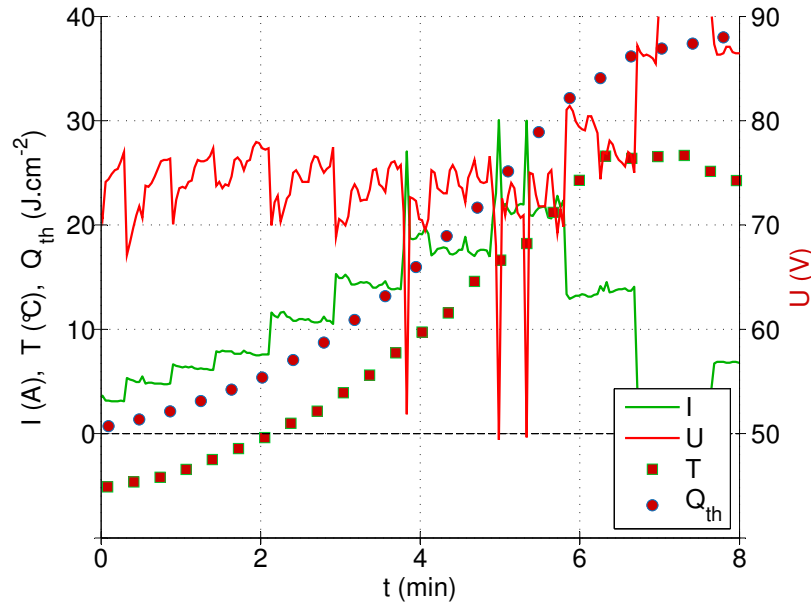


Figure 3.29.: essai 10 - évolution de U , I , T et Q_{th} au cours d'un démarrage à $T_{amb} = -6\text{ °C}$ pour $\dot{V}_{air} = \text{process}/190\text{ Nl.min}^{-1}$.

En conclusion, un fonctionnement à fort débit permet d'assurer une évolution plus stable des tensions de cellules qu'un faible débit (mode process). Le mode process permet d'atteindre une température de stack de 0 °C plus rapidement comparé à $\dot{V}_{air} = 190\text{ Nl.min}^{-1}$, mais cet écart reste négligeable. Un mélange process/haut débit ne présente pas d'intérêt notoire. Nous recommandons donc de fonctionner à débit élevé lors d'un démarrage à froid, cela pour favoriser l'homogénéité des tensions de cellule d'une part et maximiser la température de refoulement du compresseur d'autre part.

3.7.6. Influence de l'inclinaison des stacks

Pour déterminer l'influence de l'inclinaison des stacks sur le démarrage à froid nous comparons deux essais : l'essai 11 mené avec une inclinaison nulle des stacks (Figure 3.30a) et l'essai 12 mené avec une inclinaison des stacks de 5° vers la gauche (Figure 3.30b). La figure 3.30 localise les cellules défaillantes pour chaque essai. Nous remarquons pour l'essai 11 que les cellules défaillantes sont plus nombreuses sur le stack 1 que sur le stack 2. Au contraire, lorsque l'on incline les stacks (Figure 3.30b), on observe une prédominance des cellules défaillantes sur le stack 2. Globalement, l'essai sans inclinaison est plus réussi puisque nous dénombrons 8 cellules défaillantes ($\Delta U > 100\text{ mV}$) contre 19 pour l'essai 12. Nous pouvons expliquer ce résultat par le fait qu'en inclinant les stacks, l'eau stagne dans les coudes des canaux des plaques bipolaires au moment de la purge. Il est également possible que l'eau

résiduelle s'écoule sous l'effet de la gravité vers les zones les plus basses des AME lors de la relaxation.

Ainsi il est recommandé que le système soit à niveau, de la phase de purge jusqu'à la phase de démarrage. D'autres essais réalisés en inclinant les stacks vers l'avant ou vers l'arrière n'ont pas permis de déceler un effet évident de l'inclinaison suivant cette direction.

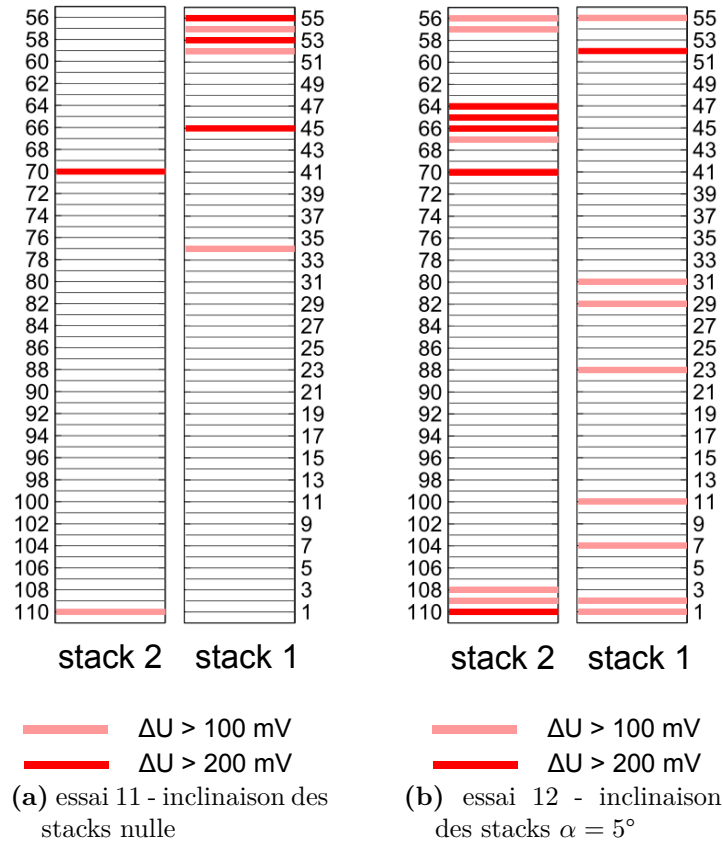


Figure 3.30.: cellules défaillantes au cours d'un démarrage à $T_{amb} = -6\text{ °C}$ pour $\alpha = 0^\circ$ (a) et $\alpha = 5^\circ$ (b).

3.7.7. Évolution de la température au cours d'un démarrage

Les mesures de températures disposées toutes les deux cellules sur les stacks permettent de tracer l'évolution de la température au cours d'un démarrage sous forme de cartographie. Chaque thermocouple est placé entre deux cellules et indique leur température moyenne. Sur la figure 3.31 qui reproduit l'évolution de la température au cours de l'essai 9, nous constatons que les extrémités haute et basse des stacks sont plus froides que le centre. Cela confirme l'impact négatif de la capacité thermique des plaques de serrage ainsi que leur effet d'ailettes sur le réchauffement des

cellules situées aux extrémités des stacks. En outre, nous observons une répartition des températures par paliers sur toute la hauteur des stacks. Ce phénomène est le plus visible sur le stack 2, en particulier à 4 min. Il traduit l'influence des ventilateurs sur le refroidissement des cellules. En effet, les cellules positionnées entre deux ventilateurs sont moins refroidies que les autres cellules. En comparant les deux stacks, il apparaît que le réchauffement du stack 1 est plus rapide. Ceci est justifié par des tensions de cellules plus faibles sur celui-ci pendant cet essai : la résistance des cellules étant plus importante, la chaleur qu'elles dégagent l'est également. Notons que les thermocouples 8-9 et 23-24 sont détachés du stack 1, leur mesure n'est donc pas représentative de la température réelle des cellules.

Pour accroître le réchauffement moyen des cellules, il est donc recommandé d'éteindre les ventilateurs et de réduire la capacité thermique des plaques d'extrémités, en diminuant leur masse et/ou en changeant le matériau. Nous pouvons également envisager l'ajout d'un isolant (silicate de calcium par exemple) entre plaques de serrage et collecteurs de courant.

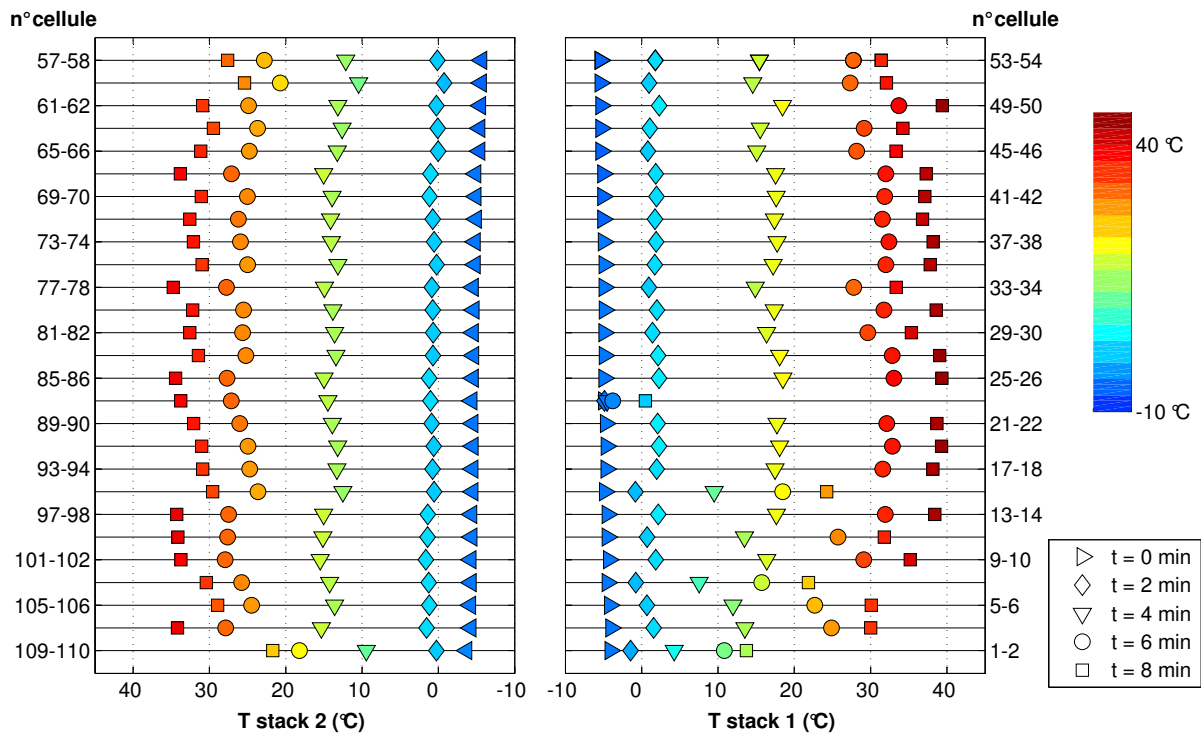


Figure 3.31.: essai 9 - cartographie des températures par cellule au cours d'un démarrage à $T_{amb} = -6\text{ °C}$.

3.7.8. Performances locales de la pile

Nous cherchons dans cette section à confirmer les résultats obtenus avec les mesures de résistivités locales présentées à la section 3.5. Pour cela nous avons tracé sur la figure 3.32 les tensions U_{1B} , U_{1H} , U_{2B} et U_{2H} qui correspondent respectivement aux tensions moyennes des cellules 3 à 14, 42 à 53, 97 à 108 et 58 à 69. Un essai de fonctionnement à $T_{amb} = 20^\circ\text{C}$ sert de référence pour analyser des démarrages effectués à des niveaux d'assèchement des stacks différents.

Tout d'abord, l'essai de référence de la figure 3.32a montre que $U_{1B} > U_{1H}$ en fonctionnement normal et que l'écart entre les deux tensions moyennes $\Delta U_1 = U_{1B} - U_{1H}$ est d'environ 5 mV. À l'inverse, $U_{2B} < U_{2H}$ et $\Delta U_2 = U_{2B} - U_{2H}$ vaut environ -10 mV. En comparant cet essai avec celui de la figure 3.32b, nous remarquons que ΔU_1 augmente de 5 mV et ΔU_2 jusqu'à 20 mV puisque cette fois $U_{2B} > U_{2H}$. Si l'on attribue une baisse de tension au blocage des sites réactifs par le gel de l'eau résiduelle, plus cette baisse est prononcée, moins la purge a été efficace et moins r_{hf} est élevée. Les résultats que nous obtenons sont donc en accord avec ceux de la section 3.5 : ΔU_1 et ΔU_2 augmentent après une purge, le bas des stacks est par conséquent mieux purgé que le haut.

Entre les deux stacks, l'augmentation de ΔU_2 est supérieure à celle de ΔU_1 , cela signifie que l'assèchement est plus hétérogène entre le bas et le haut du stack 2 qu'entre le bas et le haut du stack 1. Ce constat est également en adéquation avec les mesures de résistivités de la section 3.5. Un empilement des AME "anode en bas/cathode en haut" semble donc favoriser une purge homogène des stacks. Néanmoins, si l'on compare l'essai pour lequel $r_{hf,max}$ est faible avec les essais des figures 3.32c et 3.32d, nous observons que la variation de ΔU_1 et ΔU_2 entre l'essai de référence et l'essai de démarrage diminue lorsque $r_{hf,max}$ augmente. Ainsi, pour une valeur élevée de $r_{hf,max}$, ΔU_1 et ΔU_2 sont comparables à l'essai de référence : l'assèchement est homogène sur la hauteur des stacks 1 et 2. Plus précisément, lorsque $r_{hf,max}$ est supérieure à $r_{hf,max,4}$, l'eau est entièrement évacuée des couches catalytique et de la GDL sur la hauteur des stacks. En effet, cela n'atteste pas de l'homogénéité de l'assèchement des membranes, comme le soulignent les mesures de résistivités (Section 3.5) qui varient sur la hauteur des stacks.

En conclusion, nous pouvons dire que le bas des stacks est mieux purgé que le haut mais qu'au delà de $r_{hf,max} = r_{hf,max,4}$, l'eau est présente uniquement dans les membranes. Si l'on recoupe les mesures de tensions avec les mesures de résistivités, nous déduisons qu'un empilement des AME où l'anode est en bas favorise une meilleure homogénéité de l'assèchement des membranes sur la hauteur du stack.

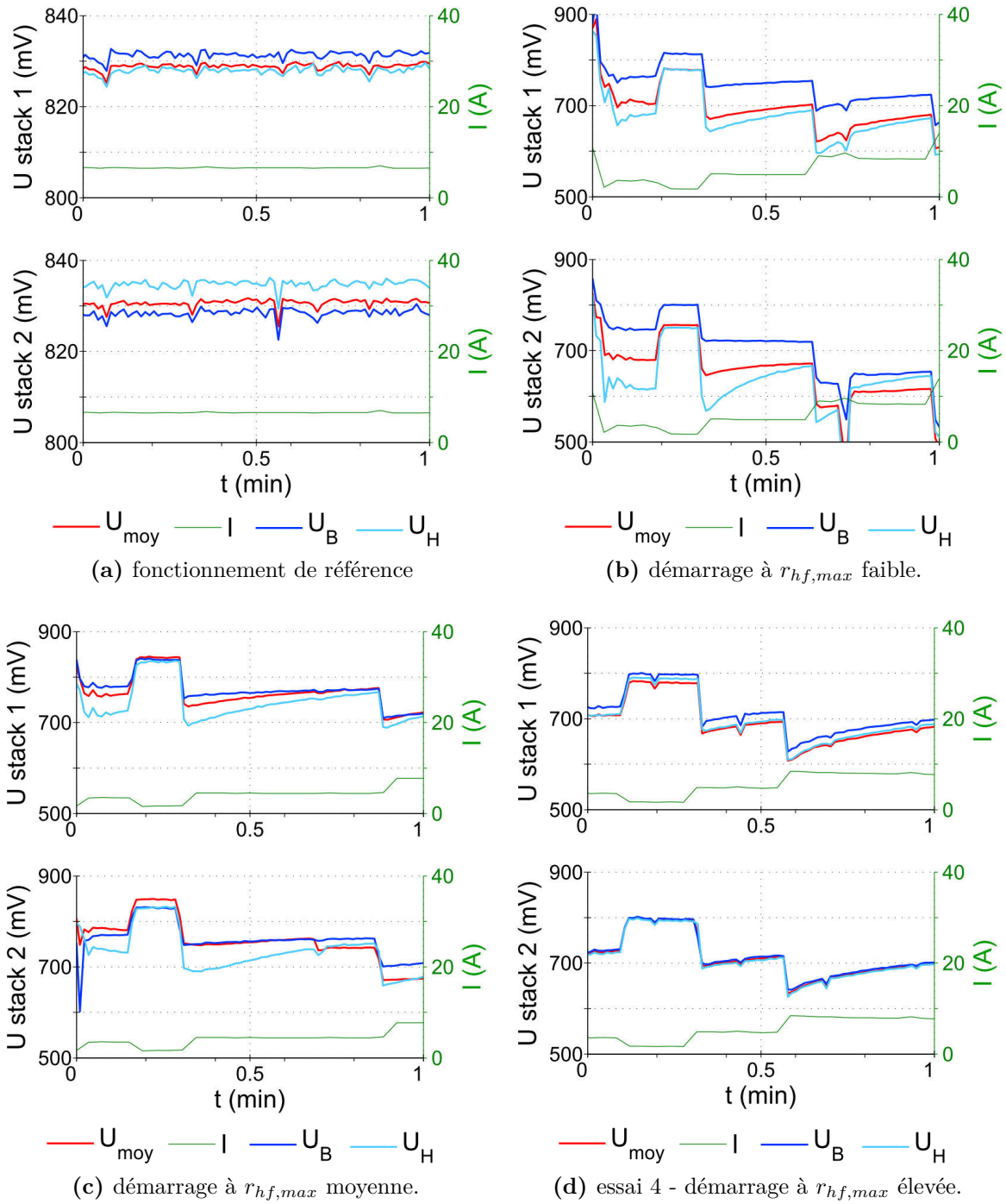


Figure 3.32.: U_{moy} , U_B et U_H pour un essai de référence à $T_{\text{amb}} = 20^\circ\text{C}$ (a) et trois démarrages à $T_{\text{amb}} = -6^\circ\text{C}$ avec $r_{hf,max}$ faible (b), $r_{hf,max}$ moyenne (c) et $r_{hf,max}$ élevée (d).

3.7.9. Recommandations sur le démarrage à froid

En suivant les recommandations du tableau 3.9, nous pouvons prévoir un démarrage fiable jusqu'à $T_{amb} = -10^\circ\text{C}$ et possible jusqu'à $T_{amb} = -15^\circ\text{C}$.

paramètre	recommandation
$r_{hf,max}$	supérieure à $r_{hf,max,5}$
t_{anode}	supérieur à 3 min
$\dot{V}_{air}$	débit maximal
α	stacks mis à niveau

Table 3.9.: recommandations générales pour le démarrage à froid.

Ajoutons qu'avant tout démarrage, si les stacks sont mis sous pression en air et en hydrogène, la tension des cellules en circuit ouvert est un bon indicateur de la présence ou non de bouchons de glace. Dans le cas où les cellules n'atteignent pas le potentiel à vide théorique, nous recommandons de procéder à des purges hydrogènes répétées, afin de générer des à-coups de pression, et de maintenir le débit d'air à un niveau maximal. Une fois l'ensemble des tensions remonté, le système peut être démarré. Ce protocole, notamment proposé par Popovich et al. [59, 75, 72], nous a permis de valider plusieurs démarrages.

À partir des résultats expérimentaux, nous allons maintenant présenter un modèle électrique permettant d'évaluer la teneur en eau au cours du démarrage, ainsi qu'un modèle thermique reproduisant l'élévation de température des stacks.

3.8. Modélisation du démarrage à froid

L'objectif de cette dernière partie est de compléter nos connaissances sur le démarrage à froid du système en proposant un modèle électrique et thermique de celui-ci. Dans un premier temps, le modèle électrique va nous permettre de prédire l'évolution de la résistivité des cellules au cours d'un démarrage. En faisant certaines hypothèses sur la résistivité de contact, nous pourrions en déduire l'évolution de l'état d'hydratation des membranes et fournir plusieurs recommandations en vue d'améliorer la gestion de l'eau lors des démarrages à froid. Dans un deuxième temps, nous présenterons le modèle thermique du système permettant de simuler l'élévation de température des stacks au cours d'un démarrage. Enfin, nous calculerons le rendement exergetique global du système pour deux essais de démarrage.

3.8.1. Modèle électrique

Comme nous l'avons vu à la section 1.2.4, la teneur en eau des membranes peut être déduite de leur résistivité haute fréquence en appliquant la relation de Springer (Équation (1.49)). Cependant, les mesures de résistivité haute fréquence aux bornes d'un stack ou d'une cellule correspondent à la somme de la résistivité de membrane et de la résistivité de contact (Équation (1.46)), il est donc nécessaire de connaître la résistivité de contact pour pouvoir remonter à la teneur en eau des membranes. Sachant que dans notre cas il n'est pas possible de mesurer la résistivité haute fréquence des stacks lorsque le système est en fonctionnement (Section 3.2.1), nous devons modéliser les différents potentiels de polarisation (activation, résistance, concentration) en fonction de la température et du courant pour pouvoir isoler les pertes ohmiques et calculer la résistivité des cellules. Le schéma de la figure 3.33 résume les étapes successives qui conduisent à la modélisation de la teneur en eau $\lambda(t)$ des membranes au cours d'un démarrage. L'étape 1 consiste à modéliser les pertes d'activation et de concentration en fonction de I et de T à partir d'une courbe de polarisation. En mesurant U , I et T lors de l'étape 2 (démarrage que l'on souhaite reproduire), nous pouvons déterminer la polarisation ohmique à l'étape 3. Nous en déduisons ensuite la résistivité membranaire à l'étape 4 et la teneur en eau à l'étape 5. Ainsi il est possible de connaître l'évolution de λ au cours d'un démarrage.

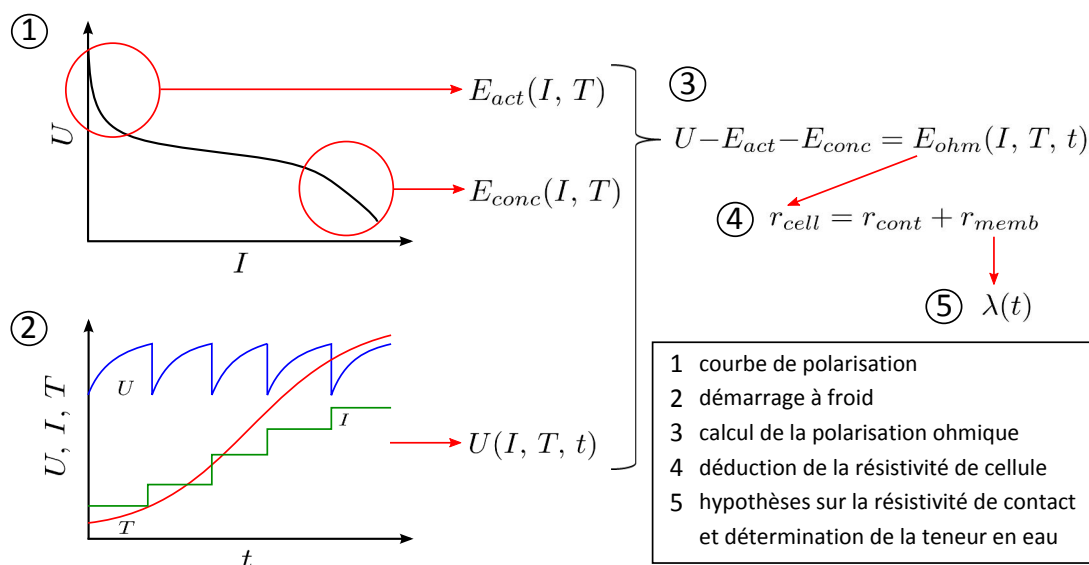


Figure 3.33.: détermination de la teneur en eau $\lambda(t)$ à partir de la courbe de polarisation et des résultats de démarrage à froid.

3.8.1.1. Courbe de polarisation

Un stack de 55 cellules ne nous permettant pas de dépasser une densité de courant j de $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$, nous nous appuyons sur les données expérimentales d'un banc mo-

nocellule pour modéliser les différentes polarisations. Nous rappelons les expressions des trois potentiels de polarisation définis au chapitre 1 (Section 1.1.5) :

- polarisation d'activation :

$$E_{act} = -\frac{RT}{\alpha n \mathcal{F}} \ln j_0 + \frac{RT}{\alpha n \mathcal{F}} \ln j \quad (3.7)$$

- polarisation ohmique :

$$E_{ohm} = r_{cell} j \quad (3.8)$$

- polarisation de concentration :

$$E_{conc} = a_{conc} \frac{RT}{n \mathcal{F}} \ln \left(\frac{j_l - j}{j_l} \right) \quad (3.9)$$

L'utilisation de la méthode *lsqcurvefit* sous Matlab nous permet d'optimiser les cinq paramètres à identifier d'après les équations (3.7), (3.8) et (3.9) :

α	j_0 (A.cm ⁻²)	r_{cell} (Ω.cm ²)	a_{conc}	j_l (A.cm ⁻²)
0,407	2,26.10 ⁻⁶	0,124	-2,37	1,53

Table 3.10.: paramètres de polarisation optimisés pour un banc monocellule fonctionnant à 70 °C.

En considérant que les pertes d'activation et de concentration ne dépendent pas du nombre de cellules, nous conservons l'expression de E_{act} et de E_{conc} obtenues pour le banc monocellule et nous les intégrons au modèle du stack de 55 cellules. La résistivité de cellule r_{cell} devient alors la variable d'ajustement dans le modèle de polarisation du stack de 55 cellules et la régression sous Matlab nous donne $r_{cell} = 0,179 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

La figure (3.34) représente les courbes de polarisation obtenues après ajustement des paramètres pour le banc monocellule et le stack de 55 cellules.

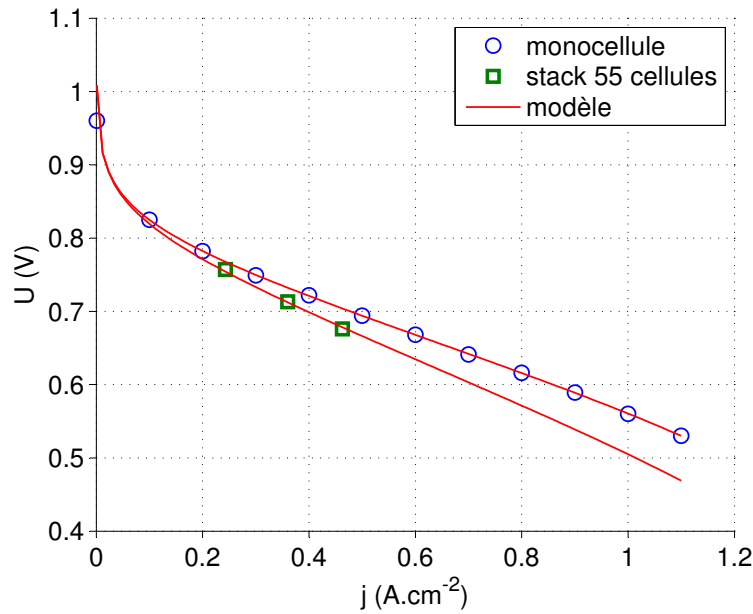


Figure 3.34.: courbes de polarisation à 70 °C pour un banc monocellule et un stack de 55 cellules.

3.8.1.2. Résistivité de cellule

La densité de courant d'échange j_0 qui intervient dans l'expression de la polarisation d'activation est fonction de la température (Équation (1.20)). Pour tenir compte de la variation de j_0 au cours d'un démarrage, nous utilisons la relation empirique figurant dans les travaux de De Francesco *et al.* [128] :

$$j_0 = j_{0,70^\circ\text{C}} \exp \left(35000 \left(\frac{T_{pile} - 343}{343 * T_{pile}} \right) \right) \quad (3.10)$$

avec $j_{0,70^\circ\text{C}}$ la densité de courant d'échange à 70 °C (Tableau 3.10) en A.m⁻².

Connaissant l'expression des polarisations en fonction du courant et de la température pour un stack, nous pouvons désormais déduire l'évolution de la résistivité de cellule r_{cell} au cours d'un démarrage à froid. Nous représentons sur la figure 3.35 r_{cell} en fonction du temps pour les essais 5 et 8 dont nous résumons les caractéristiques :

essai	$r_{hf,max}$	t_{anode} (min)	T_{amb} (°C)	$\dot{V}_{air}$ (Nl.min ⁻¹)
5	$r_{hf,max,5}$	3,3	-10	190
8	$r_{hf,max,5}$	2,8	-6	190

Nous remarquons sur la figure 3.35 que la résistivité de cellule diminue au cours du démarrage, ce que l'on peut expliquer par l'hydratation et le réchauffement des membranes. Nous observons néanmoins une légère augmentation de r_{cell} pour les deux essais à partir de 9 min. Pour savoir à quel dynamique de la teneur en eau λ correspond l'évolution de r_{cell} , nous devons auparavant déterminer la résistivité de contact r_{cont} .

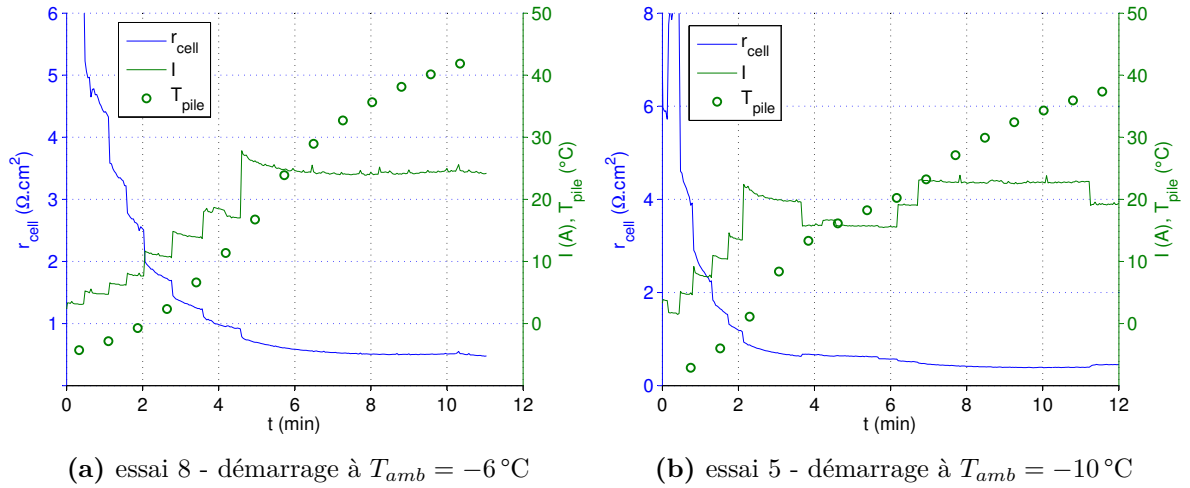


Figure 3.35.: simulation de la résistivité de cellule r_{cell} au cours d'un démarrage à $T_{amb} = -6^{\circ}\text{C}$ (a) et à $T_{amb} = -10^{\circ}\text{C}$ (b).

3.8.1.3. Résistivité de contact

La résistivité de contact des cellules est directement liée au serrage des stacks. Les contraintes mécaniques imposées aux stacks dépendent notamment de la température des stacks et de la contraction des AME suite à leur assèchement au cours des purges. Néanmoins, les travaux de Lee *et al.* [34] ont montré que la teneur en eau des membranes a un impact négligeable sur la résistivité de contact. Bien que les GDL gonflent sous l'effet de l'eau, nous considérons également que la variation de la résistivité de contact causée par leur réhydratation peut être négligée.

La température des stacks a une influence sur les forces de pression exercées sur les stacks et donc sur la résistivité de contact. Cependant, tel que le montre la figure 3.36 issue des travaux de Netwall *et al.* [129], au-delà d'un certain niveau de serrage, l'influence de la température des stacks sur la résistivité de cellule devient négligeable. Puisque l'étude est menée pour un état d'hydratation des membranes constant, nous pouvons transposer ces résultats à la résistivité de contact.

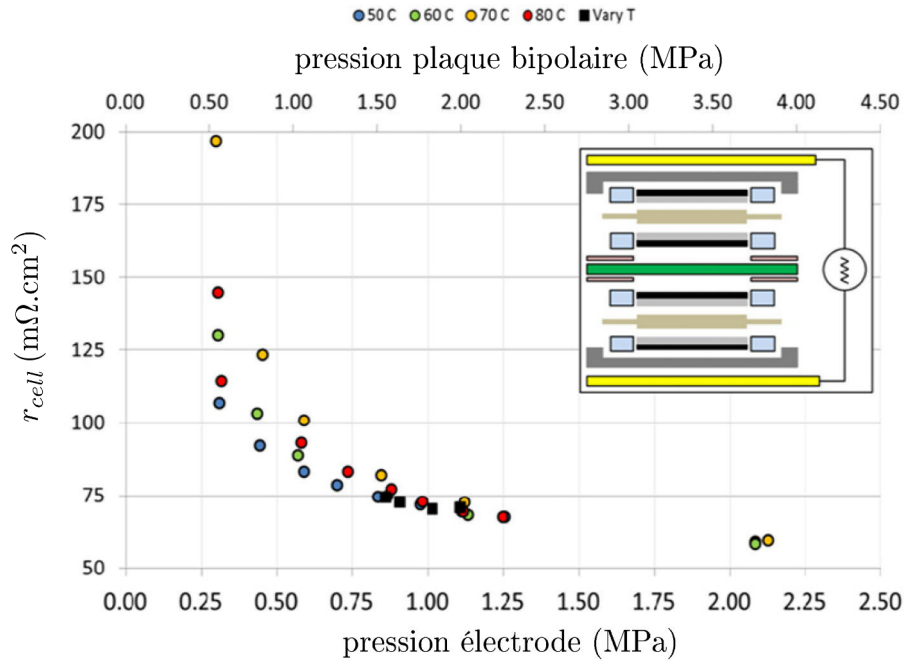


Figure 3.36.: mesures de résistivités à différents niveaux de température et de pression de serrage [129].

Pour le calcul de la résistivité de membrane, nous considérons la résistivité de contact constante et égale à $0,05 \Omega \cdot \text{cm}^2$ d'après les mesures réalisées par Axane. Notons que cette hypothèse tend à minimiser la résistivité de membrane puisque l'échauffement des stacks et l'hydratation des cellules contribue à la réduction de r_{cont} au cours du démarrage.

3.8.1.4. Résistivité membranaire et teneur en eau

La résistivité de membrane r_{memb} correspond au ratio e/σ_{memb} où la conductivité σ_{memb} suit la relation de Springer (1.49). Pour déterminer C_λ intervenant dans l'expression de σ_{memb} , nous faisons l'hypothèse que la teneur en eau λ lors des mesures de polarisation (Figure 3.34) est égale à 14 (membranes saturées en eau). Nous obtenons ainsi $C_\lambda = 0,239$.

La figure 3.37 représente l'évolution de la teneur en eau calculée au cours des démarrages 8 et 5. Nous remarquons pour les deux essais qu'après une phase d'hydratation des membranes, la teneur en eau décroît (à partir de 8 min pour l'essai 8 et 9 min pour l'essai 5). Dans les deux cas, ce phénomène est observé pour des courants déli-
vrés supérieurs à 20 A et une température moyenne des stacks supérieure à 30 °C⁷.

7. En faisant l'hypothèse que la résistivité de contact ne varie pas pendant le démarrage, nous minimisons la résistivité de membrane et le phénomène d'assèchement que l'on peut observer sur la figure 3.37.

Nous pouvons trouver plusieurs explications justifiant ce comportement. Tout d'abord, le débit élevé d'air sec (190 Nl.min^{-1}) contribue à l'évacuation de l'eau produite côté cathode. En outre, plus la température de l'air est élevée, plus sa capacité à transporter l'eau sous forme de vapeur est grande.

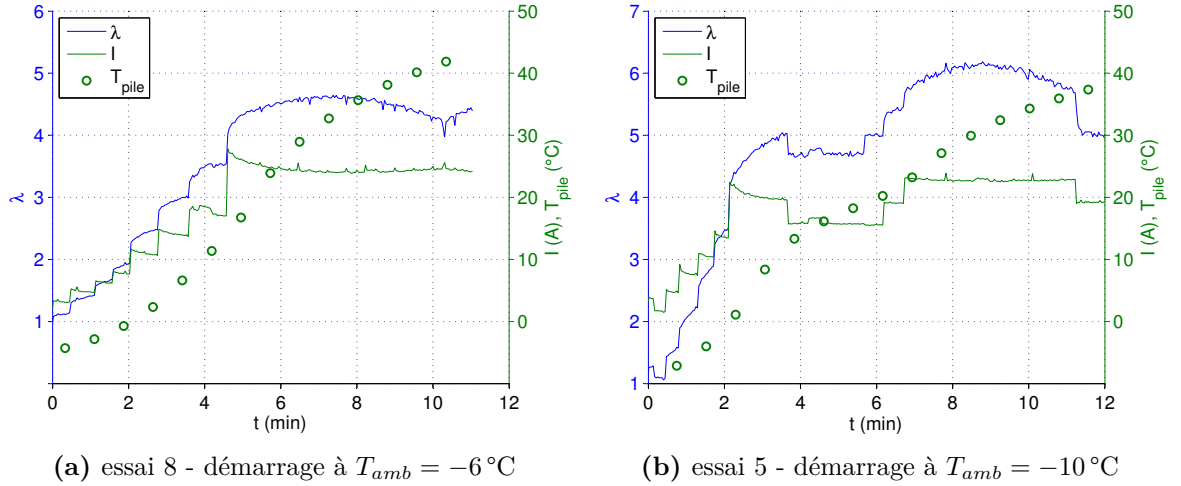


Figure 3.37.: simulation de la teneur en eau λ au cours d'un démarrage à $T_{amb} = -6^{\circ}\text{C}$ (a) et à $T_{amb} = -10^{\circ}\text{C}$ (b).

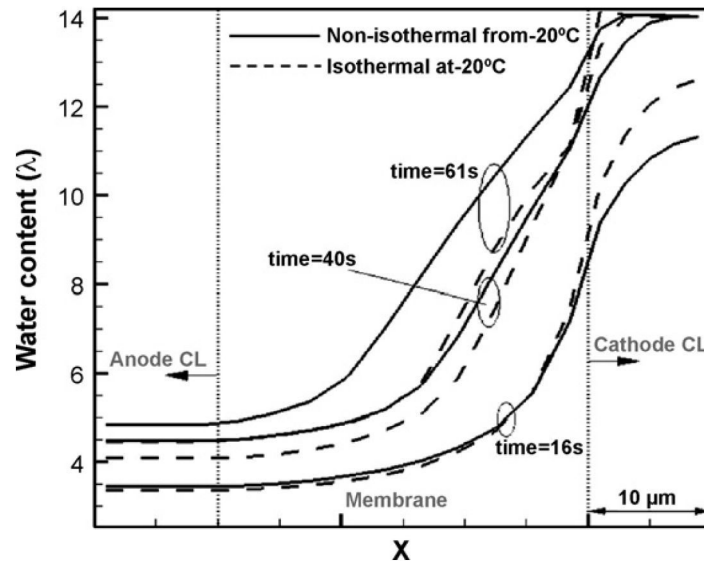


Figure 3.38.: profils de teneur en eau sur l'épaisseur d'un AME pour des simulations de démarrages isotherme et non isotherme à -20°C [130].

Enfin, la teneur en eau calculée correspond à une teneur moyenne sur l'épaisseur de la membrane (Figure 3.38). L'anode initialement sèche s'hydrate difficilement à

fort courant, les forces électro-osmotiques inverses s'opposant aux forces de diffusion [131]. Ainsi, on constate l'effet positif de la reconnexion de l'humidificateur au circuit d'air à partir de 10 min 30 s pour l'essai 8 (Figure 3.37a) : l'apport d'humidité entraîne une augmentation rapide de la teneur en eau.

L'évolution de la teneur en eau au cours du démarrage montre qu'au delà d'une certaine température de stack et d'un certain courant, l'apport d'humidité aux membranes est nécessaire. Il est donc recommandé de reconnecter l'humidificateur au circuit d'air à partir de $T_{pile} = 20^\circ\text{C}$ et pour $I > 20\text{ A}$. Lorsque la température des stacks est proche de 20°C , il est également recommandé de réduire la stœchiométrie en air afin de limiter la quantité d'eau évacuée hors des stacks.

La prévision de l'élévation de la température des stacks peut être utile pour comparer différentes procédures de démarrage et différentes configurations du système. Dans la section suivante, nous présentons un modèle thermique permettant de simuler les phases transitoires de démarrages à froid.

3.8.2. Modèle thermique

En nous appuyant sur les travaux réalisés par Oszcipok *et al.* [31], nous proposons un modèle thermique de démarrage à froid du système pile à l'échelle du stack .

3.8.2.1. Description du modèle

Nous considérons les stacks comme une source uniforme de chaleur avec une puissance thermique $\dot{Q}_{pile}$ [20, 28] donnée par la relation (1.38). La variation du flux enthalpique des gaz $\Delta\dot{H}_{gaz}$ entre l'entrée et la sortie des stacks est également prise en compte. Nous négligeons dans notre cas la variation enthalpique liée à l'hydrogène puisque nous fonctionnons en mode dead end. De plus, le modèle étant destiné à la phase transitoire de démarrage à froid, nous faisons l'hypothèse que l'enthalpie véhiculée par la vapeur d'eau en sortie des stacks est négligeable. La variation $\Delta\dot{H}_{gaz}$ est donc équivalente à la variation $\Delta\dot{H}_{air}$ exprimée selon l'équation (3.11).

$$\Delta\dot{H}_{air} = \dot{m}_{air,e}c_{p,air}(T_e - T_\infty) - \dot{m}_{air,s}c_{p,air}(T_s - T_\infty) \quad (3.11)$$

Enfin, les pertes de chaleur $\dot{Q}_{pertes}$ liées aux transferts par rayonnement $\dot{Q}_{ray}$, par convection libre $\dot{Q}_{cl}$ et par convection forcée $\dot{Q}_{cf}$ sont implémentées dans le modèle. Les pertes par rayonnement sont calculées en suivant l'équation :

$$\dot{Q}_{ray} = \sigma_{SB}\varepsilon_{pile}A_{pile}(T_\infty^4 - T_{pile}^4) \quad (3.12)$$

avec σ_{SB} la constante de Stefan-Boltzmann ($\sigma_{SB} = 5,67.10^{-8}\text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$), ε_{pile} l'émissivité des stacks et A_{pile} la surface des stacks. Les stacks étant essentiellement composés de graphite, nous les considérons comme un corps noir et $\varepsilon_{pile} = 1$.

Les pertes par convection libre suivent la relation :

$$\dot{Q}_{cl} = h_{conv,l} A_{cl} (T_{\infty} - T_{pile}) \quad (3.13)$$

où A_{cl} est la surface des stacks exposée à la convection libre et $h_{conv,l}$ le coefficient d'échange par convection libre que l'on détermine à partir de l'équation (3.14) valable pour l'écoulement de l'air sur une plaque.

$$h_{conv,l} = 1,78(T_{pile} - T_{\infty})^{0,25} \quad (3.14)$$

Les pertes par convection forcée sont déterminées par l'expression :

$$\dot{Q}_{cl} = h_{conv,f} A_{cf} (T_{\infty} - T_{pile}) \quad (3.15)$$

où A_{cf} est la surface des stacks exposée à la convection forcée et $h_{conv,f}$ le coefficient d'échange par convection forcée.

La variation de température des stacks au cours du temps peut donc être représentée par l'équation de conservation suivante :

$$m_{pile} c_{p,pile} \frac{dT_{pile}}{dt} = \Delta \dot{H}_{gaz} + \dot{Q}_{pertes} + \dot{Q}_{pile} \quad (3.16)$$

3.8.2.2. Résultats de simulation et discussion

Les grandeurs intervenant dans le modèle sont rassemblées dans le tableau 3.11. La variable d'ajustement est ici le coefficient d'échange par convection forcée $h_{conv,f}$.

paramètre	valeur	paramètre	valeur
$\dot{m}_{air}$	$4,1 \cdot 10^{-3} \text{ kg.s}^{-1}$	A_{pile}	$3,48 \cdot 10^{-1} \text{ m}^2$
$c_{p,air}$	$1005 \text{ J.(K.kg)}^{-1}$	A_{cl}	$1,40 \cdot 10^{-1} \text{ m}^2$
$\dot{m}_{pile}$	15 kg	A_{cf}	$1,91 \cdot 10^{-1} \text{ m}^2$
$c_{p,pile}$	$650 \text{ J.(K.kg)}^{-1}$	$h_{conv,f}$	$70 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$

Table 3.11.: valeurs des paramètres intervenant dans le modèle thermique (Équation (3.16)).

Nous comparons sur la figure 3.39 les simulations de démarrage des essais 5 et 8 avec les résultats expérimentaux. Bien que l'écart maximal entre simulation et données expérimentale soit de $4,6^\circ\text{C}$ pour l'essai 8, l'écart moyen sur l'ensemble de la simulation pour les deux essais se situe en dessous de 2°C (Tableau 3.12).

Compte-tenu de l'échelle du modèle qui repose sur des valeurs moyennes de tensions et de températures, les résultats obtenus sont satisfaisants. Nous pouvons néanmoins envisager des voies d'amélioration en étudiant la capacité thermique des stacks en fonction de la teneur en eau des membranes. En effet, la valeur de $c_{p,pile}$ que nous donnons dans le tableau 3.11 correspond à une estimation de la capacité thermique moyenne des stacks. Les plaques bipolaires constituées de graphite ont une capacité thermique de $710 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{kg})^{-1}$, mais nous ne connaissons pas la capacité thermique des AME qui doit augmenter lorsque les membranes se réhydratent. L'intégration du flux enthalpique de vapeur d'eau dans les stacks permettrait également d'améliorer la précision du modèle.

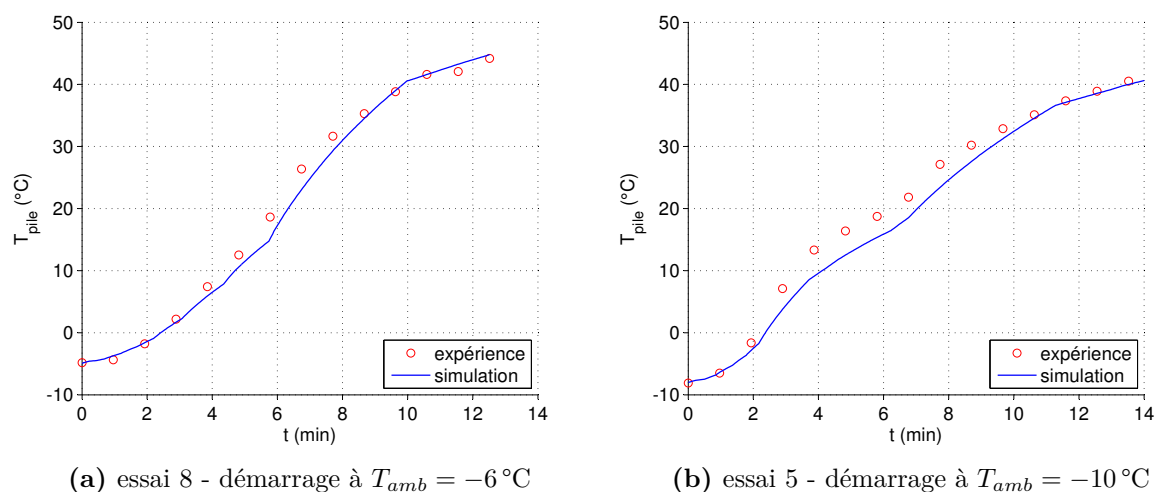


Figure 3.39.: simulation de la température des stacks T_{pile} au cours d'un démarrage à $T_{amb} = -6$ °C (a) et à $T_{amb} = -10$ °C (b).

essai	$ \varepsilon_{max} $ (°C)	$ \varepsilon_{moy} $ (°C)
5	2,3	1,4
8	4,6	1,7

Table 3.12.: écarts maximal $|\varepsilon_{max}|$ et moyen $|\varepsilon_{moy}|$ entre les mesures expérimentales et les résultats de simulation pour les essais 5 et 8.

À partir du modèle thermique, nous sommes désormais en mesure de prévoir l'élévation de température des stacks au cours du temps lors d'un démarrage à froid. En modifiant la valeurs des paramètres (capacité thermique, masse, surface d'échange...), ce modèle peut également servir d'outil de comparaison entre différentes configurations de stacks.

Afin d'avoir un aperçu des performances globales du système au cours d'un démarrage, nous proposons dans la section suivante une représentation du rendement exergetique du système.

3.8.3. Rendement exergetique

En utilisant l'expression (1.111) définie au chapitre 1, nous pouvons tracer l'évolution du rendement exergetique ζ du système au cours d'un démarrage. Nous remarquons sur la figure 3.40 que le rendement exergetique lors de l'essai 5 converge plus rapidement que lors de l'essai 8. La différence principale entre les deux essais est le temps de purge anodique t_{anode} qui est plus long pour l'essai 5 (Tableau 3.8). Pour les deux essais, la valeur limite vers laquelle converge ζ se situe autour de 0,56.

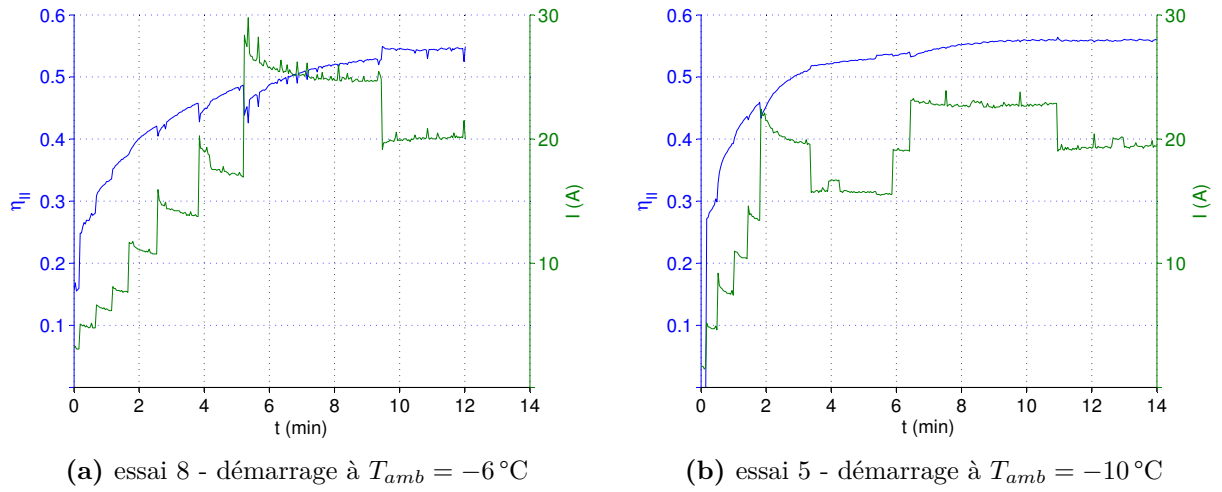


Figure 3.40.: évolution du rendement exergetique ζ du système pile à combustible au cours de démarrages à froid.

La modélisation du comportement du système nous a permis d'améliorer notre compréhension des phénomènes physiques qui entrent en jeu au cours d'un démarrage à froid. Nous avons ainsi pu identifier un assèchement des membranes lorsque la température des stacks dépasse 20°C et le courant 20 A. Au-delà de ces valeurs, nous préconisons donc de reconnecter l'humidificateur et de diminuer de la stœchiométrie en air.

3.9. Conclusion

L'étude paramétrique des purges a mis en évidence l'impact positif d'une température de stack élevée sur l'assèchement des membranes et nous a permis d'exprimer

la durée nécessaire d'une purge pour atteindre une résistivité $r_{hf,max}$ en fonction de la température des stacks et du flux d'air. À partir de $r_{hf,max}$ et de la température des stacks en fin de purge, nous sommes également en mesure de prédire la valeur de la résistivité des cellules $r_{hf,lim}$ après relaxation. Enfin, nous avons défini une configuration et une procédure permettant d'assurer un démarrage fiable du système jusqu'à $T_{amb} = -10\text{ °C}$ et possible jusqu'à $T_{amb} = -15\text{ °C}$.

La réalisation d'un modèle électrique adapté au démarrage à froid a permis de simuler l'évolution de la teneur en eau des membranes au cours du temps. Les résultats montrent que pour des débits d'air élevés (190 Nl.min^{-1}), après une phase d'hydratation, les membranes s'assèchent au-delà d'un courant de 20 A. Ce phénomène étant observé lorsque la température moyenne des stacks est supérieure 0 °C , il est recommandé de diminuer la stœchiométrie (ou de repasser en mode process) et de reconnecter l'humidificateur au circuit d'air à partir de 20 A. Enfin, un modèle thermique à l'échelle des stacks a été développé. Il permet notamment de prédire l'élévation de température des stacks au cours d'un démarrage et constitue un outil pour évaluer l'impact de la géométrie et des propriétés thermodynamiques du stack sur le démarrage à froid.

Conclusion

En suivant une démarche progressive et expérimentale, nous avons étudié le comportement à froid d'un système pile Axane. Au préalable, chaque organe composant le système a fait l'objet d'une étude théorique conclue par la définition de critères de performances. Pour ces critères, nous nous sommes efforcés de comparer des grandeurs exergetiques afin de prendre en compte les irréversibilités qui accompagnent toute transformation réelle. Un banc d'essais adapté à chaque module a ensuite été conçu et disposé en enceinte climatique. Afin d'optimiser la durée des essais, nous avons appliqué la méthode des plans d'expériences fractionnaires à plusieurs reprises. La mise en œuvre d'une telle méthode a permis en effet de réduire le temps effectif d'une campagne d'essais et d'estimer la fiabilité des relations empiriques obtenues en procédant à une analyse statistique. Nous avons ainsi pu quantifier l'effet de cinq paramètres et de leurs interactions sur les performances de l'humidificateur. Les paramètres les plus influents sur l'efficacité d'une purge ont également pu être identifiés.

À partir des résultats expérimentaux, des modèles empiriques ou semi-analytiques ont été définis pour la batterie, le compresseur et l'humidificateur. En outre, le temps de purge et la résistivité haute fréquence des stacks en fin de relaxation ont pu être exprimés en fonction des mesures de températures. En testant différents états d'assèchement des membranes et différentes configurations de démarrage à froid, nous avons établi une méthode fiable garantissant le démarrage du système à $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Par la suite, un modèle analytique thermique à l'échelle des stacks a été développé. Il permet de reproduire l'élévation en température de la pile au cours d'un démarrage à froid. En le couplant à un modèle électrique, il est possible de déterminer l'évolution de la teneur en eau des membranes au cours du temps en fonction du courant et de la tension.

À l'issue de l'analyse des résultats expérimentaux et des modèles, nous avons dégagé plusieurs recommandations destinées à favoriser le démarrage à froid du système. Nous proposons ainsi un ensemble de procédures accompagnées de modifications technologiques nécessitant l'ajout de composants ou d'instruments de mesure.

Les procédures de purge et de démarrage reposent sur le bipasse de l'humidificateur et l'utilisation d'un débit d'air élevé. L'analyse de l'évolution de la teneur en eau au cours d'un démarrage révèle cependant que l'humidificateur doit être reconnecté au circuit d'air une fois la température des stacks proche de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Lors de la purge, le maintien des stacks à une température maximale est recommandé. Afin de diminuer le temps de purge, il est possible de chauffer le flux d'air soit en ajoutant

un élément chauffant en sortie de compresseur, soit en générant des pertes de charge pour augmenter la température de refoulement du compresseur. Le débit d'air étant un paramètre déterminant pour les phases de purge, une modification technologique intéressante consisterait à compartimenter l'alimentation en air des stacks dans le but d'augmenter le débit traversant une cellule.

D'une manière générale, l'isolation thermique du système apparaît nécessaire. Il est notamment conseillé de calorifuger la batterie et d'ajouter un isolant thermique entre plaques de serrage des stacks et cellules d'extrémités.

En évaluant le travail effectué au cours de cette thèse, nous pouvons considérer que les objectifs fixés initialement ont été validés, à savoir :

- caractériser le fonctionnement de chaque module à température ambiante négative,
- proposer des recommandations permettant d'améliorer les performances à froid des modules,
- proposer une méthode fiable de démarrage à froid du système en accord avec les contraintes d'utilisation réelle,
- réaliser un modèle pour chaque module permettant de relier les grandeurs sortantes aux grandeurs d'entrée.

L'étude que nous avons menée n'est cependant pas exhaustive et les perspectives sont nombreuses. Dans notre cas, les recherches à envisager dans le but de transposer les résultats obtenus pour d'autres systèmes devraient porter prioritairement sur les procédures de purge. En effet, nous avons vu que la purge jouait un rôle essentiel dans la réussite d'un démarrage à froid et que des tests étaient nécessaires pour connaître la relation entre résistivité haute fréquence en fin de purge et résistivité haute fréquence en fin de relaxation. Or, la durée d'un test est supérieure à 9 h, depuis le fonctionnement du système jusqu'à la fin de la relaxation des membranes. Afin de diminuer ce temps d'essai, il serait intéressant de pouvoir prédire la valeur vers laquelle converge la résistivité en fin de relaxation. La méthode de Décomposition en Valeurs Singulières pourrait ainsi être appliquée à la relaxation des membranes. Nous pourrions également appliquer cette méthode à la phase de relaxation précédant la stabilisation du potentiel à vide des batteries.

Pour compléter nos connaissances sur les phénomènes intervenant dans le démarrage à froid, des travaux supplémentaires seraient utiles. Si nous avons montré que le système pouvait démarrer et fonctionner à température négative, nous n'avons en revanche pas quantifié l'impact de démarrages à froid répétés sur les performances du système. Une campagne d'essais pourrait ainsi être conduite en procédant à plusieurs démarrages réussis selon une procédure identique. Par ailleurs, les conditions dans lesquelles nous avons réalisé les essais de démarrage sont plus défavorables que les conditions d'utilisation réelles (système éclaté, air du réseau). Il serait donc pertinent de tester le protocole de démarrage en situation réelle afin de déterminer la

température ambiante minimale à laquelle le système peut démarrer.

Le modèle électrique que nous avons développé pour déterminer l'évolution de la teneur en eau au cours du temps offre aussi plusieurs perspectives. Il nécessite la connaissance du profil de tension, de courant et de température des stacks au cours du temps. La température moyenne des stacks peut être déterminée à l'aide du modèle thermique, cependant, un modèle électrique plus fin à l'échelle de la cellule serait utile pour calculer la tension de la pile en fonction du courant et de l'état d'hydratation initial des membranes. Des simulations numériques de démarrages pourraient ainsi être réalisées.

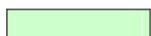
Enfin, à l'échelle du système, l'assemblage des modèles définis pour chaque module permettrait de tester l'effet de différentes configurations sur les performances énergétiques globales du système pile à combustible.

A. Tableaux pour accumulateurs au plomb

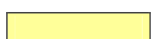
A.1. Intensité, capacité et puissance en fonction de la température

Les données rassemblées dans le tableau A.1 correspondent au module batterie installé sur le Mobixane : 5 batteries de 12V montées en série. Les blocs où I et C sont exprimés en fonction de la température T et de l'autonomie t . Ils peuvent être utilisés pour un nombre quelconque de batteries. Les données du bloc représentant la puissance $P = U.I$ doivent être divisées par 5 pour correspondre à une seule batterie.

Légende :



données constructeur



données obtenues par interpolation linéaire

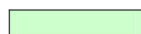
T (°C)																			
Uarrêt (V)	t (mn) \ I (A)	-20	-15	-10	-5	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50			
	1200	0.16	0.18	0.19	0.21	0.22	0.23	0.24	0.25	0.26	0.27	0.27	0.28	0.29	0.29	0.30			
	600	0.29	0.32	0.34	0.37	0.41	0.43	0.46	0.48	0.50	0.52	0.52	0.53	0.55	0.56	0.57			
	540	0.33	0.35	0.38	0.41	0.45	0.48	0.51	0.54	0.56	0.58	0.58	0.59	0.61	0.62	0.63			
	300	0.49	0.54	0.59	0.65	0.70	0.75	0.79	0.83	0.88	0.91	0.93	0.96	1.00	1.02	1.05			
	240	0.60	0.67	0.74	0.81	0.88	0.93	0.99	1.04	1.10	1.14	1.17	1.22	1.26	1.30	1.34			
	180	0.67	0.75	0.84	0.94	1.03	1.10	1.17	1.25	1.32	1.38	1.42	1.48	1.54	1.58	1.64			
	120	0.90	1.04	1.17	1.33	1.48	1.59	1.70	1.83	1.94	2.04	2.11	2.20	2.29	2.37	2.46			
	90	1.04	1.22	1.39	1.59	1.78	1.92	2.05	2.22	2.36	2.49	2.58	2.69	2.80	2.91	3.02			
	35	2.01	2.41	2.81	3.26	3.71	4.01	4.31	4.71	5.02	5.32	5.52	5.77	6.02	6.27	6.52			
	13	2.31	3.51	4.81	5.61	6.52	7.62	8.52	9.32	10.02	10.73	11.33	11.94	12.53	13.13	13.83			
	6	0.00	2.49	4.84	6.60	8.36	9.68	11.29	13.05	14.66	15.98	17.15	18.33	19.50	20.82	21.99			
Uarrêt (V)	t (mn) \ C (Ah)	-20	-15	-10	-5	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50			
	1200	3.28	3.59	3.85	4.16	4.42	4.68	4.89	5.04	5.20	5.36	5.46	5.62	5.72	5.88	5.98			
	600	2.92	3.18	3.43	3.73	4.07	4.32	4.56	4.80	5.00	5.15	5.20	5.31	5.45	5.56	5.66			
	540	2.90	3.15	3.40	3.70	4.05	4.30	4.55	4.80	5.00	5.15	5.20	5.30	5.45	5.55	5.65			
	300	2.51	2.78	3.04	3.35	3.63	3.85	4.08	4.31	4.52	4.69	4.81	4.98	5.15	5.27	5.44			
	240	2.42	2.68	2.94	3.25	3.51	3.73	3.95	4.17	4.39	4.57	4.70	4.88	5.05	5.18	5.36			
	180	2.00	2.26	2.53	2.83	3.10	3.31	3.52	3.75	3.96	4.14	4.27	4.44	4.61	4.75	4.92			
	120	1.79	2.07	2.35	2.67	2.97	3.18	3.40	3.66	3.88	4.08	4.22	4.40	4.58	4.74	4.92			
	90	1.56	1.82	2.09	2.39	2.68	2.88	3.08	3.34	3.54	3.73	3.87	4.03	4.20	4.36	4.53			
	35	1.17	1.40	1.64	1.90	2.16	2.34	2.52	2.75	2.93	3.10	3.22	3.36	3.51	3.66	3.80			
	13	0.50	0.76	1.04	1.22	1.41	1.65	1.85	2.02	2.17	2.32	2.45	2.59	2.71	2.85	3.00			
	6	0.00	0.25	0.48	0.66	0.84	0.97	1.13	1.30	1.47	1.60	1.72	1.83	1.95	2.08	2.20			
Uarrêt (V)	t (mn) \ P (W)	-20	-15	-10	-5	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50			
	1200	8	9	10	11	11	12	12	13	13	14	14	14	15	15	15			
	600	14	16	17	18	20	21	23	24	25	25	26	26	27	27	28			
	540	17	18	19	21	23	25	26	27	29	29	30	30	31	32	32			
	300	24	27	29	32	35	37	40	42	44	45	47	48	50	51	53			
	240	31	35	38	42	45	48	51	54	57	59	61	63	65	67	69			
	180	35	40	44	50	54	58	62	66	70	73	75	78	81	84	87			
	120	43	50	57	64	72	77	82	88	94	98	102	106	110	114	119			
	90	52	61	69	79	89	96	102	111	118	124	128	134	140	145	150			
	35	96	116	135	156	178	193	207	226	241	255	265	277	289	301	313			
	13	105	160	219	256	297	347	389	425	457	489	517	544	571	599	631			
	6	0	122	237	323	409	474	553	639	718	782	840	897	954	1019	1076			

Tableau A.1.: Intensité I , capacité C et puissance P en fonction de la température T et de l'autonomie t

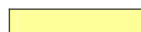
A.2. Coefficients pour le calcul de l'état de charge

Les coefficients permettant de calculer le potentiel à vide en fonction de l'état de charge sont regroupés dans le tableau A.2. L'essai à 0 °C et 1,5 A n'a pas été enregistré jusqu'à la fin de la décharge, il ne figure donc pas dans les tableaux.

Légende :



données expérimentales



données obtenues par interpolation linéaire

 a_R

		T(°C)				
		-15	-10	10	20	40
I(A)	0,5	1,287	1,678	1,908	1,984	2,031
	0,9	1,267	1,702	1,910	2,013	2,077
	1,5	1,238	1,476	1,913	2,057	2,146
	3	1,164	1,813	1,901	2,036	2,119
	8	0,917	1,548	1,863	1,967	2,031

 b_R

		T(°C)				
		-15	-10	10	20	40
I(A)	0,5	11,542	11,456	11,416	11,384	11,390
	0,9	11,657	11,439	11,437	11,382	11,392
	1,5	11,830	11,584	11,469	11,379	11,395
	3	11,909	11,676	11,508	11,369	11,394
	8	12,174	12,021	11,637	11,337	11,390

 a

		T(°C)				
		-15	-10	10	20	40
I(A)	0,5	1,323	1,562	1,832	1,939	2,059
	0,9	1,297	1,814	1,841	1,975	2,125
	1,5	1,257	1,419	1,855	2,029	2,223
	3	1,753	1,84	1,836	1,984	2,148
	8	3,405	1,628	1,774	1,832	1,897

 b

		T(°C)				
		-15	-10	10	20	40
I(A)	0,5	11,637	11,670	11,506	11,421	11,380
	0,9	11,744	11,551	11,509	11,423	11,381
	1,5	11,905	11,684	11,513	11,425	11,382
	3	11,795	11,755	11,604	11,518	11,476
	8	11,427	12,063	11,908	11,828	11,789

Tableau A.2.: coefficients de l'expression $E^0 = f(EdC)$

B. Conversion du débit massique en débit normal

Si l'on souhaite manipuler des normaux litres par minute (Nl/min), il faut tenir compte de la masse volumique du mélange considéré. Le débit exprimé en Nl/min correspond au débit d'un gaz ramené aux conditions normales de température et de pression, soit $T_N = 0^\circ\text{C}$ et $p_N = 101325\text{ Pa}$. Le débit normal $\dot{V}_N$ est lié au débit massique par la relation :

$$\dot{V}_N = 60 \frac{\dot{m}}{\rho_N} \quad (\text{B.1})$$

La masse volumique ρ_N dans les conditions normales est (en g/cm^3) :

$$\rho_N = \frac{M_{\text{mél}} p_N}{RT_N} \quad (\text{B.2})$$

avec $R = 8,314\text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ la constante des gaz parfaits et $M_{\text{mél}}$ la masse molaire du mélange ; le gaz sortant de la pile n'étant plus assimilable à de l'air.

Soit $n_{O_2\text{entrée}} = \nu n_{O_2}$ le nombre de moles d'oxygène qui arrivent dans la pile. D'après la définition de la stœchiométrie, si n_{O_2} est le nombre de moles consommées, le nombre de moles d'oxygène en sortie de pile (après réaction) est :

$$n_{O_2\text{sortie}} = (\nu - 1)n_{O_2}$$

d'où :

$$n_{O_2\text{sortie}} = \frac{\nu - 1}{\nu} n_{O_2\text{entrée}} \quad (\text{B.3})$$

La quantité de matière en sortie de pile est quant à elle donnée par :

$$n_{\text{mél},\text{sortie}} = n_{\text{air},\text{entrée}} \left(1 - \frac{\chi_{O_2}}{\nu} \right) \quad (\text{B.4})$$

Nous pouvons donc exprimer la fraction molaire du mélange de sortie en fonction de ν et χ_{O_2} à l'aide des équations B.3 et B.4 :

$$\begin{aligned}
\chi_{O_2 \text{ sortie}} &= \frac{n_{O_2 \text{ sortie}}}{n_{\text{mél}, \text{ sortie}}} \\
\Leftrightarrow \chi_{O_2 \text{ sortie}} &= \frac{\frac{\nu-1}{\nu} n_{O_2 \text{ entrée}}}{\left(1 - \frac{\chi_{O_2}}{\nu}\right) n_{\text{air}, \text{ entrée}}} \\
\Leftrightarrow \chi_{O_2 \text{ sortie}} &= \frac{\frac{\nu-1}{\nu}}{\frac{\chi_{O_2}}{\nu} - 1}
\end{aligned} \tag{B.5}$$

Si nous observons l'équation B.5, lorsque la stœchiométrie ν est égale à 1, le gaz qui entre dans le condenseur s'apparente à de l'azote : la totalité de l'oxygène a été consommée.

Il nous reste à déterminer la masse molaire du mélange de sortie à partir de $\chi_{O_2 \text{ sortie}}$:

$$M_{\text{mél}} = \chi_{O_2 \text{ sortie}} M_{O_2} + (1 - \chi_{O_2 \text{ sortie}}) M_{N_2}$$

Et l'équation B.1 peut s'écrire :

$$\dot{V}_N = \dot{m} \frac{60RT_N}{p_N \left[\left(\frac{\frac{\nu-1}{\nu}}{\frac{\chi_{O_2}}{\nu} - 1} \right) M_{O_2} + \left(1 - \left(\frac{\frac{\nu-1}{\nu}}{\frac{\chi_{O_2}}{\nu} - 1} \right) \right) M_{N_2} \right]} \tag{B.6}$$

C. Complément sur les plans d'expériences et les modèles linéaires

C.1. Plan fractionnaire et génération d'alias

	0	1	2	3	4	5	6	7
n° essai	<i>I</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>A.B</i>	<i>B.C</i>	<i>A.C</i>	<i>A.B.C</i>
1	+	-	-	-	+	+	+	-
2	+	+	-	-	-	+	-	+
3	+	-	+	-	-	-	+	+
4	+	+	+	-	+	-	-	-
5	+	-	-	+	+	-	-	+
6	+	+	-	+	-	-	+	-
7	+	-	+	+	-	+	-	-
8	+	+	+	+	+	+	+	+

Tableau C.1.: matrice des effets d'un plan 2^3

En faisant l'hypothèse que les interactions d'ordre supérieur ou égal à deux sont négligeables (ex : $A.B.C$), il nous reste neuf effets à placer dans les colonnes de la matrice 2^3 : D , $A.D$, $B.D$, $C.D$, $E.D$, E , $A.E$, $B.E$ et $C.E$. Compte tenu du nombre restreint de colonnes, ces effets seront nécessairement aliassés à d'autres effets. Pour plus de détails sur la notion d'alias, se référer au paragraphe 2.1.3.4.

Remarquons d'abord que la colonne 7 contient l'interaction $A.B.C$. Celle-ci étant négligeable, il serait intéressant de l'aliasser avec un des deux facteurs que nous devons placer : nous choisirons le facteur D . L'effet du facteur D sera alors confondu avec l'effet de l'interaction $A.B.C$.

Par ailleurs, sachant que l'effet d'une interaction a statistiquement plus de chances d'être négligeable que l'effet d'un facteur, il convient de placer le facteur E dans une colonne contenant une interaction : nous choisirons la colonne 4.

Avant de poursuivre, nous allons définir les règles qui s'appliquent au produit de plusieurs colonnes.

Règles de multiplication

La multiplication de la colonne A par la colonne B est la colonne $A.B$ dont les signes sont les produits ligne à ligne des signes de A par ceux de B (voir paragraphe 2.1.2.3). Cette multiplication a les propriétés suivantes :

- . commutativité : $A.B = B.A$
- . associativité : $A(B.C) = (A.B)C = A.B.C$
- . élément neutre : $A.I = I.A = A$
- . $A.A = I$ quel que soit A

C.1.1. Générateurs d'alias

Puisque nous avons confondu l'effet du facteur D avec celui de l'interaction $A.B.C$, nous avons l'égalité $D = A.B.C$. D'après les règles de multiplication, cette égalité peut s'écrire $D.D = D.A.B.C$, soit $I = A.B.C.D$. Nous appellerons $I = A.B.C.D$ un **générateur d'alias**.

Le générateur d'alias permet de connaître l'ensemble des effets contenus dans chaque colonne de la matrice.

Considérons la colonne 1 dans laquelle est initialement représenté l'effet du facteur A . En multipliant chaque membre du générateur d'alias par A , nous pouvons déterminer avec quelle autre action le facteur A va être aliassé :

$$\begin{aligned} I &= A.B.C.D \\ \Leftrightarrow A.I &= A(A.B.C.D) \\ \Leftrightarrow A &= B.C.D \end{aligned} \tag{C.1}$$

L'égalité C.1 nous indique que les effets de A et de $B.C.D$ seront confondus, ce qui revient à ne considérer que l'effet du facteur A puisque $B.C.D$ est négligeable. Mais si nous ne perdons pas d'information sur la colonne 1 avec le générateur $I = A.B.C.D$, existe-t-il d'autres générateurs d'alias qui eux conduisent à une confusion entre l'effet de A et celui d'actions non négligeables ? Rappelons que nous avons aliassé le facteur E avec l'interaction $A.B$ contenue dans la colonne 4. Or l'égalité $E = A.B$ peut s'écrire $E.E = E.A.B$, soit $I = E.A.B$ ou encore $I = A.B.E$. $I = A.B.E$ est donc également générateur d'alias. En multipliant A par les membres de ce générateur, nous avons :

$$\begin{aligned} I &= A.B.E \\ \Leftrightarrow A.I &= A(A.B.E) \\ \Leftrightarrow A &= B.E \end{aligned} \tag{C.2}$$

L'égalité C.2 nous indique que les effets de A et de $B.E$ seront confondus. Cette fois le facteur A est aliassé avec une action non négligeable : il y a perte d'information.

Les générateurs d'alias $I = A.B.C.D$ et $I = A.B.E$ sont des **générateurs d'alias indépendants** : à chacun de nos 2 choix initiaux correspond un générateur d'alias indépendant. En multipliant les générateurs indépendants entre eux, nous obtenons les **générateurs d'alias dépendants**. Dans notre cas, il y aura donc un unique générateur dépendant :

$$\begin{aligned} I.I &= (A.B.C.D)(A.B.E) \\ \Leftrightarrow I &= (A.A.B.B)(C.D.E) \\ \Leftrightarrow I &= C.D.E \end{aligned}$$

En multipliant A par les membres du générateur $I = C.D.E$, il vient :

$$\begin{aligned} I &= C.D.E \\ \Leftrightarrow A.I &= A(C.D.E) \\ \Leftrightarrow A &= A.C.D.E \end{aligned} \tag{C.3}$$

D'après l'égalité C.3, A est aliassé avec une interaction d'ordre 3, par conséquent nous considérons que le générateur d'alias dépendant $I = C.D.E$ n'est pas source de perte d'information pour la colonne 1.

C.1.2. Matrice des effets 2^{5-2}

La matrice des effets 2^{5-2} n'est autre que la matrice des effets 2^3 (Tableau C.1) à laquelle l'on rajoute, pour chaque colonne, les alias engendrés par les trois générateurs $I = A.B.C.D$, $I = A.B.E$ et $I = C.D.E$. Le tableau C.2 reprend les alias introduits par l'insertion des facteurs D et E dans la matrice 2^3 .

		0	1	2	3	4	5	6	7
		I	A	B	C	$A.B$	$B.C$	$A.C$	$A.B.C$
alias	$I = A.B.C.D$	$A.B.C.D$	$B.C.D$	$A.C.D$	$A.B.D$	$C.D$	$A.D$	$B.D$	D
	$I = A.B.E$	$A.B.E$	$B.E$	$A.E$	$A.B.C.E$	E	$A.C.E$	$B.C.E$	$C.E$
	$I = C.D.E$	$C.D.E$	$A.C.D.E$	$B.C.D.E$	$D.E$	$A.B.C.D.E$	$B.D.E$	$A.D.E$	$A.B.D.E$

Tableau C.2.: alias de la matrice du plan fractionnaire 2^{5-2} pour les essais 1 à 8.
Les cases grisées correspondent à des interactions négligeables.

Nous avons vu à la section 2.1.2.2 que la quantité $h_1 = 1/8(-y_1 + y_2 - y_3 \dots + y_8)$ représentait l'effet moyen du facteur A , dans le cas d'un plan complet 2^3 . Pour le plan fractionnaire 2^{5-2} , si l'on se reporte au tableau C.2, nous remarquons que l'effet de A est confondu avec celui de $B.C.D$, $B.E$ et $A.C.D.E$.

Nous définirons le contraste h_1 comme la somme algébrique des effets des actions contenues dans la colonne 1 :

$$h_1 = A + B.C.D + B.E + A.C.D.E = 1/8(-y_1 + y_2 - y_3 \dots + y_8)$$

Sachant que l'on peut négliger les interactions d'ordre supérieur ou égal à 2, on obtient :

$$h_1 \simeq A + B.E$$

C.2. Le modèle ajusté

Le modèle linéaire issu de la matrice d'expériences 2^{5-2} (Tableau C.2) a pour expression générale :

$$\begin{aligned} y = & a_0 + a_1(A \cup B.E) + a_2(B \cup A.E) + a_3(C \cup D.E) + a_4(E \cup A.B \cup C.D) \\ & + a_5(B.C \cup A.D) + a_6(A.C \cup B.D) + a_7(D \cup C.E) + e \end{aligned} \quad (C.4)$$

Pour l'expérience i , A a été réglé à la valeur x_{i1} , B à la valeur x_{i2} , ..., et D à la valeur x_{i7} .

Si l'on considère que le modèle théorique est donné par l'équation 2.33, la valeur théorique moyenne prise par y dans les conditions de l'expérience i est :

$$E(y_i) = \sum_{j=0}^7 a_{ij} x_{ij} \quad (C.5)$$

L'ajustement du modèle va nous permettre d'estimer la valeur moyenne de la réponse :

$$\hat{y}_i = \sum_{j=0}^7 \hat{a}_{ij} x_{ij} \quad (C.6)$$

où les $\hat{a}_{ij}$ sont les estimations des a_{ij} et $\hat{y}_i$ l'estimation de $E(y_i)$.

Pour chaque essai i on observera un écart ε_i entre la valeur y_i obtenue expérimentalement et la valeur calculée $\hat{y}_i$ (équation C.7). Cet écart est essentiellement dû à l'intervention de facteurs non contrôlés sur la réponse.

$$y_i = \hat{y}_i + \varepsilon_i \quad (C.7)$$

Le **résidu** ε_i est la valeur approchée de l'erreur aléatoire e_i sur le résultat y_i [123].

C.3. Hypothèses associées au modèle linéaire

Le modèle linéaire est construit en faisant les **hypothèses de Gauss-Markov** : les termes d'erreur e_i sont des variables aléatoires indépendantes suivant une loi normale de moyenne nulle et d'écart-type σ constant.

En outre, si l'on fait l'hypothèse que ε est la valeur approchée de l'erreur aléatoire e , alors les ε_i suivent aussi une loi normale de moyenne nulle et sont liés par la relation : $X'\varepsilon = 0$, où X' est la matrice transposée de X .

Enfin, les variables explicatives F_j ne sont pas aléatoires : elles sont dites déterministes, car on peut fixer la valeur à un instant donné. En d'autres termes, les valeurs $x_{1i}, x_{2i}, \dots, x_{7i}$ de l'équation C.5 sont supposées connues sans erreur.

C.4. Estimation des coefficients du modèle

Soient N le nombre d'essais et k le nombre de contrastes du modèle.

C.4.1. Principe de l'ajustement

L'ajustement consiste à estimer les coefficients $\hat{a}_{ji}$ de telle sorte que l'écart entre la réponse estimée par le modèle $\hat{y}_i$ et la réponse observée y_i soit minimal. Le critère des **moindres carrés** C_{min} répond à cette exigence et se traduit par l'expression :

$$\begin{aligned} C_{min} &= \min \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 \\ C_{min} &= \min \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \end{aligned}$$

Le terme $\sum \varepsilon_i$ est la **somme des carrés des résidus** notée SCRES.

C.4.2. Écriture matricielle

Afin d'alléger l'écriture, nous allons employer la notation matricielle.

Posons :

- y le vecteur des réponses de dimension $N \times 1$:

$$y = \begin{pmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_i \\ \vdots \\ y_N \end{pmatrix}$$

- X la matrice des effets de dimensions $N \times (k + 1)$:

$$X = \begin{pmatrix} 1 & x_{11} & \cdots & x_{1j} & \cdots & x_{1k} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ 1 & x_{i1} & \cdots & x_{ij} & \cdots & x_{ik} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ 1 & x_{N1} & \cdots & x_{Nj} & \cdots & x_{Nk} \end{pmatrix}$$

- a le vecteur des coefficients de dimension $(k + 1) \times 1$:

$$\hat{a} = \begin{pmatrix} \hat{a}_0 \\ \vdots \\ \hat{a}_j \\ \vdots \\ \hat{a}_k \end{pmatrix}$$

- ε le vecteur des écarts de dimension $N \times 1$:

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_0 \\ \vdots \\ \varepsilon_i \\ \vdots \\ \varepsilon_N \end{pmatrix}$$

Le modèle a donc pour expression :

$$y = X\hat{a} + \varepsilon \quad (\text{C.8})$$

Le critère d'ajustement à minimiser est SCRES, la somme des carrés des écarts résiduels, que l'on obtient par le produit matriciel $\varepsilon'\varepsilon$.

L'expression des coefficients minimisant ce critère est :

$$\hat{a} = (X'X)^{-1}X'y \quad (\text{C.9})$$

Nous admettrons par ailleurs le théorème de Gauss-Markov selon lequel les estima-

teurs $\hat{a} = (X'X)^{-1}X'y$ sont optimaux, c'est-à-dire sans biais et de variance minimale. Tout autre estimateur a une variance plus grande que celui des moindres carrés.

C.4.3. Adimensionnement des variables

Bien que l'adimensionnement n'ait pas d'incidence sur l'ajustement ou l'analyse de la variance, il peut faciliter la compréhension du phénomène en permettant de comparer des grandeurs hétérogènes.

La méthode d'adimensionnement que nous avons retenue a pour particularité de transformer les colonnes de la matrice des effets en colonnes de moyenne nulle et d'écart-type égal à 1. La valeur adimensionnée x_{ij}^* prise par la variable F_j à l'essai i sera déterminée par l'équation :

$$x_{ij}^* = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{\sigma_j} \quad (\text{C.10})$$

où x_{ij} est la grandeur initiale prise par la variable F_j à l'essai i , $\bar{x}_j$ la moyenne des valeurs de la colonne j et σ_j l'écart-type entre les valeurs de la colonne j . La grandeur x_{ij}^* est appelée **coordonnée centrée-réduite** [132].

L'**adimensionnement d'une interaction** entre deux facteurs est obtenue en faisant le produit des variables réduites associées à ces facteurs.

D. Notions de statistiques

Nous présentons ici les notions de statistiques utilisées dans la construction des plans d'expériences ainsi que dans l'analyse de la variance.

D.1. Analyse statistique

D.1.1. Test de Fisher-Snedecor

Le test de Fisher-Snedecor ou test de F permet de comparer les variances inconnues σ_1^2 et σ_2^2 (ou les écarts-types) de deux populations normales :

- σ_1^2 est estimée par s_1^2 avec l_1 degrés de liberté
- σ_2^2 est estimée par s_2^2 avec l_2 degrés de liberté

Si $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$, le rapport $F = s_1^2/s_2^2$ suit la loi de F à l_1 et l_2 degrés de liberté.

Les tables de Snedecor donnent en fonction de l_1 et l_2 , les valeurs de F_p telles que la probabilité pour que F soit inférieur à F_p est $p = 0,95$ ou $p = 0,975$.

Autrement dit, dans le cas où $p = 0,95$, il y a 95% de chances pour que l'hypothèse $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$ soit vraie si $F < F_p$.

Exemple :

En utilisant le test de F pour comparer la variance d'une régression s_{reg}^2 à celle des résidus s_{res}^2 , nous formons le rapport $F = s_{reg}^2/s_{res}^2$. Si $F < F_p$, alors nous pouvons dire qu'il y a une probabilité de 0,95 pour que $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$ soit vraie : la régression n'est pas significativement différente des résidus. Au contraire, si $F > F_p$ alors nous pouvons dire avec moins de 5 chances sur 100 de nous tromper que $\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$: la régression est significativement différente des résidus.

D.1.2. Loi de Student

La variable t de Student a une distribution symétrique de moyenne nulle. L'écart-type dépend du nombre de degrés de liberté l (Figure D.1).

Quand l tend vers l'infini, la loi de Student tend vers la loi normale réduite ; l'assimilation est acceptable à partir de $l = 60$.

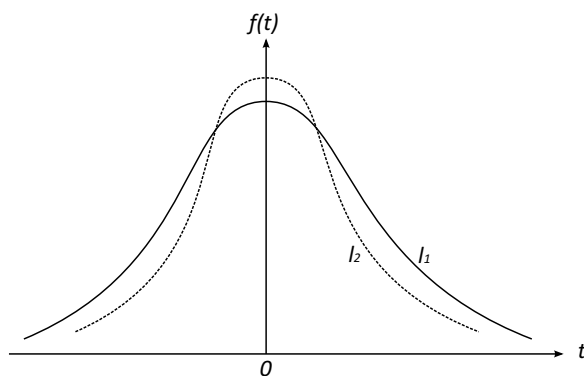


Figure D.1.: densité de probabilité de la loi de Student avec $l_2 > l_1$.

La table de Student donne en fonction de l les valeurs de t_p telles que :

$$\Pr(t < t_p) = F(t_p) = p$$

pour des probabilités $p \geq 0,50$.

La loi de Student permet de donner les bornes de l'intervalle de confiance d'une moyenne avec un niveau de confiance $1 - \alpha$ pour t (Figure D.2). Cet intervalle a pour borne supérieure $t_{1-\alpha/2}$ et pour borne inférieure $t_{\alpha/2}$. Par symétrie nous avons :

$$t_{\alpha/2} = -t_{1-\alpha/2}$$

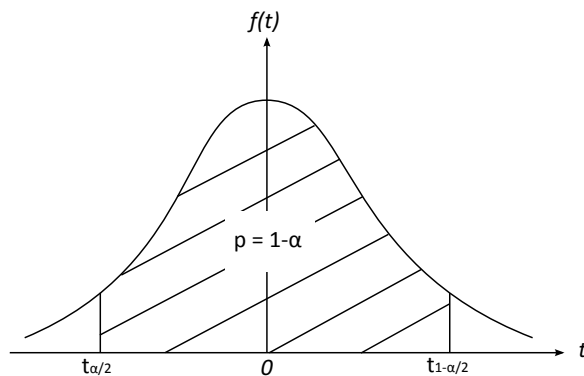


Figure D.2.: bornes de l'intervalle de confiance d'une moyenne à partir de la loi Student.

D'après la loi de Student, la moyenne d'une variable a une probabilité $1 - \alpha$ d'être comprise dans l'intervalle $[t_{\alpha/2}; t_{1-\alpha/2}]$.

Remarque : il est indispensable de tester d'abord l'égalité des variances (avec le test de Fisher-Snedecor par exemple) pour appliquer le test de Student.

D.2. Analyse de la variance

Nous détaillons ici le déroulement de l'analyse de la variance en s'appuyant sur les 8 premiers essais appliqués à la CEM.

D.2.1. Matrice des effets

Le tableau D.1 représente la matrice des effets correspondant au premier plan fractionnaire auquel on ajoute deux essais au centre du domaine d'étude pour que le plan ne soit pas saturé.

	X								y
n° essai	I	A	B	C	E	$B.C$	$A.C$	D	CEM
1	1	-1,1	-1,1	-1,0	1,1	1,1	1,1	-0,8	1,02.10 ⁴
2	1	1,1	-1,1	-1,1	-1,1	1,2	-1,2	0,7	1,67.10 ⁴
3	1	-1,1	1,1	-1,0	-1,0	-1,1	1,1	0,9	4,76.10 ³
4	1	1,1	1,1	-1,0	0,9	-1,1	-1,1	-1,2	3,98.10 ³
5	1	-1,1	-1,1	1,0	1,2	-1,1	-1,1	1,8	7,41.10 ³
6	1	1,1	-1,1	1,0	-1,0	-1,1	1,1	-1,2	2,20.10 ⁴
7	1	-1,1	1,1	1,1	-1,0	1,2	-1,2	-0,8	3,48.10 ³
8	1	1,1	1,1	1,2	1,1	1,2	1,2	0,9	4,23.10 ³
pc 1	1	0,0	0,0	0,0	-0,1	0,0	0,0	-0,8	4,67.10 ³
pc 2	1	0,0	0,0	-0,1	-0,2	0,0	0,0	-0,8	4,89.10 ³

Tableau D.1.: matrice des effets et vecteur des réponses en kJ/kg d'eau évaporée ($A = \dot{V}_{ee}$, $B = T_{ec}$, $C = T_{amb}$, $D = \nu$ et $E = \Psi_{ec}$).

Remarque : Afin d'obtenir une matrice d'Hadamard (Paragraphe 2.1.3.2), nous n'avons utilisé que 2 des 3 points centraux.

Notons qu'en théorie, les cases du tableau D.1devraient contenir 1 ou -1 pour les essais 1 à 8. La variation observée est due aux limites de la précision de réglage des paramètres.

D.2.2. Équation de l'analyse de la variance

L'égalité de l'analyse de la variance sous forme matricielle est donnée par l'expression D.1. Nous y retrouvons $y'y$ qui représente la somme des carrés totaux $SCT = \sum y_i^2$,

$\varepsilon'\varepsilon$ la somme des carrés des résidus $\text{SCRES} = \sum \varepsilon_i^2$ et $\hat{a}'X'y$ qui correspond à la somme des carrés dus à la régression SCREG.

$$y'y = \hat{a}'X'y + \varepsilon'\varepsilon \quad (\text{D.1})$$

Les degrés de liberté associés aux différentes sommes des carrés sont : $l_T = N$, $l_{\text{REG}} = k + 1$ et $l_{\text{RES}} = N - (k + 1)$. Avec N le nombre d'essais utilisés pour la régression et k le nombre de coefficients du modèle.

D.2.3. Estimation de la variance des mesures

Pour estimer la variance des mesures, nous supposons que les facteurs non contrôlés **fluctuent de façon aléatoire**, que le résultat de mesure est une **variable aléatoire** et que les résultats de mesure aux différents points de domaine sont **indépendants** les uns des autres (partie D).

La **variance des mesures** σ^2 ou variance aléatoire peut être estimée à partir des p points centraux du plan d'expériences selon l'équation D.2.

$$s^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (y_i - \bar{y})^2 \quad (\text{D.2})$$

Nous disons alors que s^2 **est une estimation de** σ^2 obtenue avec $l_{\text{mes}} = p - 1$ degrés de liberté.

Dans notre cas, nous disposons de trois points au centre du domaine pc_1 , pc_2 et pc_3 .

	CEM
pc_1	4688
pc_2	4606
pc_3	4924

Tableau D.2.: réponse $y = \text{CEM}$ des points centraux en kJ/kg d'eau évaporée

L'estimation de σ^2 à $l_{\text{mes}} = 2$ degrés de liberté est donc $s^2 = 2,736.10^4$, soit un écart-type σ de 165 kJ/kg d'eau évaporée.

D.2.4. Recherche d'un biais

La recherche d'un **biais** dans le modèle consiste à comparer la variance des résidus avec la variance des mesures.

Commençons par calculer la somme des carrés totaux à partir du vecteur y représenté dans la dernière colonne du tableau D.1.

$$SCT = y'y = 1,042.10^9$$

Puis calculons l'estimation $\hat{a} = (X'X)^{-1}X'y$ afin de déterminer la valeur de la somme des carrés de la régression :

$$SCREG = \hat{a}'X'y = 9,984.10^8$$

Nous en déduisons la somme des carrés des résidus par différence :

$$SCRES = SCT - SCREG = 4,394.10^7$$

En divisant SCRES par le nombre de degrés de liberté des résidus nous obtenons la variance des résidus Var_{RES} :

$$Var_{RES} = \frac{SCRES}{l_{RES}} = 2,197.10^7$$

Nous pouvons maintenant calculer le coefficient F_{exp} , rapport de la variance des résidus sur la variance des mesures :

$$F_{exp} = \frac{2,197.10^7}{2,736.10^4} = 803$$

Le rapport F_{exp} suit une loi de Snedecor (D). Or la valeur donnée par la table de Snedecor est $F_{0,95}(2; 2) = 19$, donc $F_{exp} > F_{0,95}(2; 2)$: il y a un biais important et **le modèle ne permet pas de décrire la réponse, il ne peut être conservé**. Toutefois, à titre indicatif, nous poursuivons l'analyse de la variance avec l'étude de la signification de la régression.

D.2.5. Signification de la régression

La signification globale de la régression est testée par le rapport :

$$F = \frac{SCREG/(k+1)}{SCRES/(n-(k+1))} \quad (D.3)$$

avec n le nombre de niveaux du plan et k le nombre de coefficients du modèle. L'application numérique nous donne $F = 5,68$, or d'après les tables de Snedecor $F_{0,95}(8; 2) = 19,4$. Puisque $F < F_{0,95}(8; 2)$, **la régression n'est pas significative**.

D.2.6. Incertitude sur les coefficients

Bien que l'analyse de la variance nous montre que le modèle proposé n'est pas représentatif du phénomène étudié, nous examinons à titre d'exemple la signification des contrastes afin de savoir si certains sont prépondérants dans le calcul de la réponse.

Pour cela, nous déterminons l'incertitude qui accompagne l'estimation de chaque coefficient. L'équation D.4 exprime la variance du vecteur $\hat{a}$ en fonction de la matrice de variance-covariance $(X'X)^{-1}$ et de la variance des mesure σ^2 .

$$Var(\hat{a}) = \sigma^2(X'X)^{-1} \quad (D.4)$$

Nous avons déjà déterminé s^2 qui est une estimation sans biais de σ^2 , il nous reste donc à construire la matrice de variance-covariance que nous représentons dans le tableau D.3.

matrice de variance-covariance = $(X'X)^{-1}$								
0,10	0	.	.	.	.	.	.	0
0	0,12	.	.	.	.	.	.	.
.	.	0,11	.	.	.	.	.	.
.	.	.	0,11	.	.	.	.	.
.	.	.	.	0,12	.	.	.	.
.	.	.	.	.	0,10	.	.	.
.	.	.	.	.	.	0,10	0	.
0	.	.	.	.	.	0	0,13	.

Tableau D.3.: matrice de variance-covariance

La matrice X étant une matrice d'Hadamard, nous vérifions bien que $(X'X)^{-1} = I/N$, sachant que le nombre d'essais est ici $N = 10$. L'équation D.4 devient alors :

$$Var(\hat{a}) = (\sigma^2/N)I \quad (D.5)$$

Pourtant nous pouvons remarquer une légère fluctuation sur les termes diagonaux de la matrice. Celle-ci est due à l'imprécision rencontrée lors du réglage des niveaux bas et haut des paramètres du plan d'expériences (tableau D.1). Pour prendre en compte ces fluctuations, nous calculons la variance en utilisant la formule générale D.4.

Une fois la variance calculée, nous pouvons juger de la signification des coefficients par un **test de Student**. Le test de Student permet d'évaluer l'incertitude δ_i que

comporte l'estimation $\hat{a}_i$ du coefficient a_i . L'expression de l'intervalle de confiance à 95% pour $\hat{a}_i$ est :

$$[\hat{a}_i - \delta_i; \hat{a}_i + \delta_i] \quad (D.6)$$

tel que :

$$\delta_i = t_{0,975}(l_{\text{mes}}) \sqrt{\text{Var}(\hat{a}_i)} \quad (D.7)$$

où $t_{0,975}(l_{\text{mes}})$ est le coefficient de Student. Pour un degré de liberté de la variance des mesures $l_{\text{mes}} = 2$, on lit dans la table de Student $t_{0,975}(2) = 4,3$. Si l'intervalle de confiance de $\hat{a}_i$ contient la valeur 0, $\hat{a}_i$ est jugé non significatif. Dans le cas contraire on peut conclure que $\hat{a}_i$ est significatif avec le risque de commettre une erreur inférieur à 5%. Le tableau D.4 regroupe la variance et l'incertitude de chaque coefficient.

		$\hat{a}$	$\text{Var}(\hat{a})$	δ_i
I	$\hat{a}_0$	8,29E+03	2,74E+03	2,25E+02
$A(\dot{V}_{ee})$	$\hat{a}_1$	2,32E+03	3,41E+03	2,51E+02
$B(T_{ec})$	$\hat{a}_2$	-4,73E+03	3,06E+03	2,38E+02
$C(T_{amb})$	$\hat{a}_3$	3,00E+02	3,12E+03	2,40E+02
$E(\Psi_{ec})$	$\hat{a}_4$	-2,36E+03	3,18E+03	2,43E+02
$B.C$	$\hat{a}_5$	-3,54E+02	2,73E+03	2,25E+02
$A.C$	$\hat{a}_6$	1,14E+03	2,73E+03	2,25E+02
$D(\nu)$	$\hat{a}_7$	-1,79E+02	3,63E+03	2,59E+02

Tableau D.4.: coefficients significatifs - CEM

En examinant le tableau D.4 nous constatons que l'intervalle de confiance du coefficient $\hat{a}_7$ (D) contient la valeur 0. Par conséquent, nous pouvons négliger D et ses alias dans l'expression du modèle C.4.

D.3. Débitmètre d'hydrogène

Le débitmètre d'hydrogène implanté dans le Mobixane a été développé par Axane et consiste à mesurer les variations de pression entre l'entrée et la sortie d'un orifice calibré, comme le montre la figure D.3. La connaissance de l'évolution des pertes de charge en fonction du débit et de la température nous permet de remonter au débit massique d'hydrogène à partir des mesures de pressions et de température.

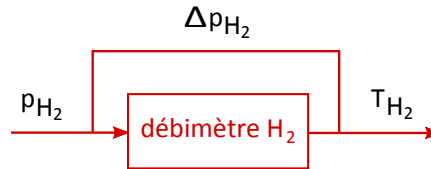


Figure D.3.: schéma du débitmètre d'hydrogène

À la suite de plusieurs essais de démarrages à température ambiante négative, le système s'est arrêté sur défaut FT-IT (Débit-Courant). Ce défaut apparaît lorsque la différence entre le débit d'hydrogène mesuré et le débit théorique calculé dépasse un certain seuil. Afin de vérifier la validité des mesures du débitmètre d'hydrogène à température négative, nous avons installé un débitmètre massique de référence, modèle Brooks SLAMF61S en amont du débitmètre Axane. Nous avons ensuite démarré le système à une température ambiante de 20 °C puis descendu progressivement la température de l'enceinte climatique.

Nous observons que l'écart entre débit renvoyé par le débitmètre Axane et le débit mesuré par le débitmètre de référence SLAMF61S est négligeable à 20 °C. D'autre part, cet écart augmente de manière peu significative lorsque la température ambiante diminue. En dessous de $T_{amb} = -6$ °C, le débit renvoyé par la carte débitmètre est nul, d'où le déclenchement du défaut FT-IT. En réalité, l'hydrogène étant à une température supérieure à celle de l'enceinte, le déclenchement du défaut correspond au moment où la température de l'hydrogène devient négative. Après vérification, la valeur de p_{H_2} mesurée par le débitmètre est correcte. Le défaut provient donc soit du capteur de pression différentielle, soit de la sonde de température, soit du codage de l'expression du débit pour des températures négatives, la dernière possibilité étant la plus vraisemblable.

Pour nous affranchir de ce problème, les essais climatiques sur le système complet sont effectués en déportant le débitmètre Axane hors de l'enceinte.

Bibliographie

- [1] Ludwig Bölkow Systemtechnik. Hydrogen filling stations worldwide. <http://www.netinform.net/H2/H2Stations/Default.aspx> (consulté le 25/11/2012), 2012.
- [2] J.-L. Bretonnet. *Thermodynamique générale et appliquée*. Ellipses, 2008.
- [3] R. Bashyam and P. Zelenay. A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells. *Nature*, 443 :63–66, 2006.
- [4] M. Cavarroc, A. Ennadjaoui, M. Mougnot, and P. Brault. Performance of plasma sputtered fuel cell electrodes with ultra-low Pt loadings. *Electrochemistry communication*, 11 :859–861, 2009.
- [5] R.P. O’Hayre, S.-W. Cha, W. Colella, and F.B. Prinz. *Fuel cell fundamentals*. John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [6] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld. Polymer electrolyte fuel cell model. *Journal of The Electrochemical Society*, 138(8) :2334–2342, 1991.
- [7] R.K. Ahluwalia and X. Wang. Rapid self-start of polymer electrolyte fuel cell stacks from subfreezing temperatures. *Journal of Power Sources*, 162 :502–512, 2006.
- [8] S. Yerramalla, A. Davari, A. Feliachi, and T. Biswas. Modelling and simulation of the dynamic behavior of a polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 124 :104–113, 2003.
- [9] L. Borel. *Thermodynamique et Énergétique*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1984.
- [10] M. Radulescu. *Systèmes de cogénération d’électricité et de chaleur avec piles à combustible de type PEMFC ou SOFC et vaporeformage externe*. PhD thesis, Université Henri Poincaré, Nancy I, 2006.
- [11] André Lallemand. Thermodynamique appliquée - bilans entropiques et exergétiques. *Techniques de l’ingénieur*, BE 8008, 2005.
- [12] Maréchal. Ure et réseau d’échangeurs de chaleur - bilans et rendements. Cours de l’EPFL, Janvier 2004.
- [13] André Lallemand. Thermodynamique appliquée - premier principe. énergie. enthalpie. *Techniques de l’ingénieur*, BE 8005, 2004.
- [14] Alexandre Vaudrey. *Analyse thermodynamique en dimensions finies du système pile à combustible*. PhD thesis, Université de Franche-Comté, Belfort, France, 2009.

- [15] Progress report for hydrogen, fuel cells, and infrastructure technologies program, appendix a. Technical report, U.S. Department of Energy, 2002.
- [16] M. Pineri, G. Gebel, R. J. Davies, and O. Diat. Water sorption-desorption in nafion® membranes at low temperature, probed by micro x-ray diffraction. *Journal of Power Sources*, 172(2) :587 – 596, 2007.
- [17] M.S. Wilson, J.A. Valerio, and S. Gottesfeld. Low platinum loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells fabricated using thermoplastic ionomers. *Electrochimica Acta*, 40 :355–363, 1995.
- [18] R. Alink, D. Gerteisen, and M. Oszcipok. Degradation effects in polymer electrolyte membrane fuel cell stacks by sub-zero operation—an in situ and ex situ analysis. *Journal of Power Sources*, 182(1) :175 – 187, 2008.
- [19] Q. Yan, H. Toghiani, Y.-W. Lee, and K. Liang. Effect of sub-freezing temperatures on a pem fuel cell performance, startup and fuel cell components. *Journal of Power Sources*, 160(2) :1242–1250, October 2006.
- [20] Kazuya Tajiri, Yuichiro Tabuchi, and Chao-Yang Wang. Isothermal cold start of polymer electrolyte fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(2) :B147–B152, 2007.
- [21] E.A. Cho, J.J. Ko, H.Y. Ha, S.A. Hong, K.Y. Lee, T.W. Lim, and I.H. Oh. Effects of water removal on the performance degradation of pemfcs repetitively brought to negative temperature. *Journal of The Electrochemical Society*, 151 :A661–A665, 2004.
- [22] M. Oszcipok, D. Riemann, U. Kronenwett, M. Kreideweis, and M. Zedda. Statistic analysis of operational influences on the cold start behaviour of pem fuel cells. *Journal of Power Sources*, 145(2) :407 – 415, 2005. Selected papers presented at the Fuel Cells Science and Technology Meeting.
- [23] S. Kim and M.M. Mench. Physical degradation of membrane electrode assemblies undergoing freeze/thaw cycling : Micro-structure effects. *Journal of Power Sources*, 174(1) :206–220, November 2007.
- [24] B.K. Kim, S. and Ahn and M.M. Mench. Physical degradation of membrane electrode assemblies undergoing freeze/thaw cycling : Diffusion media effects. *Journal of Power Sources*, 179(1) :140–146, April 2008.
- [25] S. Ge and C.-Y. Wang. Cyclic voltammetry study of ice formation in the pefc catalyst layer during cold start. *Journal of The Electrochemical Society*, 154 :B1399–B1406, 2007.
- [26] J. St-Pierre, J. Roberts, K. Colbow, S. Campbell, and A. Nelson. Pemfc operational and design strategies for sub zero environments. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 8 :163–176, 2005.
- [27] O. Savadogo. Emerging membranes for electrochemical systems : Part ii. high temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cell (pefc) applications. *Journal of Power Sources*, 127 :135 – 161, 2004.

- [28] E. Pinton, Y. Fourneron, S. Rosini, and L. Antoni. Experimental and theoretical investigations on a proton exchange membrane fuel cell starting up at subzero temperatures. *Journal of Power Sources*, 186(1) :80 – 88, 2009.
- [29] T.A. Zawodzinski Jr., C. Derouin, S. Radzinski, R.J. Sherman, V.T. Thomas Smith, E. Springer, and S. Gottesfeld. Water uptake by and transport through nafion® 117 membranes. *Journal of The Electrochemical Society*, 140 :1041–1047, 1993.
- [30] H.R. Corti, F. Nores-Pondal, and M. Pilar Buera. Low temperature thermal properties of nafion 117 membranes in water and methanol-water mixtures. *Journal of Power Sources*, 161(2) :799–805, October 2006.
- [31] M. Oszcipok, M. Zedda, D. Riemann, and D. Geckeler. Low temperature operation and influence parameters on the cold start ability of portable pemfcs. *Journal of Power Sources*, 154(2) :404 – 411, 2006. Selected papers from the Ninth Ulm Electrochemical Days.
- [32] S. Wasterlain. *Approches expérimentales et analyse probabiliste pour le diagnostic de piles à combustible de type PEM*. PhD thesis, Université de Franche Comté, Belfort, 2010.
- [33] S. Bégot, F. Harel, and J.-M. Kauffmann. Experimental studies on the influence of operational parameters on the cold start of a2 kw fuel cell. *FUEL CELLS*, 2 :138–150, 2008.
- [34] S.-Y. Lee, S.-U. Kim, H.-J. Kim, J.H. Jang, I.H. Oh, E.A. Cho, and S.A. Hong. Water removal characteristics of proton exchange membrane fuel cells using a dry gas purging method. *Journal of Power Sources*, 180(2) :784–790, 2008.
- [35] T. J.P. Freire and E. R. Gonzalez. Effect of membrane characteristics and humidification conditions on the impedance response of polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 503 :57 – 68, 2001.
- [36] K. Tajiri, Y. Tabuchi, F. Kagami, S. Takahashi, K. Yoshizawa, and C.-Y. Wang. Effects of operating and design parameters on pefc cold start. *Journal of Power Sources*, 165(1) :279 – 286, 2007.
- [37] S. Ge and C.-Y. Wang. Characteristics of subzero startup and water/ice formation on the catalyst layer in a polymer electrolyte fuel cell. *Electrochimica Acta*, 52(14) :4825 – 4835, 2007.
- [38] M. Oszcipok, M. Zedda, J. Hesselmann, M. Huppmann, M. Wodrich, M. Junghardt, and C. Hebling. Portable proton exchange membrane fuel-cell systems for outdoor applications. *Journal of Power Sources*, 157(2) :666 – 673, 2006. Selected papers presented at the Ninth Grove Fuel Cell Symposium.
- [39] K. Jiao, I.E. Alaefour, G. Karimi, and X. Li. Cold start characteristics of proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(18) :11832–11845, September 2011.
- [40] K. Jiao, I.E. Alaefour, G. Karimi, and X. Li. Simultaneous measurement of current and temperature distributions in a proton exchange membrane fuel

- cell during cold start processes. *Electrochimica Acta*, 56(8) :2967–2982, March 2011.
- [41] J. Ko and H. Ju. Effects of cathode catalyst layer design parameters on cold start behavior of polymer electrolyte fuel cells (pefcs). *International Journal of Hydrogen Energy*, In Press, Corrected Proof(0), 2012.
- [42] Y. Y. Hishinuma, T. Chikahisa, F. Kagami, and T. Ogawa. The design and performance of a pefc at a temperature below freezing. *Japan Society Mechanical Engineering*, Series B 47 :235, 2004.
- [43] K. Jiao and X. Li. Cold start analysis of polymer electrolyte membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(10) :5077–5094, 2010. Novel Hydrogen Production Technologies and Applications, Novel Hydrogen Production Technologies and Applications.
- [44] J. André. Résultats des tests climatiques - influence des paramètres process, fonctionnement et démarrage. Technical report, Axane, 2011.
- [45] F. Jiang and C.-Y. Wang. Potentiostatic start-up of pemfcs from subzero temperatures. *Journal of The Electrochemical Society*, 157 :B743–B751, 2008.
- [46] F. Jiang, C.-Y. Wang, and K.S. Chen. Current ramping : A strategy for rapid start-up of pemfcs from subfreezing environment. *Journal of The Electrochemical Society*, 157 :B342–B347, 2010.
- [47] X. Wang, K. Tajiri, and R.K. Ahluwalia. Water transport during startup and shutdown of polymer electrolyte fuel cell stacks. *Journal of Power Sources*, 195(19) :6680–6687, October 2010.
- [48] K. Tajiri, C.-Y. Wang, and Y. Tabuchi. Water removal from a pefc during gas purge. *Electrochimica Acta*, 53(22) :6337–6343, September 2008.
- [49] S. Sun, H. Yu, J. Hou, Z. Shao, B. Yi, P. Ming, and Z. Hou. Catalytic hydrogen/oxygen reaction assisted the proton exchange membrane fuel cell (pemfc) startup at subzero temperature. *Journal of Power Sources*, 177(1) :137–141, February 2008.
- [50] M. Khandelwal, J.J. Ko, and M.M. Mench. Cold start analysis of a polymer electrolyte fuel cell. *ECS Transactions*, 11(1) :553–563, 2007.
- [51] M. Khandelwal, S. Lee, and M.M. Mench. One-dimensional thermal model of cold-start in a polymer electrolyte fuel cell stack. *Journal of Power Sources*, 172(2) :816–830, October 2007.
- [52] B.J. Clingerman, M.C. Kirklin, and P.C. Menon. Control method for col fuel cell system operation. Patent US2009017340 AA, GM Global Technology Operations Inc, January 2009.
- [53] Y. Fourneron, Guillermo A., and E. Pinton. Method for storing a fuel cell at negative temperature. Patent WO09133274 A3, CEA, February 2010.
- [54] R. Darling and T. Skiba. Non circulating coolant pemfc power plant with antifreeze back pressure air venting system. Patent WO07078276 A3, UTC Power Company, November 2007.

- [55] R.J. Balliet, K. Hochi, and H. Janssen. Evaporative cooling of fuel cells employing antifreeze solution. Patent WO07064338 A1, West Pharm Serv Inc., UTC Fuel Cells LLC, June 2007.
- [56] K. Akashi, H. Sakai, and N. Takahashi. Fuel cell system. Patent US2010035095A, Nissan Motor Co ltd, 2010.
- [57] G. Olivier, A. Oulefki, and S. Samuel. Device for thermal management, especially for a vehicle equipped with a fuel cell. Patent FR2834778 B1, Renault SAS, April 2004.
- [58] W. Birk. Fuel cell system and method for starting a fuel cell system. Patent US2002058171 AA, Fuel Cell Systems GMBH ; Ballard Power Systems AG, May 2002.
- [59] N.A. Popovich, C.A. Reiser, and G. Resnick. Initiation of operation of an electric vehicle or other load powered by a fuel cell at subfreezing temperature. Patent WO04004047 A1, UTC Fuel Cells LLC, January 2001.
- [60] K. Hayashi, S. Inai, A. Jinba, R. Jinba, and H. Kato. Method and system for starting up fuel cell stack at subzero temperatures, and method of designing fuel cell stack. Patent US7572529 BB, Honda Motor Co, August 2009.
- [61] R.D. Breault, D.A. Condit, A.P. Grasso, and M.L. Perry. Freeze tolerant fuel cell power plant. Patent WO03019709 A1, Int Fuel Cells LLC ; UTC Fuel Cells LLC, March 2003.
- [62] K. Hayashi, S. Inai, A. Jinba, R. Jinba, and H. Kato. Low-temperature starting method of fuel cell. Patent JP4533604 B2, Honda Motor Co ltd, September 2010.
- [63] P.J. Bach, L. Bruce, K. Hillier, U.M. Limbeck, C.R. Louie, and A. E. Nelson. Cooling subsystem for an electrochemical fuel cell system. Patent WO05078847 A1, Daimler AG ; Ballard Power Systems Co ; Alessi Donald PJR ; Ford Motor Co, August 2005.
- [64] S.W. Kim and K.C. Lee. Fuel cell system with improved starting performance in low temperature, comprising electric heater and combustible heater and controlling method. Patent KR20050024144 A, Hyundai Motor Co Ltd, March 2005.
- [65] R.J. Assarabowski, L.A. Bach, A.P. Grasso, B.C. Olsommer, and W.T. Unkert. Method and apparatus for preventing water in fuel cell power plants from freezing during storage. Patent WO03061031 A3, UTC Fuel Cells LLC, September 2009.
- [66] M. Kato and S. Kawahara. Fuel cell system and control method. Patent WO11148262 A2, Toyota, December 2011.
- [67] M. Cartwright and G. Skala. Supplemental coolant heating for fuel cells with metal plates. Patent US2008118788 AA, GM Global Tech operations Inc, May 2008.

- [68] J.A. Adams, A. Karen, and G.S. Saloka. System and method for rapid preheating of an automotive fuel cell. Patent US6916566 BB, Ford Global Technologie Inc, July 2005.
- [69] J. Bellerive, S.J. Lee, and Y.J. Yip Puy. Drying method for fuel cell stacks. Patent WO06088971 A1, Daimler AG; Ballard Power Systems Co, August 2006.
- [70] C.A. Reiser and G. Resnick. Shutdown procedure to improve startup at sub-freezing temperatures. Patent WO04004056 A1, Utc Fuel Cells, January 2001.
- [71] A. Atbi, M.V.D. Geest, H.R. Haas, N.Y Jia, and J. St Pierre. Methods and apparatus for improving the cold starting capability of a fuel cell. Patent US7132179 BB, November 2006.
- [72] R. Fuss and E. Thompson. Control system and method for starting a frozen fuel cell. Patent WO04017444 A3, General Motors Corp, August 2004.
- [73] S.J. Im, Y.M. Kim, J.J. Ko, and J.H. Lee. Purging device and method for improving coldstart ability of fuel cell. Patent US2012123620A, Hyundai, May 2012.
- [74] D.P. Mangol, A.G. Hinsenk, M. Heumos, and T. Diedrich. Fuel cell system. Patent US2010316923A, Daimler AG, 2010.
- [75] S.G. Goebel and M.K. Hortop. Freeze start operation in a fuel cell with a blocked anode cell. Patent US2010143813 AA, GM Global Tech Operations, June 2010.
- [76] A.B. Alp, D.A Arthur, S.D. Burch, B.J. Clingerman, and D. Wexel. Fuel cell startup method for fast freeze startup. Patent US2008081224 AA, GM Global Tech Operations Inc, April 2008.
- [77] M. Kato, S. Kawahara, and H.Y. Kumei. Fuel cell system and control method. Patent WO11148265 A1, Toyota, December 2011.
- [78] M. Fujitsuna, H. Izuhara, T. Kawai, Y. Skagami, and Y. Sakajo. Fuel cell system. Patent US2006280977 AA, Denso Corporation, December 2006.
- [79] N. Amit, Z. Jingxin, P. Lesley, and I.R. Makhar. Method and processes to recover voltage loss of pem fuel cell stack. Patent US2011195324 AA, August 2011.
- [80] A. Akira Morita, J. Yamamoto, K. Ueda, and T. Mukaide. Freezing detection method for fuel cell. Patent US2009213896A, Canon KK, August 2009.
- [81] H; Zhuotao, G. Weilang, and H. Liqing. Anti-freezing device for fuel cell electric vehicle engine. Patent CN1988232 A, Shangai Shenli High Tech Co, June 2007.
- [82] T. Uozomi. Cooling device for fuel cell system and control method, March 2004.
- [83] J. Sang. Fuel cell system. Patent WO09071169 A1, Daimler AG; Ford Global technologies Llc, July 2009.

- [84] H.J. Heidrich. Fuel cell system and method of operating a fuel cell system. Patent WO09062636 A1, Daimler AG ; Ford Global Technologies Llc, May 2009.
- [85] A. Atbi, G.A. Boehm, G.P. Eric, J. Fletcher, and M.V.D. Geest. Apparatus for improving the cold starting capability of an electrochemical fuel cell. Patent US2001055707A, Daimler AG, December 2001.
- [86] S. Takahashi. Fuel cell apparatus. Patent US2009169938 AA, Nissan Motor Co, July 2009.
- [87] R.D. Breault. Pemfc with high porosity water transport plates and temperatures increase before shut down in subfreezing conditions. Patent WO05018036 A1, UTC Fuel Cells, February 2005.
- [88] Thomas A. Zawodzinski, John Davey, Judith Valerio, and Shimshon Gottesfeld. The water content dependence of electro-osmotic drag in proton-conducting polymer electrolytes. *Electrochimica Acta*, 40 :297 – 302, 1995.
- [89] M. Cappadonia, J.Wilhelm Erning, Seyedeh M.Saberi Niaki, and Ulrich Stimming. Conductance of nafion 117 membranes as a function of temperature and water content. *Solid State Ionics*, 77 :65 – 69, 1995.
- [90] Jianlu Zhang, Zhong Xie, Jiujun Zhang, Yanghua Tang, Chaojie Song, Titi-chai Navessin, Zhiqing Shi, Datong Song, Haijiang Wang, David P. Wilkinson, Zhong-Sheng Liu, and Steven Holdcroft. High temperature pem fuel cells. *Journal of Power Sources*, 160 :872 – 891, 2006.
- [91] Qiang Yan, Hossein Toghiani, and Junxiao Wu. Investigation of water transport through membrane in a pem fuel cell by water balance experiments. *Journal of Power Sources*, 158 :316 – 325, 2006.
- [92] E.J. Carlson, P. Kopf, J. Sinha, S. Sriramulu, and Y. Yang. Cost analysis of pem fuel cell systems for transportation. Technical report, National Renewable Energy Laboratory, Cambridge, Massachusetts, 2005.
- [93] Corinne Dalet, Olivier Lottin, Gael Maranzana, and Mouad Diny. Criteria for characterizing the performances of fuel cell humidifiers : Theoretical approach and experimental results. *ASME Conference Proceedings*, 2008 :309–316, 2008.
- [94] P. Cave and W. Mérida. Water flux in membrane fuel cell humidifiers : Flow rate and channel location effects. *Journal of Power Sources*, 175(1) :408 – 418, 2008.
- [95] David Kadylak, Peter Cave, and Walter Mérida. Effectiveness correlations for heat and mass transfer in membrane humidifiers. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52(5-6) :1504 – 1509, 2009.
- [96] Jingchun Min and Ming Su. Performance analysis of a membrane-based enthalpy exchanger : Effects of the membrane properties on the exchanger performance. *Journal of Membrane Science*, 348 :376 – 382, 2010.
- [97] Jean Vasseur. Séchage industriel - séchage convectif par air chaud. *Techniques de l'ingénieur*, J2453, 2010.

- [98] W. Jindarat, P. Rattanadecho, S. Vongpradubchai, and Pianroj. Analysis of energy consumption in drying process of non-hygroscopic porous packed bed. *Drying Technology*, 29 :926–938, 2011.
- [99] M Yilmaz, O.N Sara, and S Karsli. Performance evaluation criteria for heat exchangers based on second law analysis. *Exergy, An International Journal*, 1 :278 – 294, 2001.
- [100] André Lallemand. Thermodynamique appliquée - deuxième principe. entropie. *Techniques de l'ingénieur*, BE 8007, 2005.
- [101] A. Bejan and P.A. Pfister. Evaluation of heat transfer augmentation techniques based on their impact on entropy generation. *Letters in heat and mass transfer*, 7(2) :97–106, 1980.
- [102] A. Bejan. Method of entropy generation minimization, or modeling and optimization based on combined heat transfer and thermodynamics. *Revue générale de thermique*, 35(418) :637–646, 1996.
- [103] J.Y. San and C.L. Jan. Second-law analysis of a wet crossflow heat exchanger. *Energy*, 25 :939 – 955, 2000.
- [104] S.Y. Wu, X.F. Yuan, Y.R. Li, and L. Xiao. Exergy transfer effectiveness on heat exchanger for finite pressure drop. *Energy*, 32 :2110 – 2120, 2007.
- [105] S.Y. Wu, L. Xiao, S.M. Chen, Y.R. Li, J.L. Xu, and C. Liu. Exergo-economic criteria for performance evaluation of enhanced heat transfer duct with constant wall temperature. *Applied Thermal Engineering*, 36 :393 – 402, 2012.
- [106] D.F. Ruan, X.F. Yuan, S.Y. Wu, and Y.R. Li. Exergy effectiveness analysis of three-fluid heat exchanger. *Journal of superconductivity and novel magnetism*, 23 :1127 – 1131, 2010.
- [107] George Tsatsaronis. Definitions and nomenclature in exergy analysis and exergoeconomics. *Energy*, 32 :249 – 253, 2007.
- [108] R. Rivero, S. De Oliveira Jr, and P. Le Goff. Température de carnot θ , diagramme θ/q , méthode du pincement. application à l'analyse exergétique des procédés industriels. *Entropie*, 26(157-158) :13–20, 1990.
- [109] C.K. Chen and Y.F. Su. Exergetic efficiency optimization for an irreversible brayton refrigeration cycle. *International Journal of Thermal Sciences*, 44 :303 – 310, 2005.
- [110] Lingen Chen, Youming Tu, and Fengrui Sun. Exergetic efficiency optimization for real regenerated air refrigerators. *Applied Thermal Engineering*, 31 :3161 – 3167, 2011.
- [111] B. Blunier. *Modélisation de moto-compresseurs en vue de la gestion de l'air dans les systèmes pile à combustible*. PhD thesis, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2007.
- [112] J.-M. Méricoux. Ventilateurs. compresseurs - notions fondamentales. dimensionnement. *Techniques de l'ingénieur*, BM 4500, 1999.

- [113] A. Lallemand. Compression et détente des gaz ou des vapeurs. *Techniques de l'ingénieur*, BE 8013, 2003.
- [114] J. Robert and J. Alzieu. Accumulateurs - accumulateurs au plomb. *Techniques de l'ingénieur*, D3352, 2004.
- [115] D. Baert and A. Vervaet. Lead-acid battery model for the derivation of peukert's law. *Electrochimica Acta*, 44(20) :3491–3504, June 1999.
- [116] D. Doerffel and S. A. Sharkh. A critical review of using the peukert equation for determining the remaining capacity of lead-acid and lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 155(2) :395–400, April 2006.
- [117] A. Hammouche, E. Karden, J. Walter, and R.W. De Doncker. On the impedance of the gassing reactions in lead-acid batteries. *Journal of Power Sources*, 96(1) :106–112, June 2001.
- [118] J. Wang, B. Cao, Q. Chen, and F. Wang. Combined state of charge estimator for electric vehicle battery pack. *Control Engineering Practice*, 15(12) :1569–1576, December 2007.
- [119] S. Barsali and M. Ceraolo. Dynamical models of lead-acid batteries : Implementation issues. *IEEE Transactions On Energy Conversion*, 17 :16–23, 2002.
- [120] S. Piller, M. Perrin, and A. Jossen. Methods for state-of-charge determination and their applications. *Journal of Power Sources*, 96(1) :113–120, June 2001.
- [121] Maurice Pillet. *Introduction aux plans d'expériences par la méthode Taguchi*. Les éditions d'organisation, 1991.
- [122] G. Sado and M.C. Sado. *Les plans d'expériences : de l'expérimentation à l'assurance qualité*. AFNOR, 2000.
- [123] D. Benoist, Y. Tourbier, and S. Germain-Tourbier. *Plans d'expériences : construction et analyse*. Lavoisier Paris, 1994.
- [124] H. Ben Ahmed, N. Bernard, G. Feld, and B. Multon. Machines synchrones - modélisation en régime permanent. *Techniques de l'ingénieur*, D 3521, 1999.
- [125] Matthew M. Mench. *Fuel Cell Engines*. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, U.S.A., 2008.
- [126] L. Dieci and C. Elia. The singular value decomposition to approximate spectra of dynamical systems. theoretical aspects. *J. Differential Equations*, 230 :502–531, 2006.
- [127] M. Lupu and D. Todor. A singular value decomposition based algorithm for multicomponent exponential fitting of nmr relaxation signals. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 29 :11–17, 1995.
- [128] M. De Francesco and E. Arato. Start-up analysis for automotive pem fuel cell systems. *Journal of Power Sources*, 108 :41–52, 2002.
- [129] C. J. Netwall, B.D. Gould, J.A. Rodgers, N.J. Nasello, and K.E. Swider-Lyons. Decreasing contact resistance in proton-exchange membrane fuel cells with metal bipolar plates. *Journal of Power Sources*, 227 :137–144, 2013.

- [130] F. Jiang, W. Fang, and C.-Y. Wang. Non-isothermal cold start of polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*, 53(2) :610–621, December 2007.
- [131] J. Larminie and A. Dicks. *Fuel Cell Systems Explained*. John Wiley & Sons, Ltd, 2002.
- [132] S.M. Ross. *Initiation aux probabilités*. Presses polytechniques romandes, 2004.

Nomenclature

AME	Assemblage Membrane Electrode	
ANOVA	ANalysis Of VAriance	
CEM	Consommation Energétique Massique	
GDL	Gaz Diffusion Layer	
HFR	High Frequency Resistance	
PCI	Pouvoir Calorifique Inférieur	[J.kg ⁻¹]
PCS	Pouvoir Calorifique Supérieur	[J.kg ⁻¹]
PEMFC	Proton Exchange membrane Fuel Cell	
<i>EdC</i>	Etat De Charge	

Symbols grecs

α	coefficient de transfert de charges	[V]
Δ	variation entre deux états	
$\dot{\xi}$	vitesse de réaction	[mol.s ⁻¹]
η	efficacité	[-]
γ	coefficient de Laplace du gaz parfait	[-]
λ	teneur en eau	[mol d'eau/mol d'acide sulfonique]
ν	coefficient stoechiométrique	[-]
ω	humidité spécifique sur base sèche	[g _v /g _{as}]
$\ominus$	facteur de Carnot	[-]
Ψ	humidité relative	[-]
Ψ	relative humidity	
σ	conductivité	[(Ω.cm) ⁻¹]
τ	taux de compression	[-]
ζ	rendement	[-]

Operateurs

$\bar{X}$	moyenne logarithmique	
$\dot{X}$	flux	$[s^{-1}]$
$\underline{X}$	quantité spécifique, par unité de masse d'air sec	$[kg^{-1}]$
Symbols romains		
$\mathcal{F}$	constante de Faraday	$[C.mol^{-1}]$
A	surface	$[m^2]$
a_X	activité de l'espèce X	$[-]$
C_X	capacité électrique pour X h de fonctionnement	$[A.h]$
C_p	capacité thermique à pression constante	$[J.K^{-1}]$
c_p	capacité thermique massique à pression constante	$[J.(K.kg)^{-1}]$
E	potentiel d'équilibre de Nernst	$[V]$
e	épaisseur	$[cm]$
E_{act}	potentiel d'activation	$[V]$
E_{conc}	potentiel de concentration	$[V]$
E_{ohm}	potentiel de résistance	$[V]$
Ex	exergie	$[J]$
ex	exergie massique	$[J.kg^{-1}]$
G	enthalpie libre	$[J]$
H	enthalpie	$[J]$
h	enthalpie massique	$[J.kg^{-1}]$
h_{conv}	coefficient d'échange convectif	$[W.m^{-2}.K^{-1}]$
i	intensité	$[A]$
j	densité de courant	$[A.cm^{-2}]$
j_0	densité de courant d'échange	$[A.cm^{-2}]$
m	masse	$[kg]$
M_X	masse molaire de l'espèce X	$[g.mol^{-1}]$
N	vitesse de rotation	$[tr.min^{-1}]$
n	quantité de matière	$[mol]$
P	puissance	$[W]$
p	pression	$[Pa]$

pc	coefficient de Peukert	$[-]$
Q	quantité de chaleur	$[J]$
Q_c	quantité de chaleur cumulée	$[J]$
R	résistance	$[\Omega]$
r	résistivité	$[\Omega.cm^2]$
r_{air}	R/M_{air}	$[J.(K.kg)^{-1}]$
r_v	R/M_{H_2O}	$[J.(K.kg)^{-1}]$
S	entropie	$[J.K^{-1}]$
s	entropie massique	$[J.(K.kg)^{-1}]$
T	température	$[K]$
t	temps	$[s]$
T_g	température de transition vitreuse	$[K]$
U	tension	$[V]$
V	volume	$[m^3]$
W	travail	$[J]$

Indices

0	initial
∞	relatif aux conditions ambiantes
ah	air humide
amb	ambient
bf	basse fréquence
$cell$	cellule
ch	chimique
$cond$	condenseur
$cont$	contact
d	détruite
e	entrée
ec	entrée condenseur
ee	entrée évaporateur evaporator inlet
$evap$	évaporateur

<i>H</i>	enthalpique
<i>hf</i>	haute fréquence
<i>irrév</i>	irréversible
<i>L</i>	latente
<i>méca</i>	mécanique
<i>memb</i>	membrane
<i>réd</i>	réduit
<i>réf</i>	référence
<i>rév</i>	réversible
<i>ref</i>	refoulement
<i>S</i>	sensible
<i>s</i>	sortie
<i>sc</i>	sortie condenseur
<i>se</i>	sortie évaporateur
<i>th</i>	thermique
<i>u</i>	utile
<i>v</i>	vapeur

Exposants

0	état standard
---	---------------