



**HAL**  
open science

# Aide à l'analyse fiabiliste d'une pile à combustible par la simulation

Nicolas Noguier

► **To cite this version:**

Nicolas Noguier. Aide à l'analyse fiabiliste d'une pile à combustible par la simulation. Autre. Université de Technologie de Belfort-Montbeliard, 2015. Français. NNT : 2015BELF0261 . tel-01384645v2

**HAL Id: tel-01384645**

**<https://theses.hal.science/tel-01384645v2>**

Submitted on 31 Mar 2017

**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



école doctorale sciences pour l'ingénieur et microtechniques

UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE BELFORT-MONTBÉLIARD

# **Aide à l'analyse fiabiliste d'une pile à combustible par la simulation**

**■ Nicolas NOGUER**



# SPIM

## Thèse de Doctorat



école doctorale sciences pour l'ingénieur et microtechniques  
UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE BELFORT-MONTBÉLIARD

par

**Nicolas NOGUER**

Ingénieur de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard

## **Aide à l'analyse fiabiliste d'une pile à combustible par la simulation**

Soutenue le 07 juillet 2015 à l'UTBM devant le jury composé de :

Mme Zohra CHERFI-BOULANGER  
M. Didier REMOND  
M. Christophe TURPIN  
M. Willy CHARON  
M. Denis CANDUSSO  
M. Raed KOUTA  
M. Gérard COQUERY

Présidente du jury  
Rapporteur  
Rapporteur  
Directeur de thèse  
Encadrant HDR  
Encadrant  
Co-Directeur de thèse, invité





## Remerciements

---

En premier lieu, je tiens à remercier l'IFSTTAR et la région Franche-Comté qui ont financé les travaux présentés dans cette thèse.

Je voudrais également remercier Monsieur Willy CHARON, mon directeur de thèse, Professeur à l'UTBM, pour m'avoir proposé le sujet de thèse, pour sa rigueur scientifique et la justesse de ses conseils.

Un grand merci à Monsieur Denis CANDUSSO, Chargé de Recherche HDR à l'IFSTTAR, pour m'avoir transmis ses connaissances des systèmes et des piles à combustible, pour son regard avisé et ses conseils sur la modélisation de la pile, pour son aide sur la rédaction de ce manuscrit. Ses qualités humaines, en particulier sa gentillesse et sa patience, sont à l'égal de ses qualités scientifiques.

Je tiens ensuite à remercier Monsieur Raed KOUTA, Maître de Conférences à l'UTBM, pour le temps qu'il m'a accordé malgré son emploi du temps chargé afin de partager ses connaissances sur l'analyse fiabiliste. J'ai beaucoup apprécié sa bonne humeur communicative et nos discussions aux sujets divers et variés.

Je suis reconnaissant envers les membres du jury :

- Madame Zohra CHERFI-BOULANGER, Professeur à l'Université de Technologie de Compiègne,
- Monsieur Didier REMOND, Professeur à l'INSA de Lyon,
- Monsieur Christophe TURPIN, Chargé de Recherche CNRS à l'INPT et au laboratoire LAPLACE de Toulouse,
- Monsieur Gérard COQUERY, Directeur de Recherche Emérite à l'IFSTTAR,

pour avoir accepté de juger ce travail de thèse et pour les échanges enrichissants qui ont eu lieu lors de la soutenance.

Je remercie également toutes les personnes de l'équipe FCellSYS impliquées sur la plateforme pile à combustible de Belfort : Philippe, Yann, Jean-Marc, Xavier, Fabien, Florent, Sophie, Pierre, Guillaume, Laurence, Sabine et Marie-Christine.

Enfin je remercie ma famille et mes proches pour leur soutien et leurs encouragements tout au long de cette thèse.



# Résumé

---

## **Aide à l'analyse fiabiliste d'une pile à combustible par la simulation.**

Le fonctionnement de la pile à combustible (PAC) de type PEM (à membrane polymère) est encore soumis à de nombreuses incertitudes, aux natures différentes, qui affectent ses performances électriques, sa fiabilité et sa durée de vie. L'objectif général de cette thèse est de proposer une méthode d'aide à l'évaluation de la fiabilité des PAC par la simulation ; la fiabilité étant vue ici comme la garantie d'accéder à un niveau de performance électrique donné dans des différentes conditions d'usage envisagées pour la PAC. La démarche proposée s'appuie sur un couplage physico-fiabiliste où la complexité des phénomènes physiques présents dans la pile est prise en compte par une modélisation de connaissance, dynamique, symbolique et acausale, développée dans l'environnement Modelica - Dymola. La modélisation retenue, monodimensionnelle, non isotherme inclut une représentation diphasique des écoulements fluidiques pour mieux retranscrire la complexité des échanges d'eau dans le cœur de la pile PEM. La modélisation permet aussi d'intégrer des incertitudes sur certains de ses paramètres physiques et semi-empiriques (classés en trois catégories : opératoires, intrinsèques et semi-empiriques) puis d'entreprendre, par des tirages de Monte-Carlo, la modélisation probabiliste des conséquences des incertitudes injectées sur la performance d'une PAC. Il est ainsi possible, par la suite, d'estimer la fiabilité d'une PAC par le calcul de la probabilité que la performance électrique reste supérieure à un seuil minimal à définir en fonction de l'application. Une analyse physico-fiabiliste détaillée a été menée en introduisant à titre d'exemple une incertitude sur la valeur de la porosité de la couche de diffusion cathodique d'une PAC de type PEM (coefficients de variation retenus : 1%, 5% et 10%). L'étude des conséquences de cette incertitude sur la tension et l'impédance d'une PAC a été menée en réalisant un plan d'expériences numériques et en mettant en œuvre différents outils d'analyse statistique : graphes des effets, analyses de la variance, graphes des coefficients de variation des distributions en entrée et sortie du modèle déterministe. Dans cet exemple d'analyse et dans les conditions d'usages considérées, le taux de fiabilité prévisionnel (probabilité pour que la cellule de pile fournisse un minimum de tension de 0.68V) a été estimé à 91% avec un coefficient de variation d'entrée à 10%.

*Mots-clés : Pile à combustible, PEMFC, Modélisation, Incertitudes, Fiabilité, Analyse statistique, Modelica, Dymola*

# Summary

---

## **PEMFC multi-physical modelling and guidelines to evaluate the consequences of parameter uncertainty on the fuel cell performance**

The Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) operation is subject to inherent uncertainty in various material, design and control parameters, which leads to performance variability and impacts the cell reliability. Some inaccuracies in the building process of the fuel cell (in the realization of the cell components and also during the assembly of the complete fuel cell stack), some fluctuations in the controls of the operating parameters (e.g. cell and gas temperatures, gas pressures, flows and relative humidity rates) affect the electrical performance of the cell (i.e. cell voltage) as well as its reliability and durability. For a given application, the selections of the different materials used in the various components of the electrochemical cell, the choices in the cell design (geometrical characteristics / sizes of the cell components) correspond to tradeoffs between maximal electrical performances, minimal fuel consumption, high lifespan and reliability targets, and minimal costs.

In this PhD thesis, a novel method is proposed to help evaluating the reliability of a PEMFC stack. The aim is to guarantee a target level of electrical performance that can be considered as sufficient to meet any application requirements. The approach is based on the close coupling between physical modeling and statistical analysis of reliability. The complexity of the physical phenomena involved in the fuel cell is taken into account through the development of a dynamical, symbolic, acausal modeling tool including physical and semi-empirical parameters as well. The proposed knowledge PEMFC model is one-dimensional, non-isothermal and it includes a two-phase fluidic flow representation (each reactant is considered as a mix of gases and liquid water) in order to better take into account the complexity of the water management in the cell. The modeling is implemented using the MODELICA language and the DYMOLA software; one of the advantages of this simulation tool is that it allows an effective connection between multi-physical modeling and statistical treatments. In this perspective, the modeling is done with the aim of having as much relevant physical parameters as possible (classified in our work as operating, intrinsic, and semi-empirical parameters). The different effects of these parameters on the PEMFC electrical behavior can be observed and the performance sensitivity can be determined by considering some statistical distributions of input parameters, which is a step towards reliability analysis.

A detailed physical and reliability analysis is conducted by introducing (as an example) an uncertainty rate in the porosity value of the cathodic Gas Diffusion Layer (coefficients of variance equal to 1%, 5% and 10%). The study of the uncertainty consequences on the cell voltage and electrical impedance is done through a design of numerical experiments and with the use of various statistical analysis tools, namely: graphs of the average effects, statistical sensitivity analyses (ANOVAs), graphs displaying the coefficients of variances linked with the statistical distributions observed in the inputs and outputs of the deterministic model. In this example of analysis and in the considered cell operating conditions, the provisional reliability rate (probability that the cell voltage is higher than 0.68V) is estimated to 91% with an input coefficient of variance equal to 10%.

*Keywords:*

*PEM fuel cell, modelling, parameter uncertainty, reliability, statistical analysis, Modelica, Dymola*

# Table des matières

---

<b>Introduction générale.....</b>	<b>7</b>
-----------------------------------	----------

## **Chapitre I : Fiabilité de la PEMFC – Problématique et variabilité expérimentale des performances**

Introduction .....	13
1 Description générale de la pile à combustible de type PEM .....	14
2 Les défauts de fonctionnement de la PAC .....	22
3 Détection et correction des défauts .....	25
4 Exemple de variabilité des performances d'une PAC expérimentée .....	33
5 Conclusion .....	52
6 Références .....	54

## **Chapitre II : Introduction d'incertitudes dans la modélisation : éléments méthodologiques et état de l'art dans le domaine des PAC**

Introduction .....	60
1 Notion d'incertitude .....	61
2 Classification des incertitudes dans le domaine des PAC .....	62
3 Mode de représentation des incertitudes .....	64
4 Outils d'analyse et de caractérisation de distributions statistiques .....	67
5 Intégration des incertitudes dans un modèle numérique .....	70
6 Analyse bibliographique des modèles de PAC introduisant des notions de fiabilité .....	71
7 Exemple d'introduction d'incertitudes dans un modèle de PAC « simple » .....	74
8 Conclusion .....	80
9 Références .....	81

## **Chapitre III : Modélisation « système », multi-physique et dynamique d'une cellule de PEMFC**

Introduction .....	84
1 Nomenclature .....	85
2 Les différents types de modèles .....	86
3 Modélisation sous MODELICA / DYMOLA .....	89
4 Particularités de la modélisation de la pile dans DYMOLA .....	91
5 Description des éléments du modèle développé .....	93
6 Montage d'une cellule et d'un stack avec DYMOLA .....	112
7 Mise en œuvre du simulateur .....	113
8 Conclusion .....	123
9 Références .....	125

## **Chapitre IV : Etude de l'influence des incertitudes sur la réponse électrique du modèle développé**

Introduction .....	128
1 Rappels sur la méthode d'intégration d'incertitudes – Application au modèle de connaissance développé .....	129
2 Exemple d'analyse statistique et fiabiliste : incertitude sur la porosité d'une GDL .....	130
3 Etude stochastique menée grâce à un plan d'expérience numérique .....	138
4 Conclusion .....	149
5 Références .....	151
<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>153</b>
<b>Annexe.....</b>	<b>157</b>

## Introduction générale

---

Dans le contexte de la transition énergétique en cours, l'hydrogène apparaît comme un nouveau vecteur d'énergie décarbonée séduisant, au fort potentiel, capable d'améliorer l'efficacité de certaines chaînes énergétiques dans les domaines des transports, de l'aménagement des villes et des territoires. L'hydrogène peut être produit en valorisant des énergies renouvelables et locales (solaire, éolien, biomasse...) et son utilisation, qui s'effectue avec un meilleur rendement au sein des piles à combustible (PAC), n'engendre pratiquement pas d'émissions de polluants, ni de gaz à effet de serre. Des obstacles scientifiques, techniques, politiques et réglementaires restent cependant encore à surmonter dans les modes de production, de stockage et de distribution de cet « hydrogène énergie » (ou « énergie hydrogène »), ainsi que dans la manière de déployer « sur le terrain » l'ensemble des technologies nécessaires (modèles économiques à trouver) [1] [2].

Dans l'optique d'une large diffusion des PAC, des verrous scientifiques et technico-économiques sont encore à lever au niveau des piles elles-mêmes [3]. Leur fiabilité et leur durée de vie ne sont pas toujours au niveau des standards actuels des applications visées (par exemple, pour l'automobile : au moins 5000 – 6000 heures de fonctionnement sans défaut majeur et avec une perte de performance minimale). Les limites observées en terme de fiabilité, de durée de vie et de disponibilité demeurent en fait en partie liées à un manque de maîtrise de certains phénomènes physiques se déroulant dans le cœur de la pile, un manque dû à des incertitudes nombreuses et aux natures différentes : sur les composants de la cellule (paramètres mécaniques, électrochimiques, thermiques...), sur l'assemblage des stacks (modes et forces de serrage, répartition des efforts, contraintes sur les joints...) [4] [5], sur les paramètres opératoires (pressions, températures, débits, humidités en conditions d'usage réel...) et sur l'évolution de ces paramètres au cours du temps (vieillessements, dégradations) [6] à [12].

L'étude de ces incertitudes a pour objectif de mettre en évidence leurs influences sur les performances des PAC [13] [14]. Une approche fiabiliste peut être utilisée à dessein pour qualifier ces incertitudes. Les constructeurs de PAC sont progressivement appelés à rechercher, très tôt dans leurs projets, une robustesse des empilements et des systèmes qu'ils proposent, c'est-à-dire une stabilité des niveaux de performances annoncés vis-à-vis des incertitudes dues à la variabilité des conditions d'utilisation, aux dispersions de fabrication ou encore, au vieillissement des composants. En plus du grand nombre de paramètres, de contraintes et de prestations à considérer, cette conception robuste suppose la simulation numérique de ces incertitudes. Il faut donc développer les modèles ainsi que les outils d'optimisation et d'aide à la décision associés qui permettront de définir une méthode globale et fiable de spécification des PAC, intégrant de façon quantifiée cette notion de robustesse. L'approche mise en œuvre reposera alors sur des modèles physiques et des estimateurs de sensibilité qui pourront ultérieurement être intégrés à des algorithmes d'optimisation.

Ce manuscrit présente une méthode d'aide à l'évaluation de la fiabilité des PAC à membranes échangeuses de protons (électrolyte composé d'une membrane polymère - PEMFC). La norme NF X 60-500 définit la fiabilité comme « l'aptitude d'une entité à accomplir une fonction requise, dans des conditions données, pendant un intervalle de temps donné ». Dans nos travaux, avoir une PAC fiable,



ce sera avoir la garantie d'un niveau de performance donné, présenter par exemple des tensions de cellules supérieures à un seuil minimum.

La démarche qui est proposée dans cette thèse s'appuie sur un couplage physico-fiabiliste où la complexité des phénomènes physiques présents dans la pile est prise en compte par une modélisation dynamique, symbolique, acausale et par des paramètres physiques et semi-empiriques. La modélisation retenue, monodimensionnelle, non isotherme inclut une représentation diphasique des écoulements fluidiques. Les qualités du logiciel DYMOLA de Dassault Systèmes environnant le langage MODELICA sont mises à profit pour considérer un maximum de paramètres opératoires ou liés au design de l'assemblage. Ces paramètres sont structurés de telle façon qu'ils permettent de simuler les conséquences de différents types d'incertitudes ou de dégradations; leurs influences sur la réponse électrique de la pile peuvent être observées. Des lois de distributions statistiques peuvent être introduites sur des paramètres du modèle déterministe ; les réponses qui en résultent (tension de pile par exemple) peuvent être observées, analysées et synthétisées sous forme de modélisation statistique.

Le manuscrit comprend 4 chapitres qui vont présenter l'ensemble de la méthodologie proposée pour l'intégration et l'analyse des incertitudes sur des paramètres d'un modèle déterministe de PAC.

Le 1er chapitre présentera le principe de fonctionnement global de la PEMFC intégrée dans un générateur complet. Il offrira une description de ses différents composants et pour chacun d'eux, il indiquera les types d'incertitudes rencontrés et ses modes de dégradations propres. Les problématiques de détection et de correction des défauts dans la pile seront évoquées ; des notions relatives à la fiabilité, à la disponibilité et à la maintenabilité seront également précisées. Un exemple de variabilité des performances d'une PAC caractérisée sur la plateforme PAC de Belfort sous différentes conditions opératoires expérimentales (définies suivant la méthode des plans d'expériences) sera présenté. Ce premier chapitre mettra en évidence le besoin de méthodes aboutissant à de meilleures connaissances et déterminations des effets des incertitudes paramétriques sur les performances d'une PEMFC.

Le chapitre 2 développera les éléments méthodologiques nécessaires à la mise en place de notre démarche d'aide à l'évaluation de la fiabilité d'une PAC. La notion d'incertitude sera précisée ; des incertitudes relatives au comportement des piles seront évoquées et catégorisées. Le mode de représentation des incertitudes, la manière de les analyser d'un point de vue statistique seront décrits ainsi que les techniques permettant leur intégration dans un modèle numérique. Le chapitre offrira aussi une analyse bibliographique de modèles de PAC introduisant des incertitudes et présentant des aspects stochastiques. Des résultats concernant l'introduction d'incertitudes sur un modèle que l'on qualifiera de « simple » seront donnés. Les limites d'une telle modélisation seront mises en évidence et, au final, ce deuxième chapitre montrera l'intérêt de développer un modèle de connaissance dynamique tel que celui proposé au chapitre 3.

Le chapitre 3 a pour objet de présenter la modélisation multi-physique de PEMFC sur laquelle s'appuie notre méthodologie visant à fournir une aide à l'évaluation de la fiabilité d'une PAC. Un bref état de l'art des différentes manières de modéliser un système sera proposé afin de positionner le modèle de PAC développé. Une présentation du logiciel choisi pour notre modélisation sera faite. Les possibilités offertes par le langage MODELICA et l'interface DYMOLA seront précisées. Viendra ensuite la description du modèle lui-même, des phénomènes considérés dans chaque composant de la pile, des équations utilisées pour les représenter sous forme mathématique. Des résultats de simulation et d'expérimentations seront comparés. Finalement, des résultats de simulation additionnels présenteront des possibilités offertes par le modèle pour restituer l'évolution temporelle de grandeurs physiques liées au fonctionnement de la PAC placée dans différentes conditions opératoires.

Dans le chapitre 4, le modèle déterministe sera mis en œuvre dans le cadre de la méthodologie d'intégration et d'analyse des incertitudes proposée et déjà appliquée en partie au modèle « simple » du Chapitre 1. Un exemple d'analyse statistique et fiabiliste sera présenté : l'incertitude introduite sur un paramètre du modèle de connaissance correspondra à une variation de la porosité des couches de diffusion cathodique. L'impact de cette incertitude sur les performances de la PAC dans différentes conditions opératoires sera étudié et analysé à travers des tirages réalisés suivant un plan d'expériences numériques. Différents outils statistiques et indicateurs caractéristiques (descripteurs de formes) seront utilisés pour étudier et synthétiser sous forme mathématique les distributions des réponses du modèle de connaissance.

Chaque chapitre aura sa conclusion qui offrira également des perspectives particulières en lien avec son contenu propre. La conclusion générale offrira quant à elle une synthèse de la méthodologie proposée et des pistes de recherche plus globales à mener autour de l'analyse fiabiliste des PAC.

## Références

- [1] Site internet de l'Association Française pour l'Hydrogène et les Piles à Combustible (AFHYPC). Dernière consultation le 17/04/2015 : <http://www.afhypac.org/fr/accueil>.
- [2] Site internet du FCH-JU - Fuel cells and Hydrogen Joint Undertaking. Dernière consultation le 17/04/2015 : <http://www.fch-ju.eu/>.
- [3] Site internet du GDR CNRS Hydrogène, systèmes et Piles à combustible" (HySPàC). Dernière consultation le 17/04/2015 : <http://www.gdr-hypac.cnrs.fr/>.
- [4] T. Akiki (2011). « *Modélisation de la dégradation de la production de puissance d'une PAC suite aux sollicitations mécaniques* ». Thèse UTBM, soutenue le 3 mars 2011. 192 pages.
- [5] W Charon, M-C Iltchev, J-F Blachot. « *Mechanical simulation of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell stack using representative elementary volumes of stamped metallic bipolar plates* ». International Journal of Hydrogen Energy, Vol 39, n°25, 22 août 2014, pp 13195 – 13205.
- [6] P. Pei, H. Chen. « *Main factors affecting the lifetime of Proton Exchange Membrane fuel cells in vehicle applications : A review* ». Applied Energy, Vol. 125, 15 juillet 2014, pp 60-75.
- [7] A.B. LaConti, M. Hanndan, R.C. McDonald, in: W. Vielstich et al, eds., 2003, « *Handbook of Fuel Cells* », John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, 3, p. 647.
- [8] S. Motupally (UTC Power). « *Degradation Mechanisms in Transportation PEM Fuel Cells* ». Présentation de 23 diapositives. International workshop on degradation issues in fuel cells. Du 19 au 21 septembre 2007. Hersonessos, Grèce.
- [9] S. Escribano, A. Morin, S. Solan, B. Sommacal, P. Capron, I. Rougeaux, G. Gébel. « *Study of MEA degradation in operating PEM fuel cells* », 3rd European PEFC Forum, Lucerne, 2005.
- [10] N. Yousfi-Steiner, Ph. Moçotéguy, D. Candusso, D. Hissel. « *A review on polymer electrolyte membrane fuel cell catalyst degradation and starvation issues: Causes, consequences and diagnostic for mitigation* ». Journal of Power Sources, Vol. 194, n°1, 20 octobre 2009, pp 130-145.
- [11] N. Yousfi-Steiner, Ph. Moçotéguy, D. Candusso, D. Hissel, A. Hernandez, A. Aslanides. « *A review on PEM voltage degradation associated with water management: Impacts, influent factors and characterization* ». Journal of Power Sources, Vol. 183, n°1, 15 août 2008, pp 260-274.
- [12] M. Bosomoiu, G. Tsotridis, T. Bednarek, « *Study of effective transport properties of fresh and aged gas diffusion layers* ». Journal of Power Sources, Vol. 285, 1 July 2015, pp 568-579.
- [13] L. Placca (2010). « *Impact des incertitudes sur le fonctionnement des piles à combustible par approche fiabiliste* ». Thèse UTBM / CEA, soutenue le 17 décembre 2010. 224 pages.
- [14] A. Mawardi, R. Pitchumani. « *Effects of parameter uncertainty on the performance variability of proton exchange membrane (PEM) fuel cells* ». Journal of Power Sources, Vol. 160, n°1, Sept. 2006, pp 232-245.

# Chapitre I

## Fiabilité de la PEMFC – Problématique et variabilité expérimentale des performances

---

Introduction.....	13
1 Description générale de la pile à combustible de type PEM.....	14
1.1 Principe de fonctionnement.....	14
1.2 Les différents circuits auxiliaires assurant le fonctionnement de la PAC.....	15
1.2.1 Le conditionnement des gaz coté cathode .....	16
1.2.2 Le conditionnement entrée - sortie anode .....	16
1.2.3 Le refroidissement.....	17
1.3 Performance et rendement électrique .....	17
1.4 Les principaux composants formant la PAC .....	18
1.4.1 Les plaques de distribution des gaz.....	18
1.4.2 Les couches de diffusion.....	19
1.4.3 Les couches catalytiques – Electrodes .....	20
1.4.4 La membrane.....	21
2 Les défauts de fonctionnement de la PAC .....	22
2.1 Les défauts transitoires .....	22
2.1.1 Le noyage.....	22
2.1.2 L’assèchement.....	23
2.1.3 Sous-alimentation en gaz réactifs .....	23
2.1.4 Migration d’azote de la cathode vers l’anode.....	24
2.2 Les défauts permanents .....	24
2.3 Autres défauts liés au système.....	24
2.4 Récapitulatif des défauts affectant l’empilement.....	24
3 Détection et correction des défauts.....	25
3.1 Méthodes de détection .....	25
3.2 Les méthodes expérimentales de diagnostic appliquées aux PAC.....	26
3.3 Les actions correctives possibles.....	27
3.4 Procédures de maintenance .....	28
3.5 Continuité de service.....	28
3.6 Quelques définitions relatives à la fiabilité, la maintenabilité, la disponibilité .....	30
3.7 Expression de la fiabilité d’une PAC .....	32

4	Exemple de variabilité des performances d'une PAC expérimentée .....	33
4.1	Description du banc d'essai et de la pile expérimentée.....	33
4.2	Description simplifiée des circuits hydrogène et air du banc d'essai .....	35
4.3	Présentation du Plan d'Expériences (PE).....	36
4.3.1	Éléments de méthodologie et de terminologie des plans d'expériences .....	37
4.3.2	Démarche méthodologique d'un PE.....	37
4.3.3	Les objectifs et les paramètres considérés dans notre étude.....	38
4.3.3.1	Les coefficients de stœchiométries (FSA et FSC).....	39
4.3.3.2	La pression (P) .....	39
4.3.3.3	La température (T).....	39
4.3.3.4	Les performances électriques .....	39
4.3.3.5	L'impédance (Z) .....	39
4.3.4	Choix des modalités des facteurs et du domaine expérimental .....	40
4.3.5	Déroulement des expériences.....	41
4.3.6	Evolution des performances durant les essais .....	42
4.4	Analyse des effets des paramètres du plan d'expériences .....	45
4.4.1	Rappel sur les calculs des effets et des interactions .....	45
4.4.2	Application au plan d'expériences mis en œuvre .....	47
5	Conclusion .....	52
6	Références.....	54

## Introduction

Comme l'introduction générale l'a indiqué, le fonctionnement de la pile à combustible (PAC) est encore soumis à de nombreuses incertitudes, aux natures différentes, qui affectent ses performances électriques, sa disponibilité et sa durée de vie. L'objectif général de cette thèse est de proposer une méthode d'aide à l'évaluation de la fiabilité des PAC par la simulation ; la fiabilité étant vue ici comme la garantie d'accéder à un niveau de performance électrique donné dans les différentes conditions d'usage envisagées pour la PAC. La démarche proposée s'appuie sur un couplage physico-fiabiliste où la complexité des phénomènes physiques présents dans la pile est prise en compte par une modélisation physique intégrant des incertitudes sur certains paramètres.

Ce premier chapitre comprend plusieurs grandes sections.

La section 1 offre une description générale du principe de fonctionnement des PAC à membrane échangeuse de protons (électrolyte composé d'une membrane polymère, PEMFC). Les différents composants de la PEMFC et l'intégration de la PAC au sein du générateur complet sont présentés. Le paragraphe offre également un descriptif des incertitudes et des dégradations affectant les différents composants de la PEMFC.

Les principaux défauts (transitoires, permanents) de fonctionnement de la PEMFC sont décrits dans la section 2.

La section 3 est consacrée aux problématiques de détection et de correction de ces défauts. Des exemples d'actions correctives et de stratégies d'atténuation des défauts et dégradations rencontrés sont présentés. La problématique de la disponibilité des PAC dans le domaine transport est soulevée et des notions relatives à la fiabilité, à la disponibilité, à la maintenabilité sont précisées.

La section 4 présente un exemple d'expérimentation mettant en évidence la variabilité des performances d'une PEMFC fonctionnant sous différentes conditions opératoires définies suivant la méthode des plans d'expériences.

Le chapitre s'achève par une conclusion qui met en évidence le besoin de méthodes d'évaluation des effets des incertitudes sur le comportement des piles à combustible.

# 1 Description générale de la pile à combustible de type PEM

## 1.1 Principe de fonctionnement

Un générateur à PAC embarqué est un convertisseur d'énergie qui transforme l'énergie liée à la réaction chimique entre un combustible et un comburant (généralement de l'hydrogène et de l'air) en énergie électrique et en chaleur. La relation globale régissant le fonctionnement de la pile PEM est la suivante :



Le fonctionnement d'une PEMFC s'effectue suivant le principe inverse à celui de l'électrolyse de l'eau [1]. Dans le cas de l'électrolyse, l'eau est dissociée en ses constituants élémentaires, l'hydrogène et l'oxygène. La pile, elle, effectue l'opération inverse et réunit ces deux molécules par un procédé électrochimique qui va produire de l'électricité, de l'eau et de la chaleur.

Une cellule de PAC de type PEM est constituée de deux électrodes (anode et cathode) formées d'une zone réactionnelle et d'une couche de diffusion, séparées par un électrolyte, entourées d'éléments distribuant les réactifs. La cellule peut aussi intégrer un circuit caloporteur (eau ou air). Elle comporte également des joints qui assurent l'étanchéité entre compartiments anode / cathode / caloporteur et vis-à-vis de l'extérieur (Figure 1).

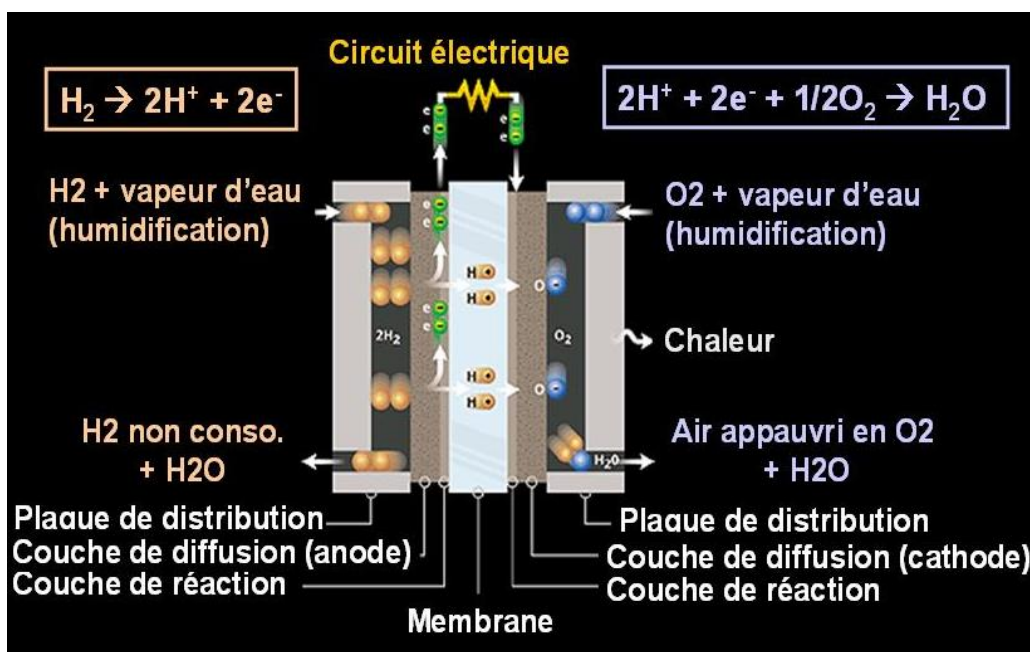


Figure 1 : Principe de fonctionnement de la PEMFC [1].

Une PAC peut ainsi être considérée comme un type particulier de batterie avec des réactifs et des produits qui ne sont pas stockés dans l'élément électrochimique mais apportés et évacués en continu. La différence de potentiel disponible aux bornes d'une cellule de PAC étant faible (de l'ordre du Volt), pour atteindre des tensions utiles, des cellules sont placées en série électriquement et en parallèle vis-à-vis des fluides. L'empilement ainsi réalisé est couramment désigné par le terme anglais « stack ».

Comme présentée précédemment, une pile est composée de cellules, elles-mêmes composées de différents éléments. Une cellule de PEMFC est formée d'un électrolyte polymère, la membrane, qui sépare deux électrodes. Les électrodes sont le foyer de la réaction chimique. Du côté du pôle négatif de la pile, à l'anode, l'hydrogène se décompose en ions  $H^+$  (protons) et en électrons  $e^-$  ; il s'agit d'une réaction d'oxydation. Les ions et les électrons ainsi créés vont emprunter deux chemins différents jusqu'à l'électrode positive : la cathode. La membrane joue en effet un rôle de barrière pour les électrons qui ne doivent pas passer à travers et sont forcés de circuler dans un circuit électrique extérieur. Ce déplacement d'électrons libres engendre le courant électrique créé par la PAC. Les ions traversent la membrane pour rejoindre directement la cathode où seront formées les molécules d'eau avec l'oxygène. L'ensemble électrodes + membrane est parfois appelé le cœur de pile ou AME (Assemblage Membrane Electrodes). Les électrodes sont alimentées en gaz par l'intermédiaire des couches de diffusion et des plaques de distributions des réactifs, généralement dotées de canaux (Figure 2). Les gaz sont conditionnés en termes de pression, de température et d'hydrométrie afin d'assurer un bon fonctionnement de la pile.

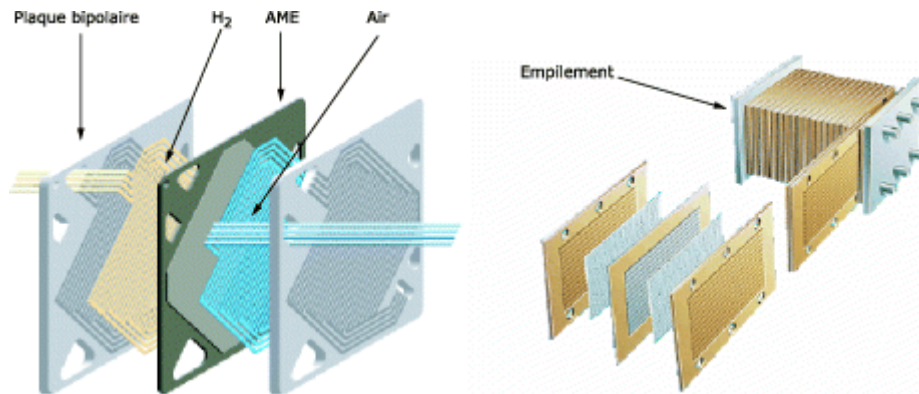


Figure 2 : Schéma d'une cellule de PEMFC et d'un « stack » ou empilement de cellules [2].

## 1.2 Les différents circuits auxiliaires assurant le fonctionnement de la PAC

Les auxiliaires présents au sein du système complet (groupe électrogène) assurent notamment l'approvisionnement de la PAC en réactifs et le conditionnement de ces gaz (Figure 3). Ils permettent également l'évacuation des produits de la réaction chimique, des gaz non consommés et de la chaleur générée. Les convertisseurs électroniques (DC/DC) assurent par ailleurs la mise en forme de l'énergie électrique produite et son renvoi vers le réseau électrique de l'application.



Il est ainsi possible de décomposer le système PAC en plusieurs sous-systèmes assurant ces fonctions de base au sein d'un véhicule. La Figure 3 donne un aperçu schématisé d'un groupe électrogène à PAC faisant apparaître les circuits électriques, fluidiques associés à ces sous-systèmes fonctionnels (détaillés ci-dessous).

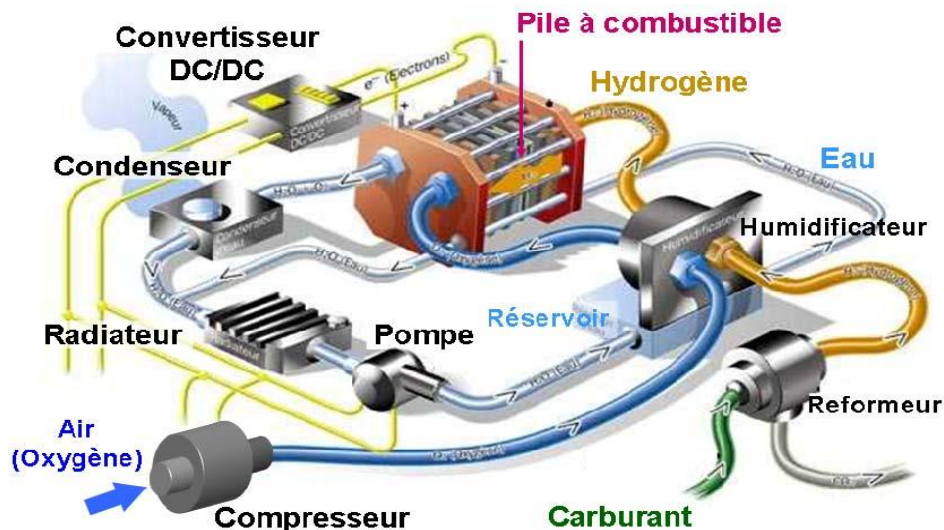


Figure 3 : Système PAC composé d'une pile et de ses principaux auxiliaires (schéma issu d'un document PSA et modifié) [3].

### 1.2.1 Le conditionnement des gaz coté cathode

La PAC peut être alimentée soit en oxygène pur stocké sous pression dans un réservoir (cas des applications anaérobies par exemple), soit en air puisé dans l'ambiant. Pour une alimentation en air, il est nécessaire d'utiliser un compresseur (ou une soufflante pour les PAC de faibles puissances, de quelques dizaines de Watts jusqu'à 1 kW environ) afin d'amener la pression de l'air ambiant à la pression utile au fonctionnement de la PAC (quelques centaines de mbar à environ 2 bar relatifs). Cet air peut être humidifié (humidificateur à membrane ou roue enthalpique par exemple) avant d'être envoyé dans la pile.

### 1.2.2 Le conditionnement entrée - sortie anode

Le combustible utilisé au sein de la PAC de technologie PEM est en règle générale l'hydrogène. Il peut être stocké dans un réservoir ou bien produit à partir d'un hydrocarbure (méthanol, gaz naturel par exemple) au moyen d'un reformeur. Le circuit d'hydrogène peut être utilisé en mode fermée (avec purges) ou en mode recirculation. L'hydrogène passe parfois également par un circuit d'humidification avec d'être envoyé dans la pile.

### 1.2.3 Le refroidissement

La réaction chimique du cœur de la pile est exothermique. Les PAC ayant une faible puissance (jusqu'à 1 kW environ) ne nécessitent pas de système de refroidissement complexe ; un refroidissement par air est suffisant pour évacuer les calories produites. En revanche, dans le cas des systèmes de plus forte puissance, il devient indispensable d'avoir un système de refroidissement composé d'un circuit caloporteur liquide (eau déionisée glycolée par exemple) permettant d'évacuer la chaleur produite par l'empilement.

Le fluide caloporteur circule dans son propre circuit au sein des plaques bipolaires ou dans des plaques spécifiques intercalées dans l'empilement.

### 1.3 Performance et rendement électrique

Les sous-systèmes présentés précédemment et leurs auxiliaires permettent le bon fonctionnement du stack. Les performances de la PAC restent néanmoins fortement dépendantes des variations liées à différents paramètres dont certains sont bien maîtrisables et d'autres plus difficilement contrôlables. Les paramètres contrôlables, ou paramètres opératoires, ont un effet direct sur les performances électriques de la pile. Parmi eux : le courant ou la tension de pile, la température de l'empilement, les températures, les pressions, les hygrométries des gaz. Un bon contrôle de ces grandeurs physiques est indispensable à l'obtention de bonnes performances au niveau du stack. Les facteurs moins contrôlables peuvent par exemple être liés aux matériaux mis en œuvre dans l'empilement et/ou au vieillissement de la pile : les porosités des couches de diffusion (GDL), les conductivités des différentes couches de la pile, la perméabilité aux gaz de la membrane, la capacité hydrophobique des GDL, etc.

La Figure 4 indique que les changements réalisés sur la densité de courant et les conditions opératoires peuvent avoir un effet positif ou négatif sur les performances de la PAC (sur l'évolution de la tension de la cellule). Cette influence des modifications des paramètres est difficile à quantifier a priori (des phases de caractérisation expérimentale s'avèrent souvent nécessaires) et elle varie par ailleurs en fonction du vieillissement de la pile.

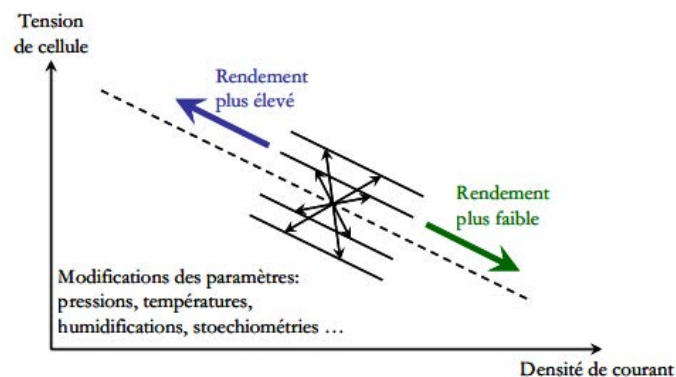


Figure 4 : Flexibilité des points de fonctionnement électriques vis-à-vis des paramètres opératoires de la pile [4].

## **1.4 Les principaux composants formant la PAC**

### **1.4.1 Les plaques de distribution des gaz**

Les plaques de distribution des réactifs assurent la distribution des gaz dans l'empilement. Ce sont en général des canaux dessinés sur chacune des faces qui servent à guider les réactifs sur toute la surface active de la pile (Figure 2). Ces canaux peuvent être réalisés par usinage de plaques en graphite, par emboutissage pour les plaques métalliques ou encore par moulage dans le cas des plaques en matériaux composites. L'acheminement des gaz n'est pas la seule fonction de ces plaques souvent appelées plaques bipolaires. Celles-ci servent en effet également à assurer la tenue mécanique de la pile, la séparation entre les deux circuits de réactifs à l'anode et à la cathode, la séparation de chaque circuit avec l'environnement extérieur. Ces plaques assurent aussi la conduction électrique. Elles ont également pour rôle d'évacuer le surplus de gaz et l'eau produite par la réaction chimique. Certaines technologies de plaque bipolaire intègrent également le refroidissement de la PAC par le biais de canaux dans lesquels circule un liquide de refroidissement ou liquide caloporteur.

Les principales dégradations que les plaques bipolaires peuvent subir sont tout d'abord d'ordre mécanique. En effet, de par leurs rôles, ces plaques sont soumises à des couples de serrage mécanique pour prévenir les fuites de gaz. Les inhomogénéités dans le serrage peuvent provoquer des déformations ou des fêlures ; ces défauts se trouvent accentués dans des conditions environnementales sévères, par exemple lors de vibrations.

A des températures ambiantes négatives, des fuites peuvent apparaître à cause de l'élasticité des matériaux et de leur contraction. De plus, l'eau présente dans la pile peut geler et obstruer des canaux causant alors des surpressions dans la pile [5].

Dans certaines conditions opératoires (des transitoires tels que des démarrages à basse température mal contrôlés), l'eau liquide peut s'accumuler du côté cathodique et empêcher l'oxygène d'atteindre les électrodes. Un ajustement des conditions opératoires peut normalement résorber le problème. On peut ainsi procéder à une augmentation de la température du stack et/ou des réactifs, une diminution de la teneur en eau des gaz en entrée de pile, une élévation des débits de réactifs pour « chasser » l'eau excédentaire.

Le milieu acide et humide du cœur de pile est corrosif en particulier pour les plaques bipolaires métalliques. La corrosion des plaques induit une augmentation de résistance électrique et donc une diminution des performances électriques [6]. Ce phénomène de corrosion peut également contaminer les sites catalytiques et diminuer la vitesse de la réaction, ce qui a aussi pour incidence directe une baisse des performances de la pile. En cas d'accumulation de dépôt, sur le long terme, les canaux peuvent être obstrués et/ou déformés et les caractéristiques mécaniques de la plaque peuvent s'en trouver affaiblies.

### 1.4.2 Les couches de diffusion

Les couches de diffusion (GDL) ont pour rôle principal d'assurer l'approvisionnement des couches catalytiques en gaz réactifs. L'alimentation en gaz doit être la plus uniforme possible sur la surface dite active, la surface de l'électrode, afin d'éviter les points chauds (« hot spots ») aux zones les plus appauvries en réactifs (ces points chauds apparaissent du fait du caractère exothermique de la réaction). Les GDL assurent également la liaison électrique entre l'électrode et la plaque bipolaire. Les GDL sont généralement constituées d'une couche supportrice constituée de fibre de carbone macroporeuse, du feutre ou du papier tissu (Figure 5 et Figure 6), recouverte de polytétrafluoréthylène (PTFE) et d'une couche de poudre de carbone microporeuse. Les matériaux tels que le PTFE sont utilisés dans les GDL pour leurs propriétés hydrofuges qui confèrent à la couche une bonne évacuation de l'eau liquide. L'accumulation d'eau augmente en effet la résistance de diffusion des gaz, diminue la diffusion du réactif de la plaque bipolaire à l'électrode et va jusqu'à interrompre la réaction chimique par manque de réactif dans la couche active : ce phénomène correspond au noyage (« flooding »). Les composants de la zone diffusionnelle doivent en plus posséder une bonne inertie chimique car le milieu du cœur de pile est très corrosif.

Les principales dégradations des GDL sont dues à l'environnement in-situ et à la présence d'ions radicaux OH [7] qui corrodent et dissolvent le carbone [8] ainsi que le PTFE [9]. Cette dégradation influence la conductivité électrique [10], [11], l'hydrophobicité [12], [13], [14] et la tenue mécanique [15]. La conséquence principale est une accumulation d'eau liquide dans la GDL qui peut provoquer des phénomènes de noyage.

La diminution de la capacité des GDL à évacuer l'eau est un paramètre important à prendre en considération dans l'étude de la fiabilité des PAC. Une diminution de l'hydrophobicité a été constatée après 11 000 heures de fonctionnement par J. St-Pierre et al. dans [16]. Cette diminution a également été observée suite à des démarrages à froid par M. Oszcipok et al. dans [17]. Si l'hydrophobicité diminue trop fortement, un noyage de la pile peut se produire plus facilement. La réversibilité du noyage dépend principalement de la quantité d'eau présente dans la couche de diffusion E. Cho et al. [18]. R. Borup et al. [19] mettent en évidence l'impact de la température du stack sur le caractère hydrophobe des GDL.

D'un point de vue mécanique, une compression des couches de diffusion trop importante a pour effet de rompre les fibres de carbone, d'augmenter ainsi la résistivité de la couche [20] et restreindre la diffusion [21].

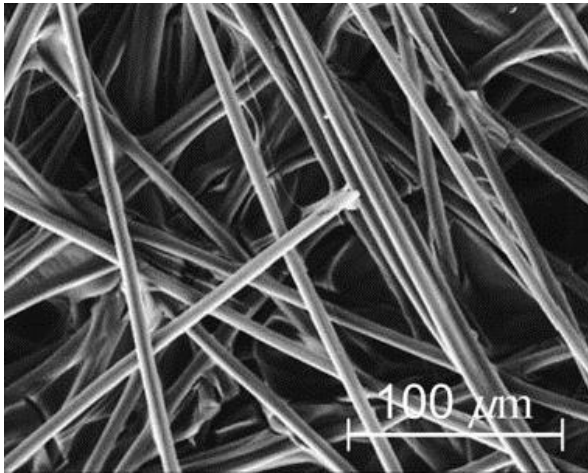


Figure 5 : Image de GDL en papier carbone agrandie [22].

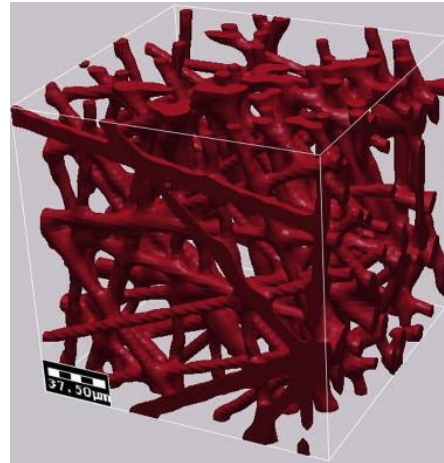


Figure 6 : Domaine de GDL en papier carbone calculé en trois dimensions pour une porosité de 90% et obtenu en utilisant une méthode stochastique [23].

### 1.4.3 Les couches catalytiques – Electrodes

Les couches catalytiques ou couches actives sont le foyer des réactions électrochimiques : l'oxydation de l'hydrogène à l'anode et la réduction de l'oxygène à la cathode. Ces couches sont généralement constituées d'une couche support carboné granuleux pour la conductivité électronique, de PTFE comme les GDL pour évacuer l'eau liquide, d'ionomère pour conduire les protons et enfin d'un ou plusieurs métaux catalyseurs pour réaliser la réaction chimique. Les catalyseurs sont généralement constitués de métaux nobles tels que le platine ou le ruthénium. Ces métaux sont utilisés pour leur résistance à l'oxydation. Leur principal défaut réside dans leur prix très élevé, environ 33,7€ le gramme de platine au 23/03/2015 [24]. Les couches actives doivent avoir une résistivité faible pour limiter les pertes par effet Joule, être poreuses pour faciliter le passage des réactifs, pouvoir résister à un milieu corrosif, être hydrophobes afin d'éviter les phénomènes de noyage. Elles doivent avoir une durée de vie proche des dix mille heures de fonctionnement.

Les couches catalytiques correspondant à la zone réactionnelle ; elles sont de ce fait sujettes à de nombreuses dégradations. Les plus importantes sont dues à la corrosion du platine et du carbone ainsi qu'à la contamination des électrodes. La forte humidité relative et la présence d'eau liquide participent à la corrosion du côté cathodique [25]. Cette dégradation du platine entraîne un changement dans la structure de l'agglomérat sur le support de carbone et ce changement se traduit par une réduction de la surface active de l'électrode [26]. Les cycles en tension répétés aux bornes de la pile, des températures du stack trop élevées et une humidité relative mal gérée sont les facteurs les plus impactants sur la dégradation des couches actives. Lors des démarrages et arrêts de la PAC, les gaz sont répartis non-uniformément sur la surface des électrodes et cela provoque une corrosion de la couche carbonée [6]. Cet appauvrissement en réactifs (« starvation ») peut aussi être dû à des bouchons d'eau, présents sous forme liquide ou solide (démarrage à froid). L'épuisement des réactifs peut conduire à une inversion du potentiel de l'électrode [27].

Une autre cause importante de dégradation des électrodes est liée au phénomène de contamination ou d'empoisonnement (« poisoning »). Celui-ci est dû notamment à la présence de monoxyde de

carbone (CO) dans le réactif [28]. Quand le CO est présent dans l'hydrogène produit par reformage [29], l'empoisonnement a lieu du côté anodique. Des quantités faibles de CO, de l'ordre de 10-50 ppm, suffisent pour entraîner une chute de tension rapide (en quelques minutes) [30]. Les molécules de CO sont absorbées par les sites catalytiques et elles empêchent l'accès des gaz réactifs [29]. L'empoisonnement correspond toutefois à un processus réversible (environ 30-60 minutes pour 10-50 ppm de CO). L'injection d'un mélange d'air (« air-bleeding ») en faible quantité (quelques ppm) permet de recouvrer plus rapidement les performances initiales ; le CO est « brûlé » en présence d'hydrogène et transformé en dioxyde de carbone [30]. Le CO peut également être présent dans l'air ambiant du fait de la pollution provoquée par exemple par des véhicules thermiques.

#### **1.4.4 La membrane**

La membrane joue le rôle d'électrolyte et se présente sous forme solide, une couche d'une dizaine de micromètres de polymère perfluorosulfoné de type Nafion. Deux mécanismes principaux gouvernent le transport d'eau à travers la membrane : la diffusion et l'électro-osmose. La diffusion est due au gradient d'eau existant naturellement dans le cœur de pile en fonctionnement, entre anode et cathode. La diffusion est donc liée à l'absorption ou à la sorption d'eau aux électrodes. L'électro-osmose est la conséquence du passage des protons  $H^+$  de l'anode vers la cathode qui entraînent de l'eau « dans leur sillage ».

La membrane est soumise à des dégradations d'origines mécanique, chimique et thermique. Les performances de la pile dépendent directement de la conductivité de la membrane et cette conductivité dépend du niveau d'hydratation de l'électrolyte. Les conditions opératoires ont donc une très grande influence sur les performances de la pile car des gaz trop secs ou une température de fonctionnement trop importante vont assécher la membrane. En cas d'assèchement trop important, des dégradations vont apparaître au niveau de la membrane.

A court terme, les dégradations d'origine mécanique sont les défauts les plus rencontrés [6] ; elles apparaissent sous forme de déchirures ou de perforations de la membrane. Ces défauts sont principalement dus aux phénomènes de gonflement et de rétrécissement de la membrane suivant le changement de teneur en eau [31]. Les variations d'hygrométrie sont principalement causées par les variations des paramètres opératoires : la température, les débits, l'humidité relative des gaz d'entrée. Le changement de volume de la membrane peut générer une contrainte mécanique dans son épaisseur. La rétractation de la membrane la fragilise alors que son gonflement risque de la déchirer ou de la perforer car les couches catalytiques peuvent pénétrer plus profondément dans la membrane lors de ce phénomène [32]. Ce risque est augmenté si les différents éléments de la pile ne sont pas proprement alignés. La différence de pression entre l'anode et la cathode est un facteur qui augmente le risque de déchirure de la membrane, la différence de pression généralement tolérée par les membranes actuelles est d'environ 300-500 mbar relatif [33]. Une autre cause de dégradation est liée à la perméation des réactifs (« crossover »). Les membranes ne sont pas parfaitement imperméables aux gaz et comme la réaction entre l'oxygène et l'hydrogène est exothermique, des points chauds apparaissent sur la surface de la membrane et conduisent à sa détérioration [7]. Des dégradations chimiques affectent également la membrane. Cette dégradation est principalement due aux attaques de radicaux peroxyde et hydroperoxyde [31].

## **2 Les défauts de fonctionnement de la PAC**

De nombreux défauts aux origines diverses (mécaniques, chimiques, électriques) peuvent impacter le fonctionnement de la pile. Pour améliorer la fiabilité du système PAC, la connaissance des différents défauts et modes de défaillance peut permettre la mise en place de stratégies permettant d'éviter et de corriger certains défauts (« mitigation strategy »). Les défauts peuvent être classés par exemple en deux catégories principales : les défauts transitoires et les défauts permanents.

### **2.1 Les défauts transitoires**

Les défauts transitoires sont généralement réversibles car principalement liés à l'état de fonctionnement de la pile. Il est important de les détecter rapidement afin de pouvoir appliquer une action corrective et permettre le rétablissement des performances optimales de la PAC.

#### **2.1.1 Le noyage**

Les températures nominales de fonctionnement des PEMFC étudiées dans cette thèse sont d'environ 70-80°C. A ces températures, l'eau peut être présente sous différentes formes (gazeuse et liquide) ; on est donc en présence de flux de réactifs diphasiques. L'eau liquide apparaît dans la pile lorsque la pression partielle de vapeur d'eau atteint une valeur de saturation appelée pression de vapeur saturante, ce qui correspond également à une humidité relative du réactif de 100%.

L'évacuation de l'eau devient plus difficile au fur et à mesure d'une plus grande présence d'eau liquide dans les différentes couches de la pile. Le passage des gaz des canaux vers les couches catalytiques devient lui aussi plus problématique. Ce phénomène d'engorgement en eau peut aller jusqu'au blocage complet du passage des gaz. Le passage d'une pile « saine » à une pile « noyée » peut se faire en quelques minutes ou en quelques dizaines de minutes [34]. Un noyage peut se produire sous différentes conditions : soit à forte densité de courant [35], soit à plus faible densité de courant mais à température plus basse et/ou à faible débit de gaz [36], voire même sur des transitoires lors de fortes sollicitations dynamiques de la pile. En régime statique, la température est le facteur prépondérant sur l'apparition du noyage. Ce type de défaut apparaissait pratiquement comme un cas d'école il y a une dizaine d'années. Aujourd'hui, avec les piles de conception plus récente (avec des dessins optimisés pour les canaux des plaques bipolaires, avec une optimisation des GDL), il devient beaucoup plus rare de rencontrer des noyages, plus difficile même d'en provoquer volontairement sauf à s'écarter très largement des conditions opératoires nominales (cas par exemple des piles CEA issues de la technologie GENEPAC).

### 2.1.2 L'assèchement

Le phénomène d'assèchement touche le cœur de la PEMFC et principalement la membrane. La teneur en eau de l'électrolyte peut être estimée en mesurant la résistance électrique du stack à haute fréquence (typiquement entre 1 et 10 kHz pour une PEMFC basse température). Plus la résistance est faible, plus la membrane contient d'eau et inversement : plus la résistance est élevée, plus les pertes électriques (ohmiques) dans la membrane sont importantes et les performances de la pile dégradées.

Un assèchement de membrane n'est pas instantané. Différents essais ont été réalisés à ce sujet. La chute de tension de 0.65V à 0.55V s'effectue en 15 minutes environ dans [37] ; le retour à des taux d'humidité plus élevés est en revanche bien plus rapide avec environ 4 minutes nécessaires.

Comme pour le noyage, l'assèchement n'affecte pas nécessairement toutes les cellules de la pile. Certaines études ont montré que les cellules au centre du stack étaient plus sujettes à ce phénomène, du fait de la non-uniformité de la température au sein de l'empilement, cette dernière étant plus élevée au centre ([38], [39], [40]). Ce défaut peut être corrigé par des ajustements sur les paramètres opératoires. Par exemple, en réduisant la stœchiométrie cathodique afin de diminuer l'évacuation de l'eau, ou en augmentant la densité de courant afin de produire plus d'eau, ou bien encore en diminuant la température de la pile ce qui favorisera la saturation en vapeur d'eau et donc la production d'eau sous forme liquide ([38], [41]).

### 2.1.3 Sous-alimentation en gaz réactifs

La sous-alimentation en réactifs (« starvation ») a un effet direct sur la tension de la PAC : la réaction électrochimique ne se produit pas correctement à cause du manque de réactif aux électrodes. Le défaut peut avoir plusieurs origines :

- Un changement brutal sur la charge électrique. Les temps de réponse électrique étant bien plus faibles que les temps de réponses fluidiques (et mécaniques des auxiliaires tels que les vannes, les organes de compression), il est nécessaire d'appliquer des changements de consigne électrique adaptés aux dynamiques fluidiques.
- Une diffusion non-uniforme des gaz réactifs à travers les couches de la pile. Cette non-uniformité du flux de gaz peut être due à une variation de température provoquant une accumulation d'eau liquide dans les canaux.

Lors d'une sous-alimentation en gaz, la tension de la pile diminue donc [42]. Si tout le gaz réactif anodique est consommé, le potentiel de l'anode augmente au point de pouvoir oxyder l'eau ; les dérivés réactifs produits peuvent corroder les catalyseurs. Si toute l'eau est également consommée, les charbons poreux de la couche catalytique se trouvent oxydés en quelques heures ; ce phénomène peut se produire dès que le potentiel de la cellule passe sous 0.2V ([43], [44], [45]). La tension de la cellule peut devenir négative ; ce phénomène provoque généralement des dégradations irréversibles des catalyseurs ([46], [47], [48]).



### **2.1.4 Migration d'azote de la cathode vers l'anode**

La membrane n'est pas parfaitement imperméable au passage des gaz. De l'azote peut migrer à travers la membrane et venir s'accumuler dans le compartiment anodique (cas d'un circuit à anode bouchée ou configuration d'un système de recirculation des gaz non consommés), gênant ainsi le déroulement normal de la réaction. Une purge anodique est alors nécessaire pour évacuer ce gaz inerte [49].

## **2.2 Les défauts permanents**

Les défauts permanents sont irréversibles et liés au cœur de pile. Ils donnent lieu à une détérioration des matériaux qui se traduit par un changement des propriétés physiques de la pile. La majorité des défauts pouvant affecter le cœur de pile a été décrite dans la présentation des différents composants de l'empilement.

## **2.3 Autres défauts liés au système**

Les autres défauts affectant les performances de la pile ne proviennent pas de la pile elle-même mais des organes auxiliaires. Dans certaines études ou expérimentations, ils apparaissent comme des causes majeures d'arrêts imprévus du système PAC [50].

Une défaillance du compresseur d'air qui alimente la pile peut par exemple entraîner une sous-alimentation en réactif, voire un noyage avec une évacuation insuffisante d'eau qui finit par s'accumuler [51].

Un défaut du système de refroidissement entraînera une augmentation de la température dans la pile pouvant provoquer des dégradations irréversibles sur la membrane asséchée [52].

Des défauts de nature électrique peuvent être enregistrés sur les convertisseurs électroniques interfaçant la PAC avec le reste du réseau électrique (composants semi-conducteurs en défaut donnant lieu par exemple à des court-circuits non-maitrisés sur la PAC et pouvant abîmer les cœurs de pile).

## **2.4 Récapitulatif des défauts affectant l'empilement**

Le Tableau 1 récapitule les dégradations principales qui peuvent intervenir au sein des différents composants d'une PAC de type PEM. Les causes, les conséquences et les niveaux de gravité y sont indiqués.

Tableau 1 : Principales dégradations intervenant dans une PAC de type PEM [53].

Composants	Dégradations	Causes	Conséquences	Gravité
Plaque bipolaire	Déformations / fêlures	Couple de serrage	- Fuites des réactifs	Irréversible
	Obstruction des canaux	- Gel (eau) - Accumulation d'eau	- Mauvais accès des réactifs - Surpression locale (sur la membrane)	Réversible (généralement)
		Corrosion	Fragilisation	Irréversible
Joint d'étanchéité	Perte d'étanchéité	- Exposition à l'H2 - Milieu corrosif	- Dissolution du joint - ↓ Conductivité membrane - Mélange H2 / O2	Irréversible
Couche de diffusion	Corrosion du carbone	- Radicaux libres - Potentiel électrodes	- ↑ Résistance électrique - ↓ Rigidité mécanique	Irréversible
	Dissolution du PTFE	- Faible humidité	- Accumulation d'eau	
	Ruptures des fibres de carbone	Couple de serrage	- ↑ Résistance électrique	Irréversible
Couche active	Corrosion du carbone	- Potentiel d'électrode - Cyclages en tension	- ↓ Surface active - ↑ Résistance électrique	
	Dissolution / agglomération du Pt	- Appauvrissement en réactifs		
	Empoisonnement	Réactifs contenant des impuretés, des polluants	- ↓ Surface active	Dépend des espèces
Membrane	Assèchement	Mauvaise gestion hydrique	- ↑ Résistance électrique - Fragilisation de la membrane	Réversible
	Empoisonnement	Réactifs contenant des impuretés, des polluants	- ↓ Conductivité de la membrane	Irréversible
	Perforations	- Formation de H2O2 - Mélange H2 / O2 - Imprégnation du catalyseur	Rupture de la membrane	

### 3 Détection et correction des défauts

Comme cela a été évoqué dans les paragraphes précédents, les performances de la pile sont très fortement dépendantes de la bonne gestion de nombreux paramètres. Il est donc nécessaire de mettre en place des méthodes de surveillance et de diagnostic adaptées afin de pouvoir assurer un fonctionnement optimal de la pile.

#### 3.1 Méthodes de détection

Pour assurer un bon fonctionnement d'un système, il est impératif de pouvoir connaître son état à tout moment. Il est important de pouvoir détecter l'apparition d'un défaut le plus rapidement possible afin de mettre en place les corrections adéquates. Ces corrections sont appliquées par le biais d'un algorithme de commande. Un ensemble d'indicateurs doit être choisi pour donner les

informations nécessaires à l'algorithme qui détectera la présence d'un défaut ou une dérive des performances. Le principe de base du diagnostic est de détecter et localiser un défaut pour définir le type de défaillance. Le diagnostic se fait en trois étapes : la première est l'acquisition des informations sur le système, la seconde est le traitement de l'information et la dernière est la mise en évidence ou non d'un défaut (en précisant si possible sa localisation) [53] [54] [3].

### **3.2 Les méthodes expérimentales de diagnostic appliquées aux PAC**

La PAC est un système complexe car multi-physique et multi-échelles, cela rend difficile à mettre en œuvre la mesure des paramètres de fonctionnement, en vue de détecter les conditions opératoires dégradantes et les défauts pouvant se produire. Il n'est évidemment pas possible d'établir des mesures pour l'ensemble des phénomènes physiques ayant lieu au sein du générateur avec un seul capteur. Il existe de fait plusieurs approches possibles pour instrumenter un tel système :

- une instrumentation massive (ex : hygromètres, débitmètres massiques, analyseurs de gaz) et/ou des PAC aux design bien spécifiques à certaines études phénoménologiques (piles transparentes pour la visualisation des écoulements par exemple), plutôt destinée à la caractérisation en laboratoire mais chère et guère possible à mettre en œuvre sur un système à PAC réel, destiné à une application,
- une instrumentation plus réduite (reposant par exemple sur des mesures électriques relativement simples au niveau de la pile : capteurs de courant et de tensions) mais avec une mise en œuvre de méthodes issues de l'automatique (utilisation d'observateurs et d'estimateurs) applicables à des générateurs embarqués, nomades ou stationnaires,
- une instrumentation ciblant un ou quelques défauts seulement (thermocouples, capteur de pression par exemple, éventuellement mesure d'impédance de la PAC pour une fréquence donnée, 1 kHz par exemple) pouvant également autoriser des utilisations dans des groupes électrogènes à PAC.

Les méthodes expérimentales de diagnostic peuvent être classées suivant les domaines de la physique dont elles sont issues (électrochimie, électricité, mécanique, thermique...) (Figure 7). Les méthodes in-situ permettent de caractériser un ou plusieurs éléments testés dans les conditions de fonctionnement réelles alors que les méthodes ex-situ caractérisent un composant dans une sortie de la PAC (cas par exemple des analyses post-mortem).

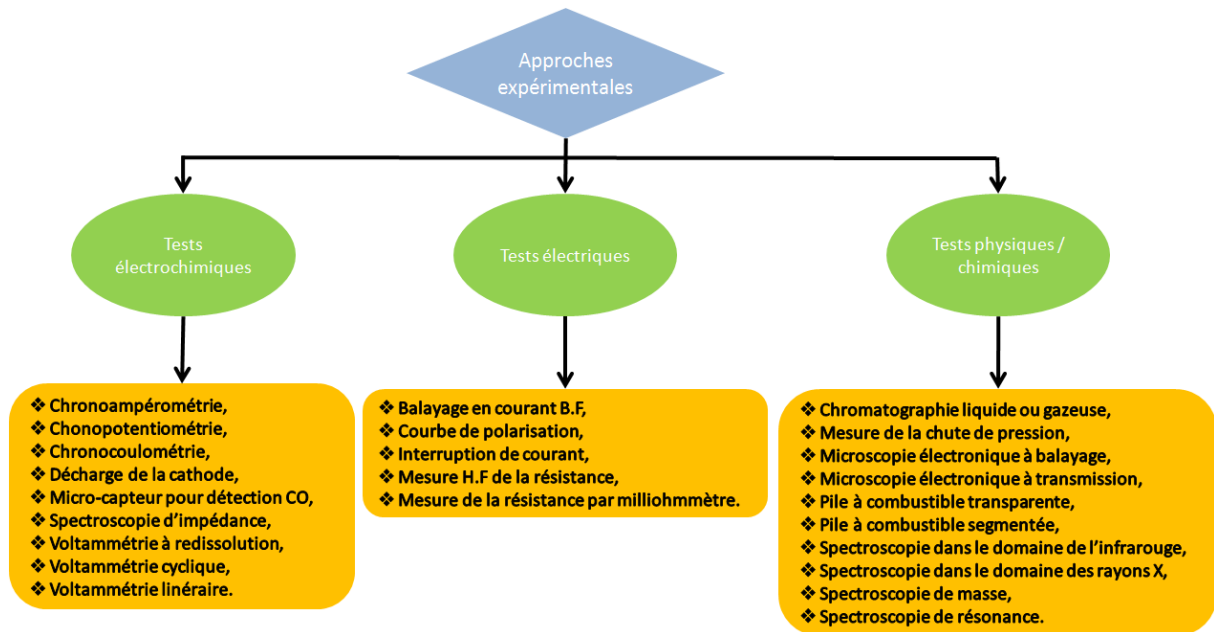


Figure 7 : Récapitulatif des principales méthodes expérimentales de caractérisation et de diagnostic pour PAC [53].

### 3.3 Les actions correctives possibles

La gestion de l'eau dans les PAC est un sujet qui se rapporte à une grande partie des recherches menées sur les PAC de type PEM car les difficultés inhérentes à la présence d'eau sous formes liquide et gazeuse constituent un des freins à l'obtention de performances élevées en toute condition.

Comme cela a été présenté précédemment, nombre de défauts sont directement liés à la gestion de l'eau dans la pile: de l'assèchement au noyage. Des exemples d'actions correctives relatives à ces modes de défaillance sont évoqués ci-dessous.

Les méthodes passives de gestion de l'eau ont fait l'objet de nombreuses recherches. H. Li et ses collègues ont inséré des matériaux microporeux hydrophobes entre les électrodes et les couches de diffusion ou bien appliqué des traitements hydrophobes sur les GDL afin d'optimiser l'extraction passive de l'eau [55]. Une membrane auto-hydratée permettant de s'affranchir d'humidification externe a été étudiée par M. Watanabe et al.[56]. De nombreux auteurs, comme par exemple X. Liu et al.[57] et L.A.M Riascos et al. [52], ont montré quel design, quelle disposition des canaux des plaques bipolaires avaient un rôle important pour s'assurer une bonne maîtrise de la gestion de l'eau.

La gestion passive de l'eau n'est pas forcément suffisante pour assurer une bonne régulation de l'humidité régnant dans la pile ; d'autres stratégies sont donc également étudiées. Une augmentation de la différence de pression entre la cathode et l'anode (une centaine de mbars) permet d'évacuer l'eau produite à la cathode vers le coté anodique [58]. Une trop grande différence de pression entre les deux compartiments anode – cathode de la pile peut cependant engendrer des contraintes mécaniques sur la membrane et les joints qui sont susceptibles de les endommager (déchirures, déplacements) [59], [60], [61]. Une augmentation des débits de gaz permet d'évacuer plus

efficacement l'eau dans certaines conditions mais cela augmente la charge de travail imposée au compresseur ainsi que le risque d'assèchement de la membrane si les réactifs ne sont pas suffisamment hydratés [62]. Une pompe électro-osmotique peut être utilisée pour évacuer l'eau de manière active dans la pile [63]. Cette pompe est constituée d'une plaque de verre poreux hydrophile aux bornes de laquelle un courant électrique est appliqué. Sous l'effet de ce courant, l'eau va être aspirée et rejetée à l'extérieur de la pile [61]. Cette méthode est davantage destinée à une application de laboratoire.

### **3.4 Procédures de maintenance**

Les méthodes de maintenance ont évolué : de la maintenance curative à la maintenance préventive. Actuellement, des travaux portent notamment sur les méthodes basées sur le suivi de la condition, de l'état du système / du matériel considéré (exemple : maintenance conditionnelle, maintenance subordonnée à l'état ou « Condition-Based Maintenance » – CBM). Cette évolution traduit un passage de la notion de « réparer un système ayant subi une défaillance » à « prévenir l'apparition de la défaillance ». L'objectif est d'intervenir sur le système au meilleur moment en tenant compte de l'état de santé actuel et futur du système [64]. La méthode CBM est une méthode de suivi temps réel pour évaluer l'état d'un système et définir la meilleure stratégie de maintenance. La définition de la norme européenne est la suivante : « Maintenance préventive basée sur une surveillance du fonctionnement du bien et/ou des paramètres significatifs de ce fonctionnement intégrant les actions qui en découlent » (extrait norme NF EN 13306 X 60-319). Dans ce type d'approche, il est donc nécessaire de pouvoir identifier les défauts et défaillances afin de pouvoir mettre en place les actions correctives adéquates. Le besoin d'amélioration du suivi et du contrôle conduit à des travaux sur le pronostic et la gestion de l'état de santé (thématique du PHM - « Prognostics and Health Management ») [65], [66] et [67]. Ces travaux ont pour but l'amélioration de la fiabilité et de la disponibilité d'un système en détectant les échecs à venir. Il faut pour cela prédire les dégradations et les problèmes induisant des baisses de performances.

### **3.5 Continuité de service**

Pour assurer une continuité de service dans le domaine du transport et plus précisément au sein des chaînes de traction électriques à PAC, les constructeurs ont pu associer plusieurs stacks voire plusieurs générateurs à PAC. L'utilisation de plusieurs générateurs distincts permet aussi une montée en puissance par la modularité. Elle a cependant pour inconvénient potentiel de requérir sans doute davantage de volumes, de par la multiplication des organes auxiliaires associés à chaque pile. Une des solutions pour réduire l'encombrement et le prix de tels systèmes est de mutualiser certains organes périphériques, d'avoir par exemple une alimentation en air commune et donc un seul compresseur. Cette solution, schématisée en Figure 8, a été mise en application dans le cadre du programme CEA-PSA GENEPAC. Le système complet d'une puissance de 80kW est composé de quatre piles de 20kW (système multi-stack) partageant la même alimentation [68].

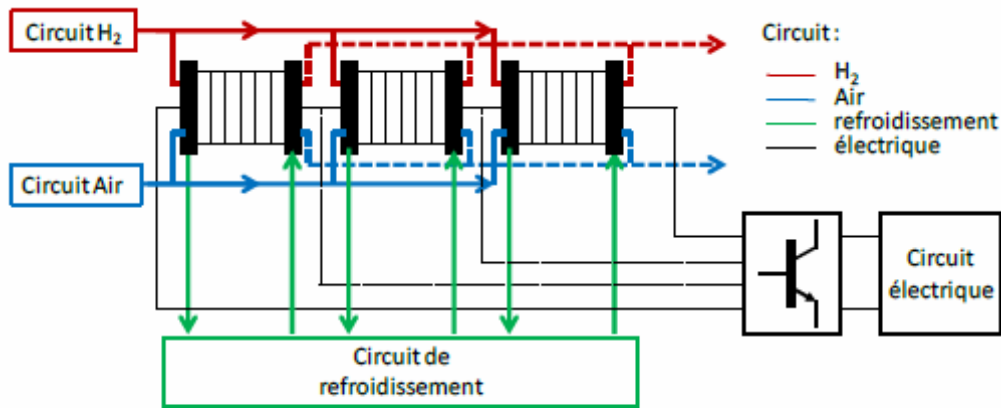


Figure 8 : Association de PAC pour assurer la « montée en puissance » et une certaine redondance en vue d'assurer une continuité de service [69].

Le schéma de la Figure 8 représente un exemple d'association de trois PAC. L'alimentation en gaz réactifs se fait en parallèle à l'aide d'un compresseur unique. Ici, les piles sont reliées directement entre elles (en série d'un point de vue électrique), cela se fait généralement pour des raisons de coût. Cependant, il est possible de les relier via des circuits électriques plus complexes (convertisseurs électroniques) afin d'autoriser des redondances, des degrés de liberté supplémentaires dans le contrôle et des possibilités de fonctionnement en mode dégradé [69].

Pour réduire l'encombrement et simplifier le nombre de circuits d'alimentation tout en augmentant la puissance disponible, une solution consiste à développer des stacks avec un grand nombre de cellules [70]. Pour réduire les risques de disparité entre tensions de cellules ou ensembles de cellules dans les grands empilements, il est souhaitable d'avoir la possibilité d'agir non pas sur la pile dans sa totalité mais sur une des parties, en ayant recours au concept de stack segmenté [71], [72]. Une pile segmentée est séparée électriquement en plusieurs parties ce qui permet un gain de volume (Figure 9). Le constructeur allemand Schunk [73] développe des piles segmentées sous forme de modules mécaniquement indépendants (Figure 10). Cette modularité apporte aussi de la flexibilité du point de vue de la montée en puissance : on peut choisir le nombre de modules (entre 2 et 4) correspondant à la puissance voulue, et entrevoir une maintenance simplifiée, la modularité offrant potentiellement la possibilité de ne changer qu'un segment en cas de besoin et non la totalité de la pile.

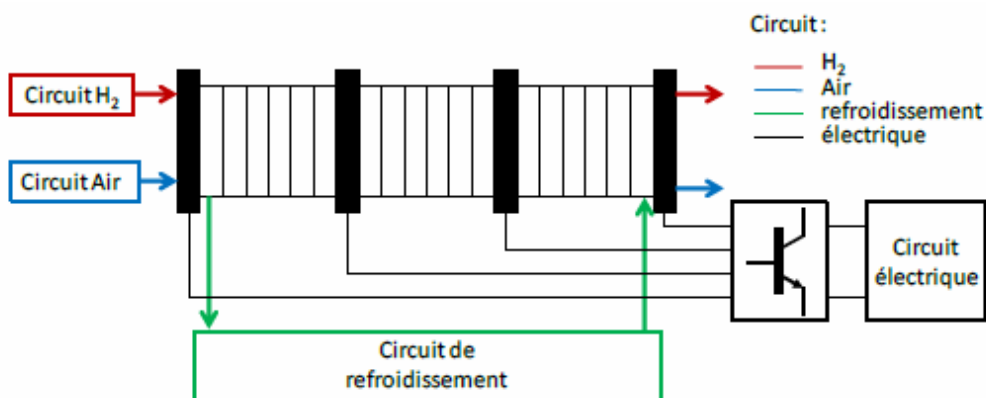


Figure 9 : Concept de stack segmenté.

La Figure 9 représente le schéma de principe d'une pile à trois segments. Chaque partie de la pile est couplée à un dispositif électronique qui permet de travailler sur un ou plusieurs segments de la pile à la fois (ce type de dispositif électronique s'apparente aux circuits d'équilibrage des batteries ou supercondensateurs mis en série et aux BMS – « Battery Management Systems »). Un dispositif fluide supplémentaire permettrait également d'isoler en réactif le(s) segment(s) non utilisé(s). Cette amélioration envisageable permettrait de limiter les dégradations causées par un temps prolongé à l'OCV (Open Circuit Voltage) des segments non utilisés.



Figure 10 : Pile du constructeur Schunk.

### 3.6 Quelques définitions relatives à la fiabilité, la maintenabilité, la disponibilité

Les définitions qui suivent sont issues de la norme NF-X 60 500 : Terminologie relative à la fiabilité, maintenabilité, disponibilité (octobre 1988).

#### Durée de vie :

« Durée pendant laquelle une entité accomplit une fonction requise dans des conditions d'utilisation et de maintenance données, jusqu'à ce qu'un état limite soit atteint. »

#### Commentaires :

N°1 : cette durée sépare la date de la première mise en service d'une entité de la date à laquelle elle a définitivement cessé d'accomplir la fonction qui lui a été dévolue. Cette durée s'exprime en unité de temps ou en d'autres unités d'usage (cycles, kilomètres...).

N°2 : l'état limite, correspondant à la cessation définitive de l'utilisation de l'entité, peut être déterminé par la fin de la vie utile, c'est-à-dire lorsque le risque de défaillance devient inacceptable ou lorsque l'entité est considérée comme irréparable à la suite d'une panne.

On parle alors de durée de vie utile. L'état limite est le plus souvent lié à une usure ou une dégradation. Il peut aussi être déterminé par l'inadaptation de l'entité pour d'autres raisons économiques ou techniques ou par d'autres facteurs tels que la mode.

N°3 : la durée de vie peut être évaluée a priori : on parle alors de durée de vie attendue, ou à posteriori : c'est la durée de vie effective.

#### Durabilité :

« Aptitude d'une entité à accomplir une fonction requise dans des conditions données d'utilisation et de maintenance, jusqu'à ce qu'un état limite soit atteint. »

Commentaires :

N°1 : l'état limite d'une entité peut être déterminé par différents facteurs.

N°2 : le terme «durabilité» peut être aussi employé comme caractéristique de cette aptitude. Cette caractérisation de la durabilité, qui nécessite de prendre en compte des facteurs externes aux caractéristiques techniques de la Fiabilité, de la Maintenabilité et de la Disponibilité (F-M-D) et liés à l'environnement du produit (marché, concurrence,...), n'a pas été traitée dans la présente norme expérimentale.

#### Fiabilité :

« Aptitude d'une entité à accomplir une fonction requise, dans des conditions données, pendant un intervalle de temps donné. »

Commentaires :

N°1 : on suppose, en général, que l'entité est en état d'accomplir la fonction requise au début de l'intervalle de temps donné.

N°2 : le terme fiabilité est aussi employé comme caractéristique de cette aptitude.

N°3 : le concept de fiabilité est traduit souvent dans la pratique comme l'aptitude d'une entité à avoir une faible fréquence de défaillances.

#### Maintenabilité :

« Dans des conditions données d'utilisation, aptitude d'une entité à être maintenue ou rétablie, sur un intervalle de temps donné, dans un état dans lequel elle peut accomplir une fonction requise, lorsque la maintenance est accomplie dans des conditions données, avec des procédures et des moyens prescrits. »



Commentaire : le terme «maintenabilité» est aussi employé comme caractéristique de cette aptitude.

#### Redondance :

« Existence dans une entité, de plus d'un moyen pour accomplir une fonction requise. »

Commentaire : on peut distinguer plusieurs types de redondance :

- la redondance active qui est une redondance telle que tous les moyens d'accomplir une fonction requise fonctionnent simultanément,
- la redondance passive qui est une redondance telle qu'une partie seulement des moyens d'accomplir une fonction requise est en fonctionnement, le reste n'étant utilisé sur sollicitation qu'en cas de défaillance de la partie en fonctionnement,
- la redondance majoritaire m/n qui est une redondance telle qu'une fonction requise n'est assurée que si au moins m des n moyens existants sont en état de fonctionner ou en fonctionnement.

### **3.7 Expression de la fiabilité d'une PAC**

Le fonctionnement des générateurs PAC est soumis à des incertitudes liées à divers paramètres matériels et de contrôle, ce qui provoque une variabilité des performances et impacte la fiabilité des cellules. La variabilité des performances correspond à une variabilité des tensions au niveau des cellules et de l'empilement complet.

La fiabilité d'une PAC peut être définie comme étant la probabilité pour que la pile fournisse un minimum de tension  $U_{min}$  (ou de puissance à un courant donné). Ainsi, nous pouvons donc évaluer la fiabilité prévisionnelle de la pile (exprimée en %) par la probabilité suivante :  $P_{(U < U_{min})}$  avec U la tension de pile et  $U_{min} = U_{moy} + (1.5 \times \sigma)$ .

## **4 Exemple de variabilité des performances d'une PAC expérimentée**

Les conditions opératoires ont une grande influence sur les performances et l'état de santé du générateur à PAC. En particulier, la présence d'eau liquide et gazeuse dans les cellules d'un stack PAC induit des variabilités de performances au niveau des tensions des cellules individuelles composant l'empilement. La nature stochastique de ces variabilités peut être mise à profit pour élaborer des méthodes de diagnostic de défaut (des noyages aux assèchements) [74] et [75].

Le pilotage du générateur à PAC est aussi rendu délicat en raison du grand nombre de paramètres physiques, de la difficulté à prédire les effets de leurs variations et de leurs possibles interactions.

Dans cette section du chapitre, nous présentons une série d'essais réalisés en suivant la méthode des plans d'expériences afin d'étudier les influences de la température de fonctionnement de la pile, des pressions et des coefficients de stœchiométrie des gaz d'entrée à la fois sur la tension du stack et sur son impédance électrique à 1kHz.

Les expériences et mesures réalisées seront également utilisées comme référence du comportement dynamique de la PAC et de sa membrane dans différentes conditions opératoires pour l'ajustement du modèle physique présenté au chapitre III.

### **4.1 Description du banc d'essai et de la pile expérimentée**

Un banc d'essai permet de tester une PAC dans un environnement contrôlé (Figure 11). La pile y est donc beaucoup plus instrumentée que sur un système opérationnel comme un générateur embarqué. Cette instrumentation permet d'observer le comportement de la pile et de caractériser ses performances quand elle est placée dans différentes conditions opératoires. Le banc est doté de nombreux organes auxiliaires, actionneurs et capteurs, permettant le conditionnement des réactifs en entrées et sorties de pile (détendeurs, régulations des pressions, débits, températures, humidités relatives), la gestion des énergies thermiques (circuit de contrôle de la température, pompe, thermocouples et sondes de température) et électriques (charge électronique).

Le banc de caractérisation est aussi doté d'un système d'acquisition de données et de contrôle commande. Des informations sur les bancs d'essais de la plateforme de Belfort peuvent être trouvées dans [76], [77], [78], [3].

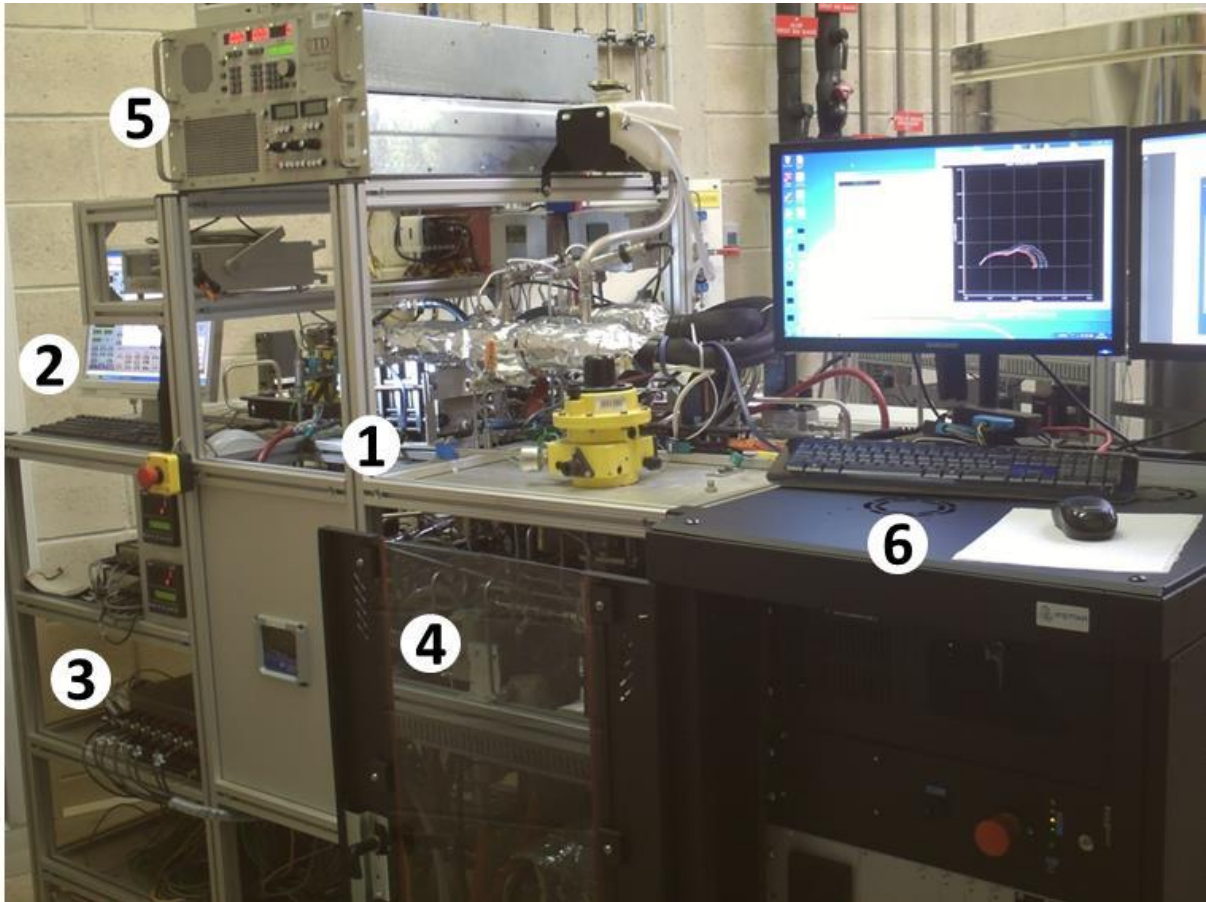


Figure 11 : Banc d'essai 1 kW de la plateforme PAC de Belfort.

- 1) PAC (constructeur Schunk)
- 2) Interface homme Machine pour le contrôle du banc d'essai (Labview)
- 3) Système d'acquisition et de contrôle commande (National Instruments)
- 4) Conditionnement des gaz et de de la température de la PAC
- 5) Charge active électronique (TDI Dynaload)
- 6) Spectromètre d'impédance électrochimique (Materials Mates Italia - Biologic).

La PAC expérimentée est une PEMFC développée par le CEA LITEN de Grenoble et dédiée à des applications automobiles (pile issue de la technologie GENEPAC – PSA). Elle comporte 8 cellules de 220 cm<sup>2</sup> de surface active et est dotée de plaques bipolaires métalliques. Les conditions nominales de fonctionnement sont données dans le Tableau 2.

Avant les essais menés dans le cadre de cette thèse, la pile a déjà subi une campagne d'essais relativement longue (quelques centaines d'heures dans des conditions de fonctionnement plus ou moins sévères). Ses performances électriques s'en sont trouvées quelque peu diminuées.

Tableau 2 : Conditions opératoires nominales de la PAC caractérisée.

Paramètres	Valeur	Unité
Courant nominal	110	A
Température de la PAC	80	°C
Température des gaz en entrée de pile	80	°C
Pression des gaz en entrée de stack	1.5	Bar abs.
Coefficient de stoechiométrie cathodique	2	[-]
Coefficient de stoechiométrie anodique	1.5	[-]
Humidité relative des gaz en entrée de pile	50	%

## 4.2 Description simplifiée des circuits hydrogène et air du banc d'essai

Le banc de test 1kW de la plateforme PAC de Belfort qui a été utilisé dans notre étude de l'impact des paramètres opératoires sur la réponse électrique de la pile ne sera présenté ci-dessous que de façon succincte. Ce moyen de caractérisation a été conçu et réalisé à l'origine par le Laboratoire de recherche en Electronique Electrotechnique et Système (L2ES) et l'Institut National de Recherche sur les Transports et leur Sécurité (INRETS). Des informations détaillées sur le banc peuvent être trouvées dans des rapports et communications déjà nombreux, parmi lesquels : [68], [76], [79], [80] et [81].

Le banc se compose de trois circuits principaux : le circuit d'hydrogène (et azote pour l'inertage), le circuit d'air et le circuit de contrôle de la température dans la pile. Ces trois ensembles apparaissent sur la Figure 12 sous différentes couleurs.

L'hydrogène est détendu, régulé en débit en amont de la pile et éventuellement humidifié (circuit rouge de la Figure 12). La pression et la température sont mesurées au plus proche de la pile avant l'entrée dans le stack. En sortie de l'empilement, une nouvelle mesure de température et de pression est effectuée. La régulation en pression se fait à l'aide d'une vanne de contre-pression située en aval de la pile (déverseur) qui permet de réguler la pression mesurée en amont du stack. Le débit de sortie est mesuré après le passage de l'hydrogène dans un condenseur refroidi à l'eau. La ligne d'hydrogène peut le cas échéant être inertée par de l'azote (circuit noir de la Figure 12), en cas de défaut ou bien pour certaines techniques de caractérisation (voltamétries).

L'air est également détendu, régulé en débit et généralement humidifié en amont de la pile (circuit bleu de la Figure 12). La pression et la température sont mesurées avant l'entrée du gaz dans la pile coté cathodique. En sortie, tout comme pour le circuit d'H<sub>2</sub>, la température et la pression sont mesurées. Une vanne de contre-pression permet de réguler la pression dans le circuit d'air.

La température de la pile est régulée par un circuit caloporteur d'eau déionisée circulant dans un circuit indépendant (circuit vert de la Figure 12). La température de la pile est estimée à partir de la mesure de la température d'eau en sortie du stack.

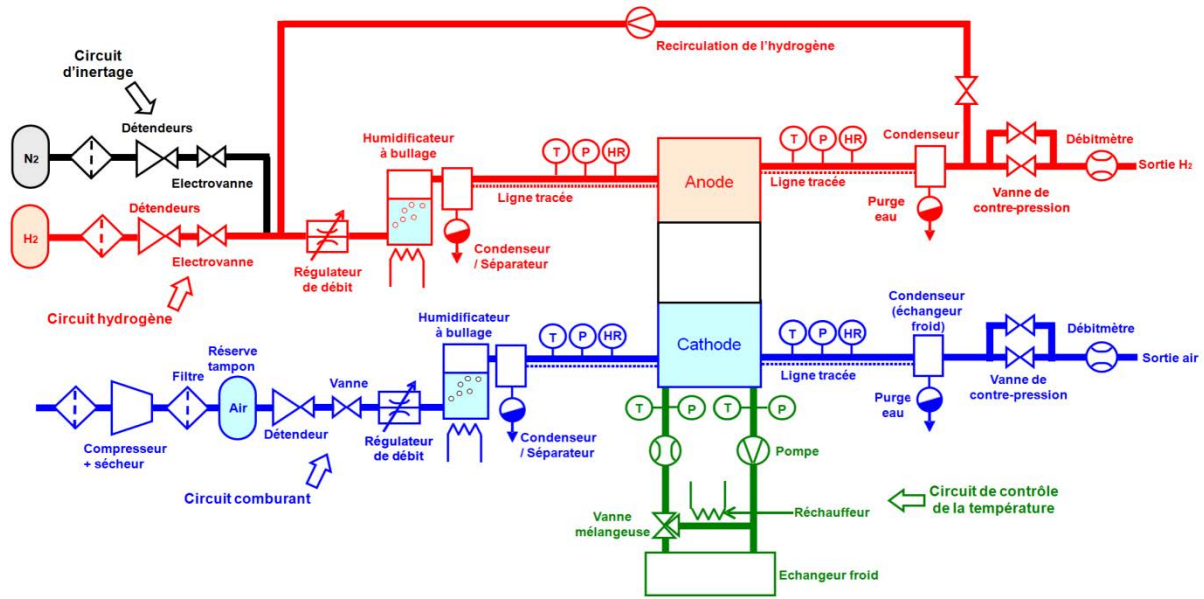


Figure 12 : Schéma simplifié des circuits anode, cathode et température du banc de test 1kW à Belfort.

### 4.3 Présentation du Plan d'Expériences (PE)

Une approche faisant intervenir la méthodologie des plans d'expériences permet de définir de manière rationnelle les essais visant à caractériser rapidement et efficacement une PAC ou un système PAC [82] [83]. Elle permet de déterminer les paramètres les plus influents sur son comportement et de mettre en évidence les interactions éventuelles qui lient ces facteurs. L'approche statistique des plans d'expériences permet d'atteindre une meilleure connaissance du système, observé par un minimum d'essais avec un maximum de précision, de développer une modélisation mathématique des expériences et d'optimiser le fonctionnement du générateur PAC. Des résultats « parlants » peuvent être obtenus par l'utilisation d'outils statistiques (ANOVA) et de représentations graphiques (graphes des effets). La méthode des plans d'expérience constitue aussi une aide pour juger du niveau utile de complexité à adopter pour le développement d'un modèle de pile ou de système pile en vue d'une application donnée [4].

Les deux paragraphes suivants sont consacrés à des rappels brefs mais essentiels sur la méthodologie des plans d'expériences.

### 4.3.1 Éléments de méthodologie et de terminologie des plans d'expériences

Les principaux éléments de langage liés à la méthode des plans d'expériences sont définis ci-dessous.

Facteur : Les facteurs sont les paramètres du système susceptibles d'avoir une influence sur un phénomène. Un facteur peut prendre plusieurs valeurs appelées modalités. Les facteurs principaux choisis dans la méthode des plans d'expérience sont mesurables et contrôlables. Un facteur est aussi appelé « variable indépendante ». Il existe aussi des facteurs de type « bruits » qui eux ne sont pas directement contrôlables (plans produits).

Réponse : La réponse est une caractéristique mesurable d'un processus ou d'un produit et dont on veut analyser la variation en fonction des variations des facteurs considérés. La réponse n'est bien sûr pas choisie aléatoirement : il est nécessaire d'effectuer une analyse des phénomènes, des enjeux, des contraintes et des objectifs avant de faire le choix adéquat.

Variable : Une variable est une caractéristique pouvant prendre plusieurs valeurs. Chaque variable peut être selon le cas quantitative, qualitative, continue ou discrète. On attribue souvent la valeur +1 au niveau haut de la variable et la valeur -1 à son niveau bas.

Contraintes : Ce sont les conditions pratiques particulières pour lesquelles il est exclu de réaliser des expériences. Il peut s'agir d'impossibilités manifestes ou plus simplement de limites que s'impose l'expérimentateur. La prise en compte des contraintes permet de définir le domaine expérimental.

### 4.3.2 Démarche méthodologique d'un PE

La méthodologie d'un plan d'expérience peut être décomposée en plusieurs étapes [82] [83] [84] [85] :

Étape 1 : Définir les objectifs de l'étude et, en fonction de ces objectifs, faire la liste des réponses expérimentales à étudier.

Etape II : Le choix des facteurs et de leurs modalités. C'est l'étape la plus importante. Il faut :

- définir les paramètres, choisir leurs modalités et les interactions à étudier ;
- recenser les paramètres influençant la réponse,
- identifier les interactions pouvant être étudiées,
- identifier les facteurs principaux des facteurs bruits,
- définir le domaine d'étude de chaque facteur.

Etape III : Choisir le type de plan adapté à notre expérience : plan complet, plan fractionnaire, plan produit, plan de Taguchi, plans adaptés aux surfaces de réponse ...

Etape IV : Choisir un modèle (linéaire, quadratique ...) et calculer ses coefficients (calcul des effets et des interactions). Le modèle doit pouvoir estimer la réponse dans le domaine expérimental avec une erreur acceptable. Différents outils (comme les graphes des effets et des interactions, les ANOVAs) peuvent être mis à profit pour analyser les résultats.

Etape V : Si le modèle n'offre pas de résultat satisfaisant, il est nécessaire de choisir un autre type de modèle. Si les résultats sont satisfaisants, les objectifs sont atteints.

Le déroulement de cette méthode a été suivi pour notre étude.

### **4.3.3 Les objectifs et les paramètres considérés dans notre étude**

On souhaite déterminer l'influence des facteurs suivants :

- FSC, le coefficient de stœchiométrie cathode,
- FSA, le coefficient de stœchiométrie anode,
- P, la pression mesurée en amont de la pile,
- T, la température de la pile,

d'une part sur les performances électriques de la pile (tension du stack) et d'autre part sur l'impédance électrique mesurée aux bornes du stack. Le courant de charge (I) varie sur la plage 0 – 110A. D'autres paramètres opératoires, tels que l'Humidité Relative (HR), sont régulés à des valeurs constantes.

#### 4.3.3.1 Les coefficients de stœchiométries (FSA et FSC)

Ils correspondent au rapport entre le  $\text{débit}_{\text{entrée}}$  et le  $\text{débit}_{\text{entrée}} - \text{débit}_{\text{sortie}}$ . C'est le rapport entre ce qui est apporté et ce qui est consommé par la PAC. Les débits sont mesurés en entrée et en sortie de pile. Pour le type de pile considéré (PEMFC), les coefficients des stœchiométries ont comme valeurs classiques 2 à la cathode et 1.5 à l'anode. Cela signifie donc par exemple que deux fois plus d'air que la quantité théoriquement nécessaire est envoyé à la cathode afin de garantir un apport suffisant en réactif.

#### 4.3.3.2 La pression (P)

Elle correspond à la valeur de pression imposée en entrée de l'empilement. Dans notre étude, la pression reste la même des deux côtés de la pile mais il serait possible d'avoir des valeurs différentes, dans une certaine mesure toutefois car un delta de pression anode – cathode trop important risque d'endommager la membrane.

#### 4.3.3.3 La température (T)

Elle correspond à la température de l'eau mesurée en sortie de pile sur le circuit caloporteur. Elle donne une image de la température à l'intérieur de la pile.

#### 4.3.3.4 Les performances électriques

La tension est quant à elle une image du rendement de tension de la PAC. La tension est mesurée aux bornes de l'empilement. A noter que la tension de chaque cellule est également mesurée et suivie lors des expériences réalisées. La puissance électrique délivrée par la PAC peut aussi faire office de variable caractérisant la performance électrique.

#### 4.3.3.5 L'impédance (Z)

Elle est mesurée aux bornes du stack à une fréquence de 1kHz. A cette fréquence, l'impédance de la pile est pratiquement assimilable à une résistance pure qui donne une indication sur l'état d'hydratation de la membrane dans les conditions de température considérées pour notre étude (Figure 13).



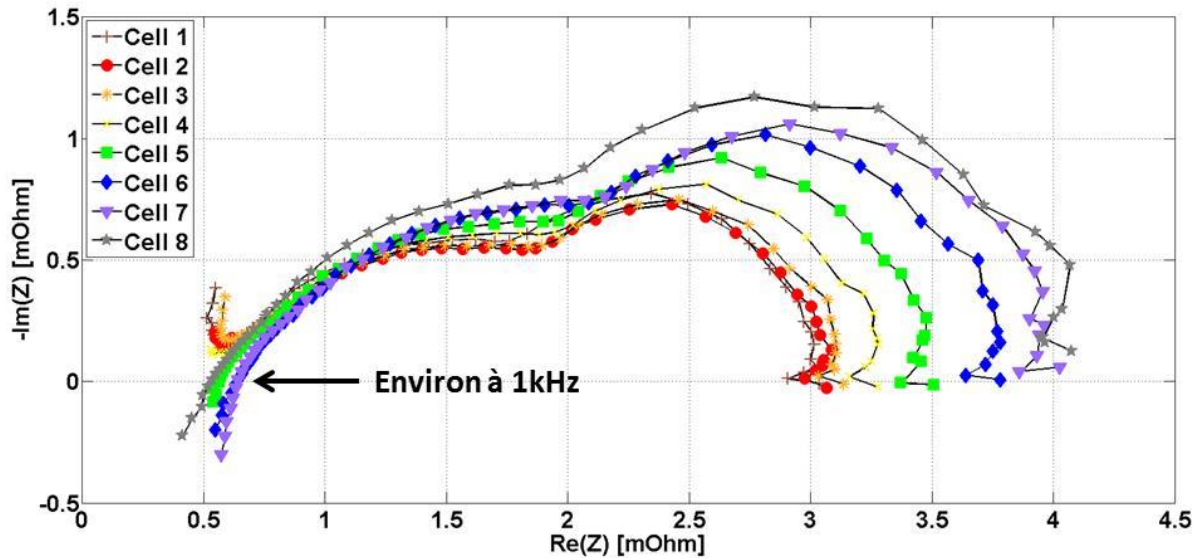


Figure 13 : Evolution de l'impédance des 8 cellules de la PAC étudiée.  
 Spectroscopie d'impédance électrochimique menée sur la plage 10kHz – 100 mHz.  
 Conditions opératoires nominales :  $I=110$  A,  $T=80^{\circ}\text{C}$ ,  $P=1.5$  bar abs,  $HR=50\%$ ,  $FSA/FSC=1.5/2$ .  
 L'impédance à 1 kHz nous donne une image de la résistance des membranes.

#### 4.3.4 Choix des modalités des facteurs et du domaine expérimental

Le choix du domaine expérimental se fait tout d'abord sur la base d'une connaissance initiale des phénomènes physiques étudiés mais il dépend aussi des objectifs visés. Ce choix est également contraint par le système testé et par les possibilités du banc de test. Dans une optique de gain de temps (et de diminution des coûts associés aux essais), il est nécessaire de ne pas multiplier artificiellement le nombre d'essais.

Les facteurs ont été choisis comme suit :

Tableau 3 : Domaine de variation des facteurs ou domaine d'étude.

Facteurs	Niveau bas (-1)	Niveau haut (+1)
FSC	1.5	2
FSA	1.3	1.5
P (bar)	1.3	1.5
T ( $^{\circ}\text{C}$ )	75	80

Ces limites ont été définies pour avoir un domaine expérimental couvert qui soit le plus conséquent possible autour du point de fonctionnement nominal de la PAC (cf. paragraphe 4.1), tout en conservant un fonctionnement relativement homogène des cellules de la pile. En fait, le domaine expérimental considéré pourrait potentiellement permettre une optimisation du point de fonctionnement nominal, choisi initialement par le constructeur pour une pile neuve et comportant aussi davantage de cellules. Le choix des deux niveaux par facteur sous-entend que l'on suppose les

variations des phénomènes linéaires entre ces deux états (plan exploratoire). Les niveaux sont également choisis de sorte à ne pas être trop proches l'un de l'autre sous peine de ne pas pouvoir différencier l'effet de deux facteurs sur la réponse. Il est également nécessaire de ne pas les choisir trop éloignés afin que l'hypothèse de linéarité reste réaliste ; le risque serait aussi de se trouver dans un cas où ses combinaisons ne seraient pas réalisables en pratique du fait de limitations techniques dues au système PAC à tester et aux capacités du banc de test.

### 4.3.5 Déroulement des expériences

Les essais ont donc pour but d'observer l'influence des paramètres considérés (FSC, FSA, T, P) sur les performances électriques de la pile (U et Z). Pour ce faire, un même profil de courant (Figure 14) est appliqué à la pile dans les différentes conditions opératoires mentionnées dans le Tableau 3.

Les durées du profil de courant sont imposées notamment par la dynamique du banc d'essai (régulation en mode pression par les vannes pneumatique de type déverseur). On limite également le temps à l'OCV (Open Circuit Voltage) à 50 secondes afin de ne pas endommager la pile (mécanismes de dégradation des couches catalytiques apparaissant aux potentiels élevés).

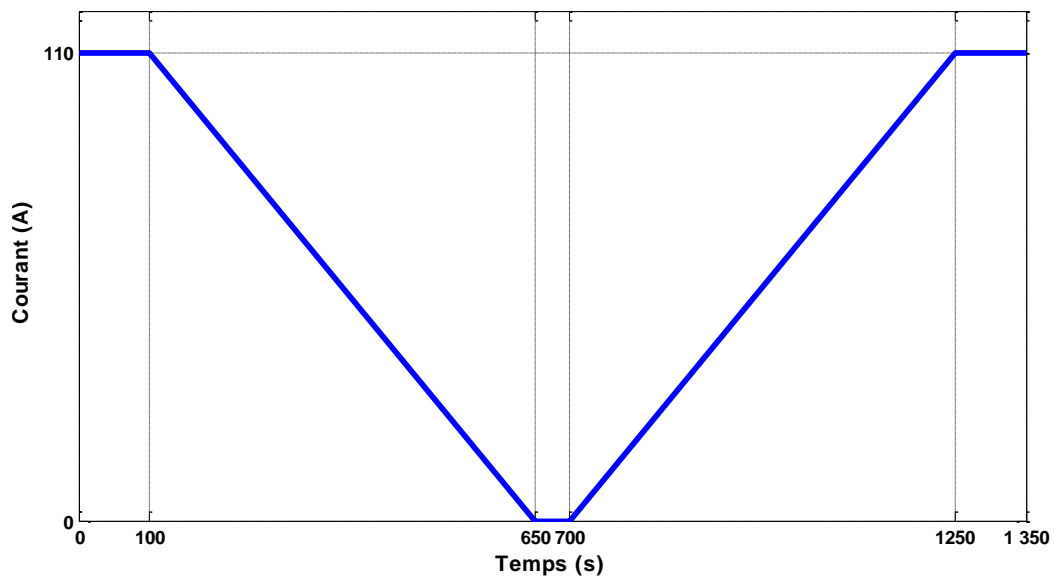


Figure 14 : Profil de courant appliqué durant les essais.

Le plan a été défini de sorte à n'avoir qu'un seul changement de paramètres entre chaque expérience sur chacune des deux journées d'essai (Tableau 4). Ce choix a été fait pour des raisons de gain de temps et de simplification des essais car chaque changement de paramètres opératoires nécessite un temps de stabilisation du système (lié à la PAC et au banc d'essai ; stabilisation d'une durée d'une dizaine de minutes).

Tableau 4 : Plan des expériences suivies lors des 2 journées d'essai.

N°	FSA	FSC	P	T	Journée
1	1	1	1	1	1
2	1	-1	1	1	1
3	-1	-1	1	1	1
4	-1	1	1	1	1
5	-1	1	-1	1	1
6	-1	-1	-1	1	1
7	1	-1	-1	1	1
8	1	1	-1	1	1
9	1	1	1	-1	2
10	1	-1	1	-1	2
11	-1	-1	1	-1	2
12	-1	1	1	-1	2
13	-1	1	-1	-1	2
14	-1	-1	-1	-1	2
15	1	-1	-1	-1	2
16	1	1	-1	-1	2

#### 4.3.6 Evolution des performances durant les essais

Au cours des essais, différents paramètres liés aux performances de la PAC (à ses réponses : tensions, puissance, impédance) et aux régulations des paramètres opératoires du banc (pressions, débits, humidités relatives des gaz, températures) ont été mesurés. Les évolutions de ces paramètres sur le cycle de courant de la Figure 14 sont présentées ci-dessous.

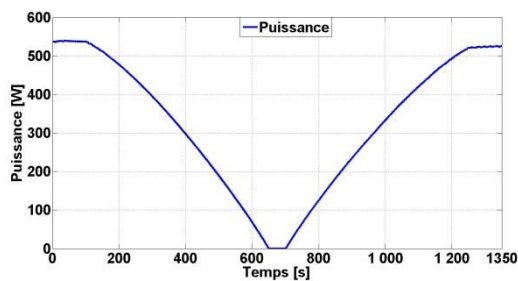
La Figure 15 a) représente l'évolution de la puissance électrique de la pile mesurée dans les conditions nominales suivant le profil de courant. Au début du cycle, à 110A, la pile délivre une puissance nette d'environ 520W. En fin de cycle, toujours à 110A, la puissance en sortie a diminué de quelques Watts.

Les tensions des 8 cellules unitaires et leur moyenne apparaissent sur la Figure 15 b). On constate une certaine disparité des performances entre cellule sur cette pile qui affichait déjà avant ces expériences quelques centaines d'heures de fonctionnement dans des conditions parfois dégradantes. La différence entre les comportements de cellules est plus marquée aux forts courants.

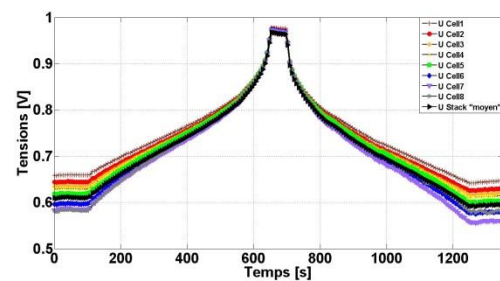
La Figure 15 c) indique que l'impédance de la pile à 1kHz varie sur le cycle entre 6,5 et 8,5 mOhm environ (variation d'environ 30%). Cette évolution de l'impédance indique une variation de la charge en eau des membranes. L'impédance a sa valeur la plus élevée lorsque la pile est à l'OCV, qu'elle ne débite pas de courant et que ses membranes ne sont pas par conséquent hydratées par la production d'eau interne à la PAC. L'augmentation de l'impédance est amplifiée par le niveau de température de la pile (80°C) déjà élevé pour cette technologie de PEMFC. Entre t=600 et t=700 on assiste à une déshydratation relativement rapide des membranes du fait également des faibles débits de gaz (valeurs minimales imposées pour un courant  $I_{min} = 20A$ ) qui amènent peu d'eau des

humidificateurs vers le cœur de pile. La phase de réhydratation fait apparaître un plateau entre  $t=800$  et  $t=950$  ce qui témoigne de la complexité des mouvements d'eau dans le cœur de pile. Ce type de comportement de l'impédance en dynamique est particulièrement difficile à reproduire en simulation (chapitre 3) avec différents phénomènes qui sont en concurrence (rétrodiffusion, l'électro-osmose dans la membrane) et différentes capacités hydrauliques dans les couches du cœur de pile. On constate une légère différence de valeurs d'impédance entre le début et la fin du cycle de courant (environ  $0.2 \text{ m}\Omega$ ) ; cette différence explique en partie la diminution de puissance observée entre les mêmes instants.

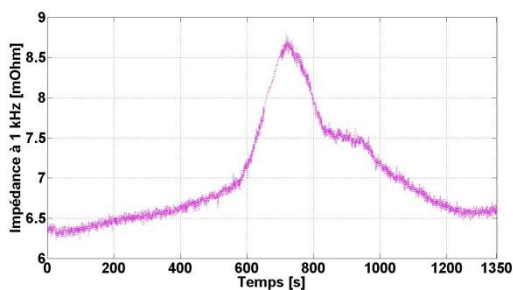
On peut aussi constater la présence d'un cycle d'hystérésis sur la tension de pile représentée en fonction du courant (Figure 15 d)). Cette d'hystérésis s'explique par des phénomènes physiques internes à la PAC. Elle est également liée aux dynamiques des régulations des paramètres opératoires du banc d'essais.



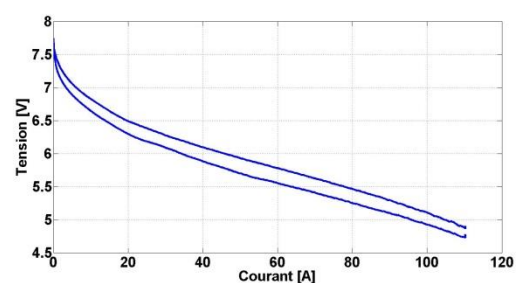
a) Evolution de la puissance électrique.



b) Evolution de la tension des cellules.



c) Evolution de l'impédance mesurée aux bornes du stack à 1kHz.



d) Courbe de polarisation de la tension de la pile.

Figure 15 : Evolution des réponses de la pile sur le cycle de courant étudié (les autres conditions sont à leurs nominales).

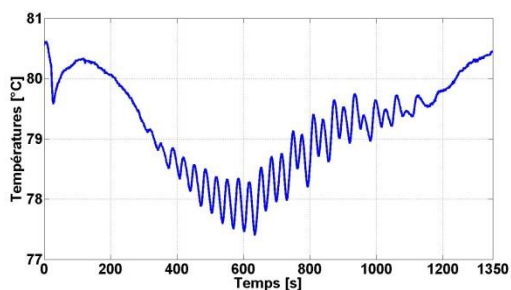
La Figure 16 a) représente l'évolution de la température mesurée en sortie de pile sur le circuit caloporteur. L'écart de température sur le cycle ne dépasse pas les  $3^\circ\text{C}$  ; les petits pics sont liés aux mouvements de la vanne mélangeuse du circuit. On peut aussi constater une diminution puis une augmentation de la température ; ces variations sont liées à la production de chaleur par le cœur de pile. A l'OCV la température est plus basse.

On observe sur la Figure 16 b) que les pressions sont régulées en amont de la pile. Les pressions mesurées en sortie varient en fonction des débits de gaz appliqués (Figure 16 c)) et des pertes de charges entre les capteurs entrée-sortie. La régulation est plus difficile aux plus bas débits de réactifs (phase à l'OCV). Les débits de gaz imposés permettent de maintenir les stœchiométries à  $FSA = 1,5$  e

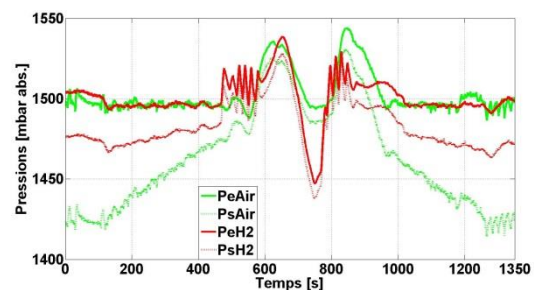
FSC = 2 respectivement cotés anode et cathode. Evidemment, le calcul des stœchiométries n'a pas de sens à l'OCV (Figure 16 d)).

Les humidités relatives cotés air et hydrogène sont indexées sur la température mesurée en sortie de pile sur le circuit caloporteur. On retrouve d'ailleurs les mêmes petits pics (Figure 16 e)). On constate aussi de manière logique que l'humidité relative est plus élevée à température plus basse et réciproquement.

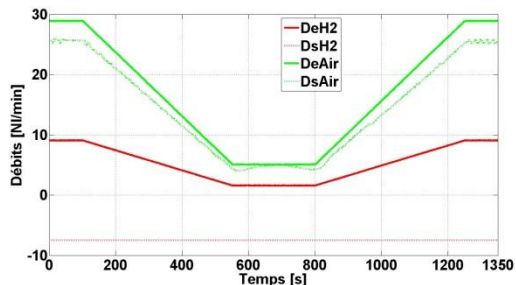
On constate aussi que les dynamiques sur les variables régulées ne sont pas sans avoir d'incidence sur la dynamique de la réponse. Les organes de contrôle auxiliaires ont des effets non négligeables en termes d'inertie sur les performances électriques et sur les constantes de temps des réponses de la pile.



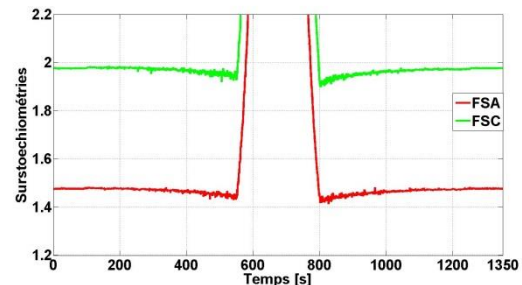
a) Evolution de la température en sortie de pile sur le circuit caloporteur.



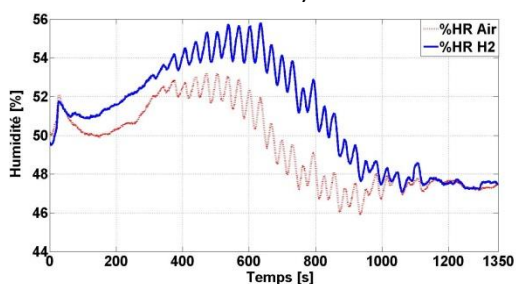
b) Evolution des pressions cathodique et anodique mesurées en entrée et en sortie.



c) Evolution des débits mesurés en entrée et en sortie (le débit d'hydrogène en sortie n'était pas mesuré).



d) Evolution des Facteurs de Stœchiométrie Anode et Cathode (FSA et FSC).



e) Evolution des humidités relatives cathodique et anodique en entrées de pile (référence de température = température en sortie de pile sur circuit caloporteur).

Figure 16 : Evolution des paramètres liés aux régulations du banc d'essais sur le cycle de courant étudié.

Une évolution des performances de la PAC d'essais a aussi été observée entre le début et la fin d'une journée d'essais. La Figure 17 représente deux tensions de pile mesurée dans les mêmes conditions (conditions nominales) aux deux différents moments (première et dernière expériences). Une dégradation des performances électriques d'environ 200mV apparaît aux courants les plus forts (110A). La Figure 18 met également en évidence une différence entre l'impédance mesurée aux bornes de la pile entre le début et la fin de la journée d'essais. Cette différence qui traduit la variation de la charge en eau des membranes au cours de la journée explique en partie la chute de tension observée dans le même intervalle de temps. La différence entre les tensions peut s'expliquer aussi notamment par des variations dans les régulations entre le début et la fin du profil de courant (exemple : humidités relatives plus basses en fin de cycle (Figure 16 e)).

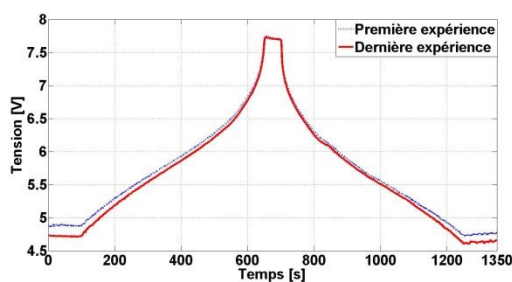


Figure 17 : Tension de pile en fonction du temps, observée au début et à la fin de la première journée d'essais.

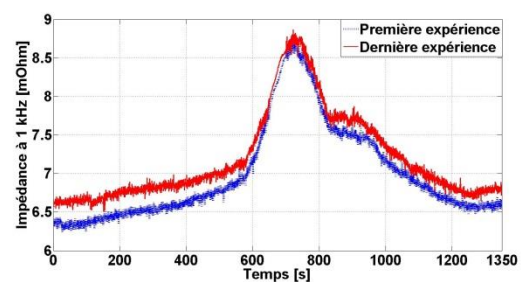


Figure 18 : Impédances en fonction du temps mesurées à 1kHz aux bornes de la pile, au début et à la fin de la première journée d'essais.

#### 4.4 Analyse des effets des paramètres du plan d'expériences

Nous effectuons tout d'abord un bref rappel sur la manière de calculer les effets et les interactions de paramètres sur une réponse dans la méthodologie des plans d'expériences. Les calculs sont ensuite appliqués à notre plan d'expériences afin de quantifier les effets des paramètres opératoires sur les performances de la PAC (tension de pile et impédance à 1kHz). Cette analyse expérimentale sera confrontée dans le chapitre 4 à des calculs analogues mais réalisés à partir des résultats issus de la modélisation physique présentée dans le chapitre 3.

##### 4.4.1 Rappel sur les calculs des effets et des interactions

Les facteurs qui pourraient avoir une influence sur la réponse choisie doivent être recherchés. La connaissance de leurs effets permet alors d'écrire la relation liant la réponse  $y$  aux valeurs des facteurs  $x$  [82].

Notion d'effet d'un facteur :

L'effet principal du facteur A au niveau i, noté  $E_{Ai}$ , est calculé de la manière suivante :

$$E_{Ai} = \text{Moyenne des réponses lorsque A est au niveau i} - \text{Moyenne générale} \quad (\text{E1.2})$$

L'effet moyen d'un facteur est défini comme étant la moitié de l'effet global (Figure 19).

On distingue :

- L'effet global :  $y_2 - y_1$ ,
- L'effet moyen :  $(y_2 - y_1)/2$ .

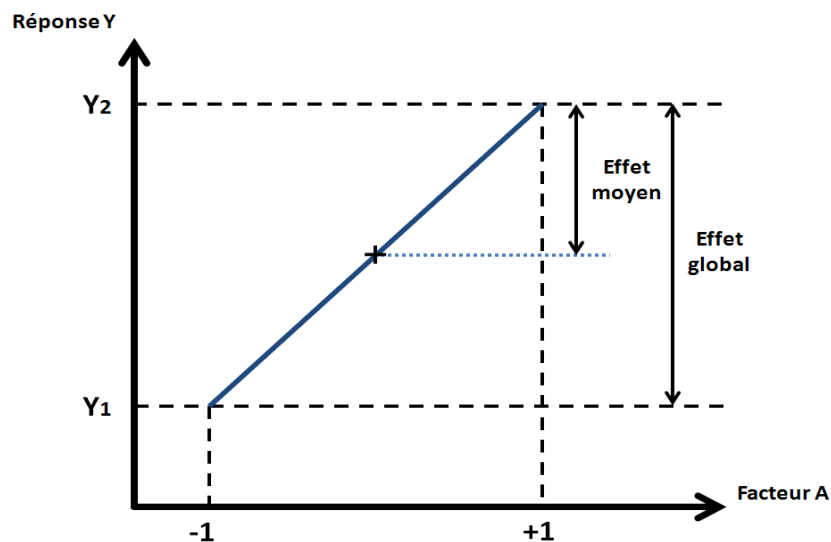


Figure 19 : Effet d'un facteur.

Notion d'interaction :

Lorsque l'effet d'un facteur dépend de la valeur prise par un autre facteur, cela se traduit par une interaction entre les deux facteurs. On appelle interaction d'ordre n une interaction entre n facteurs.

L'interaction  $I_{AiBi}$  est recherchée à partir des résultats moyens des essais réalisés lorsque le facteur A se trouve au niveau i et le facteur B au niveau j. Dans tous ces essais, l'effet  $E_{Ai}$  joue sur la réponse, de même que l'effet  $E_{Bi}$ . Si M est la moyenne générale des essais, il est possible d'écrire :

$$I_{AiBi} = \text{Moyenne des réponses lorsque } (A = i, B = j) - M - E_{Ai} - E_{Bi} \quad (\text{E1.3})$$

Comme pour les effets principaux, nous pouvons représenter les interactions sur un graphe qui facilite l'interprétation des résultats (Figure 20). La présence d'une interaction apparaît sur ce graphe lorsque les deux droites ne sont pas parallèles.

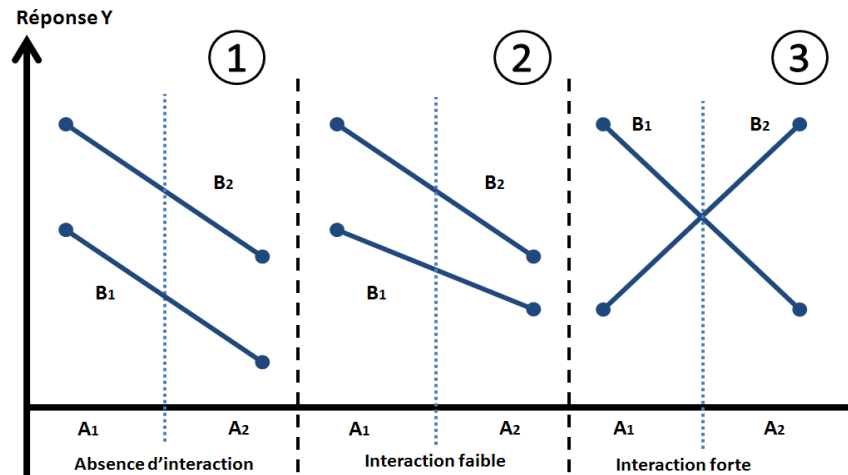


Figure 20 : Typologie des interactions.

Dans la première configuration de la Figure 20, le remplacement de la modalité A1 par la modalité A2 occasionne une diminution de la réponse observée, ceci indépendamment de la modalité retenue pour le facteur B. D'un point de vue graphique, les effets réels sont matérialisés par des droites parallèles. L'effet moyen est égal aux effets réels : il y a absence de couplage ou d'interaction. Dans la deuxième configuration de la Figure 20, le remplacement de la modalité A1 par la modalité A2 occasionne une diminution de la réponse observée, mais l'amplitude des effets réels dépend de la modalité retenue pour le facteur B. La présence d'une interaction faible se traduit graphiquement par des droites non parallèles. En pratique, la présence de couplages faibles perturbe peu l'additivité des effets moyens. Dans la troisième configuration de la Figure 20, les droites se croisent et témoignent d'une interaction forte. Dans ce cas, les couplages forts perturbent de manière importante l'additivité des effets moyens.

#### 4.4.2 Application au plan d'expériences mis en œuvre

Nous avons choisi de mener une analyse des résultats en traçant les graphes des effets et des interactions relatives aux paramètres (FSC, FSA, T, P) et aux réponses considérées (la tension de pile U et son impédance à 1kHz : Z).

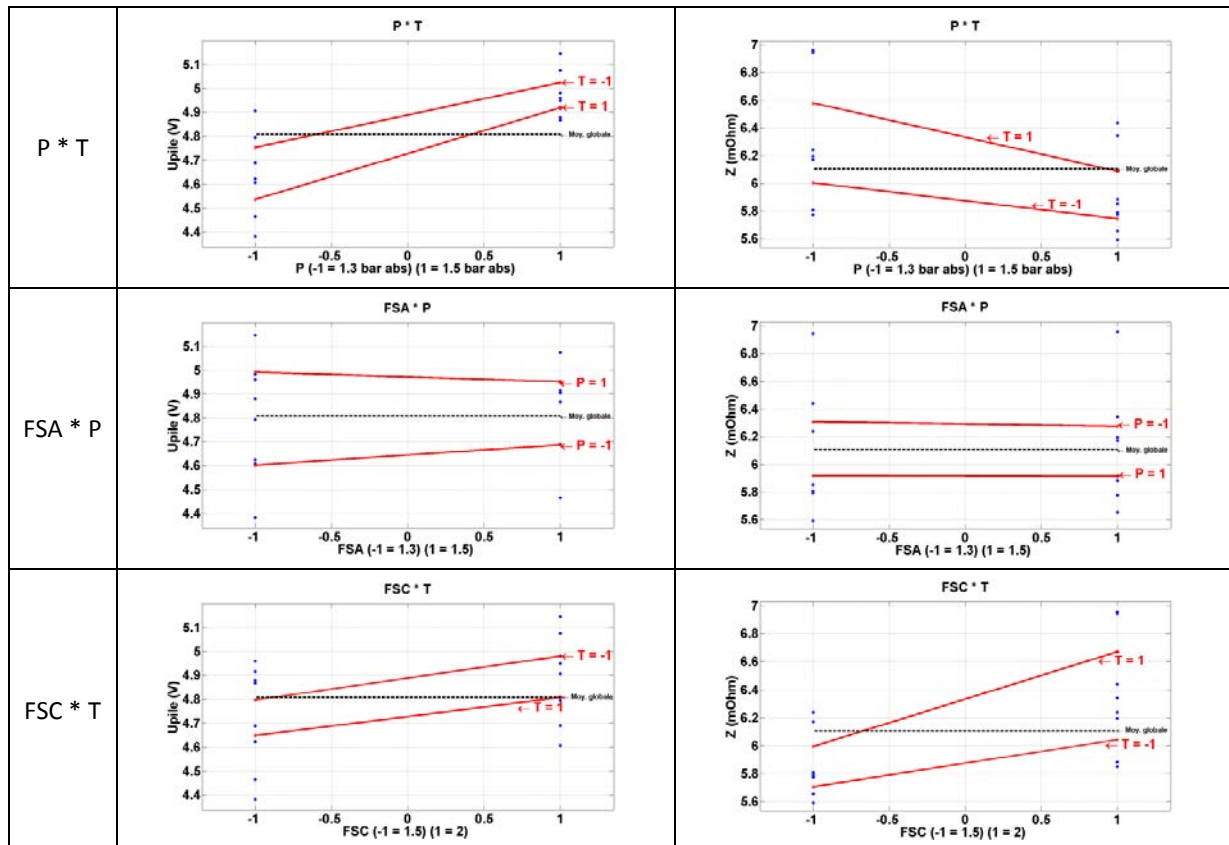
Le Tableau 5 regroupe les effets des paramètres opératoires sur U et Z à un courant de 110A et en début de cycle. Deux paramètres ont une grande influence sur la tension de la pile. La pression a un effet positif au niveau haut (80°C) alors que la température a un effet négatif quand elle s'accroît (de 75°C à 80°C) (possible assèchement des électrodes). Ceci est dû à en partie à l'augmentation de l'impédance de la membrane pour les températures plus élevées. Cette augmentation correspondant



à un plus grand état d'assèchement de la membrane. La pression au niveau haut (1,5 bar abs) tend à diminuer la valeur de l'impédance de la membrane ; avec l'augmentation de la pression (de 1,3 à 1,5 bar abs), une plus grande quantité d'eau favorise l'hydratation de la membrane. Le facteur de stœchiométrie anode n'a que peu d'effet sur la tension de pile et sur son impédance. Une augmentation du facteur de stœchiométrie cathode (de 1,5 à 2) tend à augmenter l'impédance et donc à assécher la membrane. L'augmentation du débit cathodique doit cependant améliorer la diffusion de l'oxygène des canaux des plaques bipolaires vers l'électrode et participer à une très légère augmentation de la tension de pile globale. Les interactions P \* T, FSA \* P et FSC \* T ont une légère incidence sur les performances de la pile.

Tableau 5 : Tableau des graphes des effets et des interactions pour un courant de 110A.

	Tension de la pile (U)	Impédance de la pile (Z)
FSC		
FSA		
T		
P		



Les graphes montrent notamment que les conditions considérées comme étant nominales ne conduisent pas aux meilleures performances de la PAC. Le comportement de cette pile est meilleur à 75°C qu'à 80°C, cela peut s'expliquer notamment par le fait que la pile expérimentée correspond à une PAC ayant déjà vieilli et subi des dégradations lors de campagnes d'essais antérieures.

En complément des graphes des effets des analyses de la variance (ANOVA) ont été réalisées pour les deux réponses : la tension de la pile (Tableau 6) et l'impédance de la membrane (Tableau 7).

L'analyse de la variance constitue un autre outil statistique communément utilisé dans la méthode des plans d'expériences pour déterminer et quantifier l'importance relative de paramètres vis-à-vis d'une réponse. L'objectif de l'ANOVA est de détecter et de hiérarchiser les influences des actions du modèle, défini par les facteurs choisis. Ceci revient à se demander si les variations de la réponse sont causées par les variations de l'action entre ses différents niveaux, ou par des fluctuations aléatoires (dispersion de la réponse).

Les tableaux ANOVA (Tableau 6 et Tableau 7) comportent sept colonnes [82]. La première colonne fait apparaître la source de variation (le facteur). La seconde correspond à la somme des carrés des écarts (SCE) due à la variance de la source (nombre intermédiaire qui permet de calculer la variance de chaque paramètre). La troisième colonne représente le pourcentage de contribution du facteur. La quatrième est le degré de liberté associé à chaque facteur. La cinquième, la variance qui représente le rapport  $SCE / ddl$  et la sixième colonne, le nombre du Fisher statistique calculé (qui est le rapport entre la variance induite par le facteur et la variance résiduelle de référence). La dernière colonne (Prob>F) permet de savoir si le facteur concerné est statistiquement significatif, avec un risque d'erreur de 10%.

Dans les Tableau 6 et Tableau 7, nous avons « grisé » les lignes correspondant aux facteurs que nous avons jugés significatifs. Dans l'ANOVA correspondant à la tension, le coefficient de stœchiométrie cathode, la pression, la température, l'interaction entre le coefficient de stœchiométrie anode et la pression, l'interaction entre la température et la pression apparaissent avoir des effets significatifs. Pour l'impédance, le coefficient de stœchiométrie cathode, la pression et la température, l'interaction entre le coefficient de stœchiométrie cathode et la température, l'interaction entre la température et la pression sont les facteurs significatifs. Nous utiliserons ces tableaux d'ANOVA dans le Chapitre 4 pour des comparaisons avec des résultats de simulation issus du modèle présenté dans le Chapitre 3.

Tableau 6 : ANOVA de la tension du stack pour un courant de 110A.

Source	SCE	%	ddl	Variance	F	Prob>F
FSC	1,17E-01	16,96	1	1,17E-01	664,159	0,025
FSA	2,00E-03	0,29	1	2,00E-03	11,339	0,184
Pression	4,28E-01	62,03	1	4,28E-01	2429,351	0,013
T	1,03E-01	14,95	1	1,03E-01	585,630	0,026
FSC*FSA	8,02E-11	0,00	1	8,02E-11	0,000	1,000
FSC*Pression	5,91E-03	0,86	1	5,91E-03	33,565	0,109
FSC*T	6,02E-04	0,09	1	6,02E-04	3,419	0,316
FSA*Pression	1,60E-02	2,31	1	1,60E-02	90,645	0,067
FSA*T	2,23E-04	0,03	1	2,23E-04	1,265	0,463
Pression*T	1,26E-02	1,83	1	1,26E-02	71,768	0,075
FSC*FSA*Pression	5,64E-04	0,08	1	5,64E-04	3,205	0,324
FSA*Pression*T	4,11E-04	0,06	1	4,11E-04	2,334	0,369
FSC*FSA*T	7,58E-05	0,01	1	7,58E-05	0,431	0,630
FSC*Pression*T	3,20E-03	0,46	1	3,20E-03	18,196	0,147
Erreur	1,76E-04	0,03	1	1,76E-04		
Total	6,89E-01	100,00	15			

Tableau 7 : ANOVA de l'impédance du stack pour un courant de 110A.

Source	SCE	%	ddl	Variance	F	Prob>F
FSC	1,03E+00	38,94	1	1,03E+00	835,98	0,022
FSA	1,33E-03	0,05	1	1,33E-03	1,08	0,488
Pression	5,63E-01	21,34	1	5,63E-01	458,12	0,030
T	8,40E-01	31,82	1	8,40E-01	683,00	0,024
FSC*FSA	1,49E-04	0,01	1	1,49E-04	0,12	0,787
FSC*Pression	2,58E-02	0,98	1	2,58E-02	21,00	0,137
FSC*T	1,17E-01	4,43	1	1,17E-01	95,00	0,065
FSA*Pression	8,24E-04	0,03	1	8,24E-04	0,67	0,563
FSA*T	2,15E-03	0,08	1	2,15E-03	1,75	0,412
Pression*T	5,42E-02	2,05	1	5,42E-02	44,10	0,095
FSC*FSA*Pression	2,17E-03	0,08	1	2,17E-03	1,77	0,411
FSA*Pression*T	3,23E-03	0,12	1	3,23E-03	2,63	0,352
FSC*FSA*T	1,05E-04	0,00	1	1,05E-04	0,09	0,819
FSC*Pression*T	4,64E-04	0,02	1	4,64E-04	0,38	0,649
Erreur	1,23E-03	0,05	1	1,23E-03		
Total	2,64E+00	100,00	15			

## 5 Conclusion

Dans la première section du chapitre, une présentation générale du principe de fonctionnement d'une PAC de type PEM entourée de ses principaux organes auxiliaires nécessaires à son bon fonctionnement a été faite. Les différents sous-systèmes composant le générateur ont été décrits. Une revue détaillée des composants formant la PAC a été menée ; les principales dégradations et modes de défaillances pouvant affecter les composants de l'empilement ont également été répertoriés et classés suivant différents critères : gravité, transitoires ou permanents.

Dans la suite du chapitre, nous avons évoqué l'importance des méthodes de détection et de correction de défauts, des stratégies de diagnostic et de maintenance. Des notions d'extension de la fiabilité et de la durée de vie des stacks ont été mentionnées à travers la présentation de générateur multi-stacks et de systèmes à PAC segmentée autorisant une continuité de service plus grande et potentiellement une maintenance simplifiée.

L'objectif principal de ce début de chapitre était d'expliquer le fonctionnement d'un système à PAC, de mettre en évidence sa complexité (hétérogénéité des matériaux mis en œuvre, difficultés liées à la gestion de l'eau présente sous forme liquide et gazeuse, ...) pour faire le lien avec le besoin d'accéder à des fiabilités de la PAC plus conformes à des applications « grand public ». L'accès à une plus grande fiabilité passe par une meilleure connaissance des impacts sur les performances électriques des incertitudes des paramètres opératoires, liés à la conception, à la fabrication de la PAC.

La dernière section du chapitre a été consacrée à une description d'essais expérimentaux d'un stack PEMFC. Une campagne d'essais a été organisée et analysée en suivant la méthodologie des plans d'expériences et en appliquant certains de ses outils. Les essais menés ont permis de mettre en évidence l'importance du contrôle de nombreuses variables pour atteindre un niveau de performance voulu. Ils ont également montré la variabilité des performances d'une PEMFC fonctionnant sous différentes conditions opératoires et suggéré l'importance d'une meilleure compréhension et évaluation de la propagation des incertitudes dans le fonctionnement de la PAC. Pour répondre à ce besoin, un modèle sera développé est décrit dans le chapitre 3.

Les essais menés sur banc d'essais ont eu plus précisément pour but d'étudier l'impact de la variation de paramètres opératoires (pression et stœchiométries des réactifs, température de pile) sur les performances électriques (tension de pile et impédance du stack). Une première détermination de l'effet des paramètres a été effectuée au courant nominal, en début de cycle de courant et sur une phase correspondant à un régime stationnaire de fonctionnement de la PAC.

Le calcul des mêmes effets pour d'autres niveaux de courants correspondant à d'autres instants du cycle serait plus difficile à mener. Le profil variable de courant introduit des dynamiques sur différents paramètres physiques qui se répercutent avec des constantes de temps sur la tension et l'impédance (ces constantes de temps génèrent d'ailleurs une hystérésis sur le graphe courant-tension). Le calcul des effets en mode « statique » est possible mais ne traduirait pas l'impact réel des paramètres.

Par ailleurs, une autre difficulté dans l'analyse des résultats par la méthode des plans d'expériences réside dans la présence d'une dégradation des performances au cours de la campagne d'essais. Cette

dégradation introduit un biais sur le calcul des effets et des interactions qu'il faudrait compenser en tentant par exemple une analyse grâce à un plan « anti-dérive » [83].

Le chapitre 2 donne des éléments méthodologiques utiles pour l'analyse des réponses d'un modèle déterministe soumis à une ou des propagations d'incertitudes paramétriques stochastiques.

## 6 Références

- [1] Figure issue du site internet de la société Ballard : <http://www.ballard.com> (dernière consultation : mars 2015).
- [2] J. Larminie, A. Dicks, « *Fuel Cell Systems Explained, 2nd Edition* », ISBN: 978-0-470-84857-9, 428 pages, février 2003.
- [3] D. Candusso (2013). « *Contribution à l'expérimentation de générateurs à piles à combustible de type PEM pour les systèmes de transport* ». Habilitation à Diriger des Recherches par l'ENS de Cachan, Ecole Doctorale Sciences Pratiques. Spécialité Génie Electrique. Soutenue le 30/01/2013 à Cachan.
- [4] B. Wahdame (2006). « *Analyse et optimisation du fonctionnement de piles à combustible par la méthode des plans d'expériences* ». Thèse UTBM / UFC soutenue le 21 novembre 2006. 238 pages.
- [5] K. Jiao et X. Li, « *Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells* », Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 37, n° 3, p. 221-291, juin 2011.
- [6] J. Wu, X.Z. Yuan, J.J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S. Wu, W. Merida, « *A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies* », J. Power Sources, (2008), Vol. 184, pp. 104-119.
- [7] W. Schmittinger, A. Vahidi, « *A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells* », J. Power Sources, (2008), Vol. 180, pp. 1-14.
- [8] J. Frisk, W. Boand, M. Hicks, M. Kurkowski, R. Atanasoski and A. Schmoeckel, « *MEA Component Durability, Fuel Cell* », Seminar San Antonio, (2004).
- [9] W. Li, M. Ruthkosky, M. Balogh, R. Makharia, S. Oh, « *Proceedings of the Fuel Cells Durability* », Washington, DC, (2006), pp. 101-114.
- [10] G-G. Park, Y-J. Sohn, T-H. Yang, Y-G. Yoon, W-Y. Lee, C-S. Kim, « *Effect of PTFE contents in the gas diffusion media on the performance of PEMFC* », J. Power Sources, (2004), Vol. 131, pp. 182-187.
- [11] J. Mirzazadeh, E. Saievar-Iranizad, L. Nahavandi, « *An analytical approach on effect of diffusion layer on ORR for PEMFCs* », J. Power Sources, (2004), Vol. 131, pp. 194-199.
- [12] Z. Qi, A. Kaufman, « *Improvement of water management by a microporous sublayer for PEM fuel cells* », J. Power Sources, (2002), Vol. 109, pp. 38-46.
- [13] F. Lufrano, E. Passalacqua, G. Squadrito, A. Patti, L. Giorgi, « *Improvement in the diffusion characteristics of low Pt-loaded electrodes for PEMFCs* », J. Appl. Electrochem, (1999), Vol. 4, pp. 445-448.
- [14] M.F. Mathias, J. Roth, J. Fleming and W. Lehnert In: W. Vielstich, H. Gasteiger and A. Lamm, « *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications vol. 3* », Wiley, (2003), pp. 525-534.
- [15] S. Escribano, J.- F. Blachot, J. Ethèvea, A Morina, R Mosdaleb, « *Characterization of PEMFCs gas diffusion layers properties* ». Journal of Power Sources, 156(1), pp 8-13.
- [16] J. St-Pierre, N. Jia, « *Successful demonstration of ballard PEMFCs for space shuttle applications* », J. New Mater. Electrochem. Syst, (2002), Vol. 5, pp. 263-271.
- [17] M. Oszcipok, D. Riemann, U. Kronenwett, M. Kreideweis, M. Zedda, « *Statistic analysis of operational influences on the cold start behaviour of PEM fuel cells* », J. PowerSources, (2005), Vol. 145, pp. 407-415.
- [18] E. Cho, « *A Study on Performance Degradation of PEMFC by Water Freezing* », Workshop on Fuel Cell Operation at Sub-Freezing Temperatures, (2005).
- [19] R. Borup, J. Davey, D. Wood, F. Garzon, M. Inbody, D. Guidry, « *PEM fuel cell durability* », DOE Hydrogen Program, (2004), Progress Report.

- [20] C. Charissoux, « *Rapport d'activité du LITEN* », (2004).
- [21] R. Rashapov, F. Imami, J. T. Gostick. « *A method for measuring in-plane effective diffusivity in thin porous media* ». International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 85, juin 2015, Pages 367-374.
- [22] J. Park, K. Jiao, X. Li, « *Numerical investigations on liquid water removal from the porous gas diffusion layer by reactant flow* », Applied Energy, 87 (2010), pp. 2180–2186.
- [23] N. Zamel, X. Li, J. Shen, « *Correlation for the effective gas diffusion coefficient in carbon paper diffusion media* », Energy and Fuels, 23 (2009), pp. 6070–6078
- [24] <http://www.platinor.fr/cours-or-platine.php>, (dernière consultation: 23/03/2015)
- [25] R.L. Borup, J.R. Davey, F.H. Garzon, D.L. Wood, M.A. Inbody, « *Proceedings of the Fuel Cells Durability* », first ed., Washington, DC, (2006), pp. 21-42.
- [26] C. Iojoiu, E. Guilminot, F. Maillard, M. Chatenet, J.-Y. Sanchez, E. Claude, E. Rossinet, « *Membrane and Active Layer Degradation Following PEMFC Steady-State Operation* », J. Electrochem. Soc. 154 (2007) B1115-B1120.
- [27] A. Taniguchi, T. Akita, K. Yasuda, Y. Miyazaki, « *Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation* », J. Power Sources, (2004), Vol. 130, pp. 42-49.
- [28] J.J. Baschuk, X. Li, « *Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells* », Int. J. Energy Res. 25 (2001) 695-713.
- [29] G. Hinds, « *NPL Report DEPC-MPE 002* », 2004, pp. 25-42.
- [30] Z. Qi, « *Proceedings of the Fuel Cells Durability* », Washington, DC, (2006), pp. 163-190.
- [31] A.B. LaConti, M. Hamdan and R.C. McDonald, in W. Vielstich, A. Lamm and H.A. Gasteiger (Editors), « *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications, Vol. 3* », John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2003, p. 647.
- [32] S. Qu, X. Li, M. Hou, Z. Shao, B. Yi, « *The effect of air stoichiometry change on the dynamic behavior of a proton exchange membrane fuel cell* », J. Power Sources, (2008), Vol.185, pp. 302-310.
- [33] G. Tian, D. Candusso, J-M. Kauffmann (février 2006). « *Rapport concernant le stage post-doctoral de TIAN Guangyu, professeur associé à l'Université Tshinghua (Chine)* ». Synthèse des travaux communiquée aux financeurs du stage (Ambassade de France en Chine, Fondation Franco Chinoise pour les Sciences et leurs Applications - FFCSA, Conseil Régional de Franche-Comté). 17 pages.
- [34] Rubio, M. A., Urquia, A. & Dormido, S., 2010. « *Diagnosis of performance degradation phenomena in PEM fuel cells* ». International Journal of Hydrogen Energy, 35(7), pp. 2586–2590.
- [35] Buie, C.R., Posner, J.D., Fabian, T., Cha, S.-W., Kim, D., Prinz, F.B., Eaton, J.K. & Santiago, J.G. « *Water management in proton exchange membrane fuel cells using integrated electroosmotic pumping* ». Journal of Power Sources, (2006), 161(1), pp. 191–202.
- [36] Li, H., Tang, Y., Wang, Z., Shi, Z., Wu, S., Song, D., Zhang, Jianlu, Fatih, K., Zhang, Jiujun, Wang, H., Liu, Z., Abouatallah, R. & Mazza, A. « *A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell* ». Journal of Power Sources, (2008), 178(1), pp. 103–117.
- [37] Barbir, F., Gorgun, H. & Wang, X. « *Relationship between pressure drop and cell resistance as a diagnostic tool for PEM fuel cells* ». Journal of Power Sources, (2005), 141(1), pp. 96–101.



- [38] Eckl, R., Zehner, W., Leu, C. & Wagner, U. « *Experimental analysis of water management in a self-humidifying polymer electrolyte fuel cell stack* ». Journal of Power Sources, (2004), 138(1-2), pp. 137–144.
- [39] Yousfi-Steiner, N., Moçotéguy, Ph, Candusso, D, Hissel, D, Hernandez, A & Aslanides, A. « *A review on PEM voltage degradation associated with water management: Impacts, influent factors and characterization* ». Journal of Power Sources, (2008), 183(1), pp. 260–274.
- [40] Park, Y. & Caton, J. « *Development of a PEM stack and performance analysis including the effects of water content in the membrane and cooling method* ». Journal of Power Sources, (2008), 179(2), pp. 584–591.
- [41] Liu, X., Guo, H. & Ma, C. « *Water flooding and two-phase flow in cathode channels of proton exchange membrane fuel cells* ». Journal of Power Sources, (2006), 156(2), pp. 267–280.
- [42] Riascos, L.A.M., Simoes, M.G. & Miyagi, P.E. « *A Bayesian network fault diagnostic system for proton exchange membrane fuel cells* ». Journal of Power Sources, (2007), 165(1), pp. 267–278.
- [43] Herrera, O., Mérida, W. & Wilkinson, D.P., 2009. « *Sensing electrodes for failure diagnostics in fuel cells* ». Journal of Power Sources, 190(1), pp. 103–109.
- [44] Shao, Y., Yin, G. & Gao, Y., 2007. « *Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell* ». Journal of Power Sources, 171(2), pp. 558–566.
- [45] Van Nguyen, T. & Knobbe, M.W., 2003. « *A liquid water management strategy for PEM fuel cell stacks* ». Journal of power sources, 114(1), pp. 70–79.
- [46] Knights, S., 2004. « *Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC* ». Journal of Power Sources, 127(1-2), pp. 127–134.
- [47] Taniguchi, A., Akita, T., Yasuda, K. & Miyazaki, Y., 2004. « *Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation* ». Journal of Power Sources, 130(1-2), pp. 42–49.
- [48] Xue, X., Tang, J., Sammes, N. & Ding, Y., 2006. « *Model-based condition monitoring of PEM fuel cell using Hotelling T2 control limit* ». Journal of Power Sources, 162(1), pp. 388–399.
- [49] A. J. D. Real, A.J., Arce, A. & Bordons, C., 2007. « *Development and experimental validation of a PEM fuel cell dynamic model* ». Journal of Power Sources, 173(1), pp. 310–324.
- [50] Moçotéguy, Philippe, AL-Nasrawi, B. & Aslanides, Antoine, 2007. « *Field testing of Vaillant EURO 2 PEM Fuel Cell. Heating Appliance for  $\mu$ -CHP in residential application* ». In International workshop on degradation issues in fuel cells. Hersonessos, Grèce.
- [51] L.A.M Riascos, Simoes, M.G. & Miyagi, P.E., 2007. « *A Bayesian network fault diagnostic system for proton exchange membrane fuel cells* ». Journal of Power Sources, 165(1), pp. 267–278.
- [52] Rodatz, P., Büchi, F., Onder, C. & Guzzella, L., 2004. « *Operational aspects of a large PEFC stack under practical conditions* ». Journal of Power Sources, 128(2), pp. 208–217.
- [53] S. Wasterlain (2010). « *Approches expérimentales et analyse probabiliste pour le diagnostic de pile à combustible de type PEM* ». Thèse UFC - IFSTTAR, soutenue le 4 février 2010. 298 pages.
- [54] N. Steiner (2009). « *Diagnostic non intrusif de groupes électrogènes à piles à combustible de type PEMFC* ». Thèse UFC / Eifer-EDF / IFSTTAR, soutenue le 3 décembre 2009. 205 pages.

- [55] Li, H., Tang, Y., Wang, Z., Shi, Z., Wu, S., Song, D., Zhang, Jianlu, Fatih, K., Zhang, Jiujun, Wang, H., Liu, Z., Abouatallah, R. & Mazza, A., 2008. « *A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell* ». *Journal of Power Sources*, 178(1), pp. 103–117.
- [56] M. Watanabe, M., Uchida, H., Seki, Y., Emori, M. & Stonehart, P., 1996. « *Self-Humidifying Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells* ». *Journal of The Electrochemical Society*, 143(12), p. 3847.
- [57] X. Liu., Guo, H. & Ma, C., 2006. « *Water flooding and two-phase flow in cathode channels of proton exchange membrane fuel cells* ». *Journal of Power Sources*, 156(2), pp. 267–280.
- [58] Voss, H., Wilkinson, D., Pickup, P., Johnson, M. & Basura, V., 1995. « *Anode water removal: a water management and diagnostic technique for solid polymer fuel cells* ». *ElectrochimicaActa*, 40(3), pp. 321–328.
- [59] Park, Y. & Caton, J., 2008. « *Development of a PEM stack and performance analysis including the effects of water content in the membrane and cooling method* ». *Journal of Power Sources*, 179(2), pp. 584–591.
- [60] Rodatz, P., Büchi, F., Onder, C. & Guzzella, L., 2004. « *Operational aspects of a large PEFC stack under practical conditions* ». *Journal of Power Sources*, 128(2), pp. 208–217.
- [61] Buie, C.R., Posner, J.D., Fabian, T., Cha, S.-W., Kim, D., Prinz, F.B., Eaton, J.K. & Santiago, J.G., 2006. « *Water management in proton exchange membrane fuel cells using integrated electroosmotic pumping* ». *Journal of Power Sources*, 161(1), pp. 191–202.
- [62] Barbir, F., Gorgun, H. & Wang, X., 2005. « *Relationship between pressure drop and cell resistance as a diagnostic tool for PEM fuel cells* ». *Journal of Power Sources*, 141(1), pp. 96–101.
- [63] Litster, S., Buie, C.R. & Santiago, J.G., 2009. « *Engineering model for coupling wicks and electroosmotic pumps with proton exchange membrane fuel cells for active water management. ElectrochimicaActa* », 54(26), pp. 6223–6233.
- [64] M. Lebold, M. Thurston, « *Open standards for condition-based maintenance and prognostic systems* », 5th Annual maintenance and reliability conference (2001).
- [65] M. Pecht, « *Prognostics and health management of electronics* », Wiley Online Library (2008).
- [66] R. Onanena, L. Oukhellou, D. Candusso, A. Same, D. Hissel, P. Aknin, « *Estimation of fuel cell operating time for predictive maintenance strategies* ». *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(15), pp. 8022-8029.
- [67] R. Onanena, L. Oukhellou, D. Candusso, F. Harel, D. Hissel, P. Aknin, « *Fuel cells static and dynamic characterizations as tools for the estimation of their ageing time* ». *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(2), pp. 1730-1739.
- [68] Poirot-Crouvezier, J.-P. & Roy, F., 2006. *GENEPAC Project: « Realization of a fuel cell stack prototype dedicated to the automotive application »*. In WHEC 16. Lyon, France, pp. 1–5.
- [69] A. De Bernardinis, « *Synthesis on power electronics for large fuel cells: From power conditioning to potentiodynamic analysis technique* ». *Energy Conversion and Management*, 84, pp. 174-185.
- [70] Adcock, P., Kells, A. & Jackson, C., 2008. « *PEM Fuel Cells for Road Vehicles. In EET-2008 European Ele-Drive Conference International Advanced Mobility Forum. Geneva* », Switzerland.
- [71] Palma Fanjul, L.M., 2006. « *Design considerations for DC-DC converters in fuel cell systems* », Texas A&M University.

- [72] Palma, L. & Enjeti, P.N., 2009. « *A Modular Fuel Cell, Modular DC–DC Converter Concept for High Performance and Enhanced Reliability* », IEEE Transactions on Power Electronics, 24(6), pp. 1437–1443.
- [73] Schunk Group, 2012. Schunk Group Fuel Cells. <http://www.schunk-group.com/fr/page-daccueil/> (dernière consultation le 23/03/2015).
- [74] A. Hernandez, D. Hissel, R. Outbib, « *Fuel cell fault diagnosis: A stochastic approach* », IEEE International Symposium on Industrial Electronics, 1-7, pp. 1984–1989.
- [75] A. Hernandez, « *Diagnostic d'une pile à combustible de type PEMFC* », Thèse de Doctorat préparée au L2ES. Soutenue en novembre 2006.
- [76] F. Harel, D. Candusso, X. François, M-C. Péra, D. Hissel, J-M. Kauffmann (janvier 2005). « *Expérimentations sur piles à combustible à membrane de faibles puissances.* », Rapport INRETS LTE N°0503. 92 pages.
- [77] F. Harel, X. François, S. Jemei, S. Moratin, « *Conception et réalisation d'un banc d'essais pour piles à combustible à membrane de faibles puissances.* », Rapport INRETS-L2ES – LTE 0310.
- [78] D. Candusso, R. Glises, D.Hissel, J-M. Kauffmann, M-C. Péra (octobre 2007). Pile à combustible PEMFC et SOFC. « *Description et gestion du système. Techniques de l'Ingénieur. Génie énergétique* », 11 p. BE8595. Editeur T.I. 11 pages.
- [79] F. Harel, D. Hissel, M-C. Péra, A. De Bernardinis, R. Lallemand, G. Coquery, S. Raël, B. Davat, « *First experimental results on a 5kW PEMFC testing bench linked to constraints of the "transportation systems"* », EPEFC'03, 2nd European Polymer Electrolyte Fuel Cell Forum, July 2003, Lucerne (Switzerland), pp. 507-516, ISBN 3-905592 13-4.
- [80] D. Candusso, F. Harel, X. François, A. De Bernardinis, M-C. Péra, D. Hissel, « *Experimental study of a 5kW PEM fuel cell for transportation applications* », FDFC'04 France Deutschland Fuel Cell Conference, pp. 355-360, ISBN 2914279-16-7, Belfort (France), 2004.
- [81] D. Hissel, M.C. Péra, D. Candusso, F. Harel, S. Bégot, « *Characterization of Polymer Electrolyte Fuel Cell for embedded generators. Test bench design and methodology* », Chapitre de "Advances in fuel cells", Research Signpost, Editeur Xiang-Whu Zhang, North Carolina State Univ., 2005.
- [82] M. Pillet, « *Les plans d'expériences par la méthode Taguchi* », Paris : Les Ed. d'Organisation, 1999, c1997, ISBN : 2-7081-2031-X.
- [83] J. Goupy, « *La méthode des plans d'expériences : optimisation du choix des essais & de l'interprétation des résultats* », Paris : Dunod, c1988, ISBN : 2-04-018732-4.
- [84] M. Guingand, D. Remond, J. P. De Vaujany. « *Face gear width prediction using the DOE method* », Journal of Mechanical Design, Vol. 130, n°10, 21 août 2008, pp. 1-6.
- [85] Témoignage de l'association Expérimentique [1996-2005]; sous la coordination de F. Louvet et L. Delplanque, « *Design of experiments : une approche pragmatique et illustrée : the French touch* », Orléans : Expérimentique, DL 2005 ISBN : 2-9525126-0-4.

## Chapitre II

# Introduction d'incertitudes dans la modélisation : éléments méthodologiques et état de l'art dans le domaine des PAC

---

Introduction.....	60
1 Notion d'incertitude.....	61
2 Classification des incertitudes dans le domaine des PAC .....	62
3 Mode de représentation des incertitudes .....	64
3.1 Loi normale.....	64
3.2 Loi uniforme .....	65
3.3 Loi gamma .....	65
3.4 Exemple d'application de loi statistique dans l'analyse de la fiabilité de PAC.....	67
4 Outils d'analyse et de caractérisation de distributions statistiques .....	68
4.1 Le coefficient de variation (CoV) .....	68
4.2 Le coefficient d'aplatissement.....	68
4.3 Le coefficient d'asymétrie .....	69
5 Intégration des incertitudes dans un modèle numérique .....	70
6 Analyse bibliographique des modèles de PAC introduisant des notions de fiabilité .....	71
6.1 Etat de l'art.....	71
6.1.1 Mawardi et al.....	71
6.1.2 Placca et al.....	72
6.1.3 Autres auteurs .....	74
7 Exemple d'introduction d'incertitudes dans un modèle de PAC « simple » .....	74
7.1 Expression de la loi courant – tension utilisée .....	74
7.2 Procédure d'intégration des incertitudes et analyses.....	77
8 Conclusion .....	80
9 Références.....	81

## Introduction

Le chapitre 1 a mis en évidence le besoin d'accéder à de meilleures connaissances et déterminations des effets d'incertitudes paramétriques sur les performances d'une PEMFC. Les incertitudes prises en compte concernaient essentiellement des paramètres opératoires (température de l'empilement, pressions et stœchiométries des réactifs) à contrôler pour atteindre des performances élevées de la PAC.

Dans ce chapitre 2, nous allons commencer par préciser la notion d'incertitude (section 1) puis d'autres types d'incertitudes relatives au comportement des piles vont être évoqués et catégorisés (section 2).

Nous allons ensuite préciser des éléments méthodologiques concernant le mode de représentation des incertitudes, la manière de les analyser d'un point de vue statistique et les techniques permettant leur intégration dans un modèle numérique (sections 3 à 5).

La section 6 offre une analyse bibliographique de modèles de PAC introduisant des incertitudes et des aspects stochastiques. Les travaux qui seront cités peuvent potentiellement s'inscrire dans la démarche physico-fiabiliste évoquée dans l'introduction générale.

Dans la dernière section du chapitre, nous présentons un modèle simple de PEMFC reposant sur une loi courant-tension statique. Son expression fait appel à des coefficients semi-empiriques sur lesquels des incertitudes sont introduites. L'objectif est double. Tout d'abord, l'exemple permet d'illustrer la démarche par un cas simple. Ensuite, il nous permet de montrer les limites d'une telle modélisation et l'intérêt de développer un modèle de connaissance dynamique tel que celui proposé au chapitre 3.

Le chapitre se conclut sur une brève synthèse des points abordés dans le chapitre et sur cette dernière constatation.

# 1 Notion d'incertitude

Le dictionnaire Larousse définit l'incertitude comme étant le "*caractère de ce qui est incertain*". En fonction du domaine d'intérêt, la définition des incertitudes varie.

La littérature scientifique et technique fait apparaître différentes méthodes de classification des incertitudes et de leurs sources. Le plus souvent, les incertitudes sont classées suivant deux types : incertitude aléatoire et incertitude épistémique [1]. Le premier étant irréductible et dû à la variabilité naturelle des phénomènes aléatoires présents. Le deuxième est lié à un manque de connaissances qui peut être en partie comblé en procédant à un recueil de données supplémentaires, à une consultation d'experts, à des essais accélérés, etc.

Dans l'article de Felipe Aguirre et al. [1], une discussion sur la validité de cette distinction est proposée. Les auteurs montrent qu'elle a des répercussions sur le choix de la théorie à utiliser pour représenter les différents types d'incertitudes.

L. Placca [3] propose dans son manuscrit de thèse une définition des incertitudes dans différents domaines scientifiques. Des définitions brèves issues de ce travail de thèse sont données ci-dessous :

- Les incertitudes épistémiques : elles concernent le manque de connaissance ou d'information dans chaque phase du processus de modélisation.
- Les incertitudes aléatoires : elles sont inhérentes à la variation d'un système physique ou à un environnement considéré.
- Les incertitudes d'ambigüités : imprécision dans l'utilisation des expressions et des termes.
- Les incertitudes d'interactions : elles concernent les interactions non anticipées entre événements nombreux.

En complément de ces définitions, nous proposons le Tableau 1, issu de [2], qui fait la synthèse des différents types d'incertitudes, précise leur nature et les moyens de les réduire.

Tableau 1 : Typologie des incertitudes et moyens d'action [2].

Type d'incertitude		Nature des incertitudes	Moyen de les réduire
Incertitudes aléatoires	Incertitudes intrinsèques (naturelles)	Paramètres environnementaux, variabilité spatiale ou temporelle des propriétés des matériaux	Ne peuvent être ni réduites ni supprimées – elles peuvent seulement être quantifiées (développement de connaissances, acquisition de données) et prises en compte
Incertitudes épistémiques	Incertitude de modèle : modèle physique	Relation empiriques et théoriques pour décrire les processus physiques (adéquation du modèle pour décrire la réalité)	Peuvent être réduite en améliorant les connaissances et les modèles
	Incertitude de modèle : distribution statistique	Liées au caractère limité des données disponibles (échantillonnage), au mode de collecte ...	Peuvent être réduites en soignant la collecte des données (plus nombreuses, plus précises)
Incertitudes ontologiques	Erreurs humaines et d'organisation	Opérateurs, procédures, équipement et coordination entre les intervenants	Peuvent être réduites par une meilleure organisation et des compétences accrues (contrôle, qualité, formation)

Il nous semble intéressant de retranscrire ici la conclusion de l'article [1] qui pose bien la problématique actuelle du traitement des incertitudes dans différents domaines d'intérêt techniques et scientifiques.

« L'état de l'art présenté dans cet article concerne deux aspects en rapport avec la sûreté de fonctionnement : - La nature du hasard, où l'on a pu voir que s'il est possible de soutenir qu'une large catégorie d'entre eux est de nature épistémique, cette position atteint ses limites dès lors que l'on envisage des systèmes chaotiques, et s'avère incorrecte dans le domaine quantique (le hasard quantique pouvant, dans l'état actuel des connaissances humaines, être considéré comme un hasard fondamental, irréductible). La question sous-jacente pour le fiabiliste est de savoir dans quelle catégorie de hasard les défaillances doivent être rangées, la réponse dépend certainement du domaine technique traité et du type de défaillances envisagé. - Les cadres théoriques permettant de traiter l'incertain, le pur cadre probabiliste s'avérant, selon un point de vue maintenant largement partagé, insuffisant pour traiter des cas où l'incertitude épistémique est importante, car ne permettant pas de distinguer l'inconnu de l'équiprobable. De ce point de vue les cadres théoriques permettant d'intégrer et de propager les incertitudes dans le domaine de la sûreté de fonctionnement font l'objet de travaux très actifs à l'heure actuelle. ».

## **2 Classification des incertitudes dans le domaine des PAC**

Dans notre étude, les incertitudes relatives aux cellules de PAC ont été classées dans trois catégories suivant leur nature.

La première catégorie d'incertitudes se rapporte aux paramètres opératoires. Ces paramètres sont les paramètres d'entrée que l'on contrôle dans un système à PAC. Par exemple :

- la pression d'entrée des gaz,
- la température de fonctionnement,
- les débits des gaz en entrées de pile,
- l'humidité relative des gaz en entrée.

L'incertitude pouvant être observée sur ces paramètres est liée aux systèmes de mesure, de contrôle et aux actionneurs. Les capteurs utilisés ont des erreurs de mesure tout comme les actionneurs présentent une erreur de réponse. Les asservissements ne sont pas non plus parfaits. La figure 1 représente des mesures de la température en sortie de la pile sur le circuit caloporteur, mesures réalisées lors des expériences présentées à la fin du chapitre 1 (température de référence : 80°C). On peut observer de légères oscillations et erreurs liées aux régulations et aux organes associés (exemple : vanne de mélange). La régulation est d'autant plus compliquée que le courant de la PAC varie et que par conséquent, la chaleur à évacuer dans le circuit caloporteur est également variable.

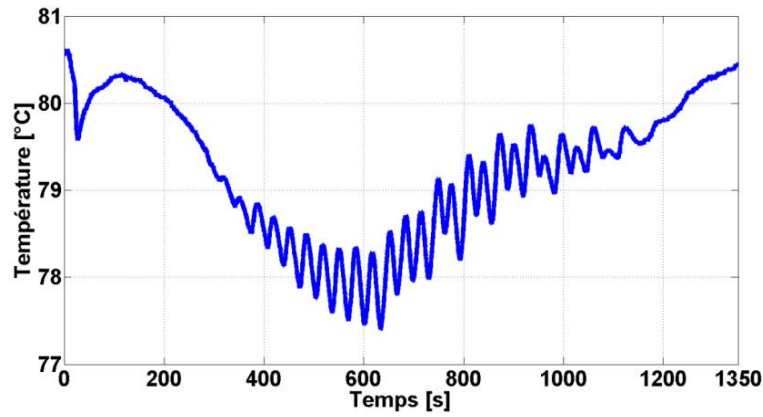


Figure 1 : Exemple de la mesure de la température de l'eau en sortie de la PAC sur le circuit caloporteur du banc d'essais.

La seconde catégorie d'incertitudes concerne les paramètres intrinsèques de la PAC. Ces paramètres correspondent à des coefficients physiques propres à la cellule ; ils peuvent faire référence à une dimension (épaisseur, longueur), à une propriété physique d'un matériau (conductivité thermique/électrique, une porosité). Ces incertitudes sont notamment dues à des variations enregistrées lors du processus de fabrication. Il n'est en effet pas possible de produire deux objets parfaitement identiques et les différences peuvent conduire à un fonctionnement moins bon (ou meilleur si l'on a de la chance) que celui initialement prévu. Ces variations, par exemple sur la porosité des couches de diffusion, peuvent également se produire in-situ : la membrane va se dilater ou se contracter en fonction de sa charge en eau et donc appliquer plus ou moins d'effort sur la GDL. Cet effort va modifier la porosité de la couche poreuse et donc changer la diffusion des gaz à travers cet élément. R. Rashapov et al., [4] présentent une méthode de mesure de la porosité des couches de diffusion sous différentes contraintes de compression. Sur la Figure 2, issue de cet article, on peut observer l'influence de la variation de porosité sur le coefficient de diffusion. La variation de ce coefficient va directement impacter les performances électriques de la pile en diminuant ou en favorisant la diffusion des gaz à travers la couche.

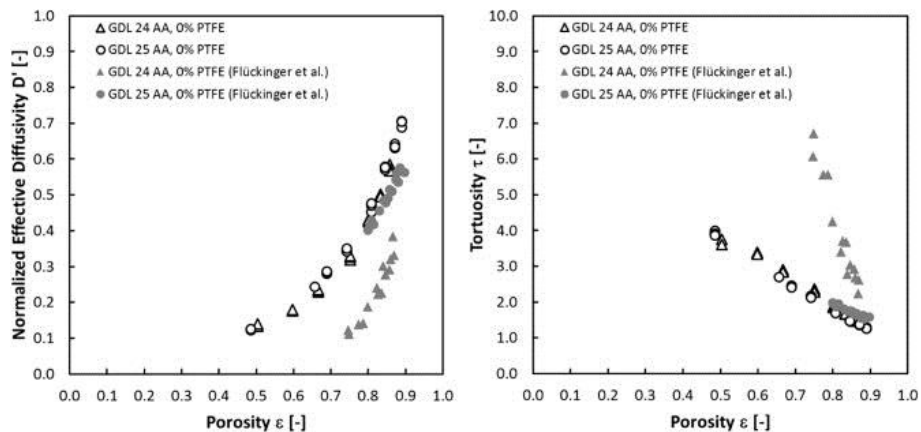


Figure 2 : Diffusion effective normalisée en fonction de la porosité. Tortuosité en fonction de la porosité [4].



La dernière catégorie regroupe les incertitudes de modélisation et plus particulièrement celles affectant les coefficients semi-empiriques présents dans les équations mathématiques. Ces coefficients sont très utilisés dans la modélisation des systèmes PAC, notamment dans les relations semi-empiriques des lois courant de pile – tension de PAC. Les coefficients présents dans ces relations ont été identifiés grâce à des expérimentations réalisées sur un système particulier et lui sont donc intrinsèquement liés. Un exemple d'une telle modélisation semi-empirique sera présenté en fin de chapitre.

### 3 Mode de représentation des incertitudes

L'analyse fiabiliste se base sur des scénarii de défaillance. Chaque scénario peut être associé à un type de distribution ou loi statistique. Les incertitudes qui sont décrites par des lois de probabilités traduisent la nature que nous voulons accorder à l'incertitude. Nous pouvons distinguer trois scénarii possibles :

- 1- une loi de Gauss (ou normale) pour une incertitude optimiste ou optimale,
- 2- une loi uniforme pour une incertitude non contrôlée ou pessimiste,
- 3- une loi Gamma (ou Weibull) pour une incertitude appelée « réaliste ».

Ces trois lois sont brièvement décrites ci-dessous.

#### 3.1 Loi normale

Elle est également appelée loi gaussienne, loi de Gauss ou loi de Laplace-Gauss [5]. C'est l'une des lois probabilistes les plus utilisées pour modéliser des phénomènes naturels issus de plusieurs événements aléatoires. C'est une loi continue qui dépend de deux paramètres : la moyenne ( $\bar{x}$ ) et l'écart-type ( $\sigma$ ). La forme standard de la loi est exprimée comme suit :

$$f_X(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\cdot\pi}} \cdot e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\bar{x}}{\sigma}\right)^2} \quad (\text{E2.1})$$

La Figure 3 représente différentes formes de la loi obtenue pour différentes valeurs des paramètres de forme, deux valeurs pour la moyenne (0 et 2) et un carré de l'écart-type qui varie entre 0.2 et 5.

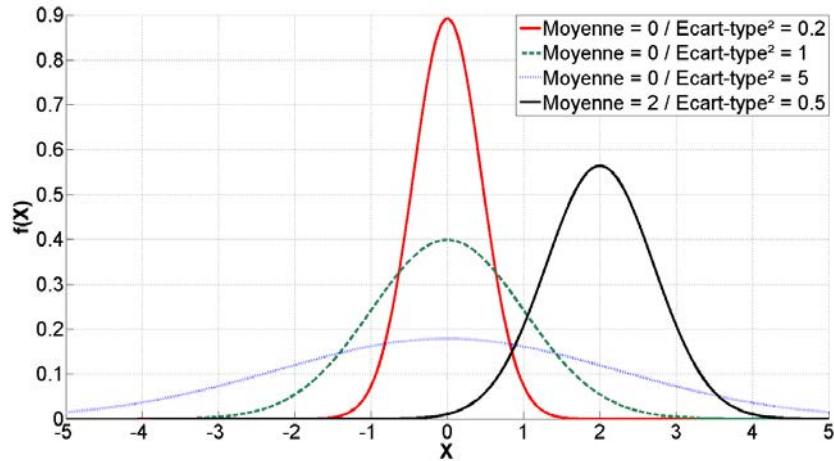


Figure 3 : Fonction de densité de probabilité  $f(x)$  d'une distribution normale en fonction de ses paramètres de forme.

### 3.2 Loi uniforme

D'après [5], la densité de probabilité de cette loi est définie sur un intervalle  $[a, b]$  comme suit :

$$f_X(x) = \begin{cases} \frac{1}{b-a} & \text{pour } a \leq x \leq b, \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{E2.2})$$

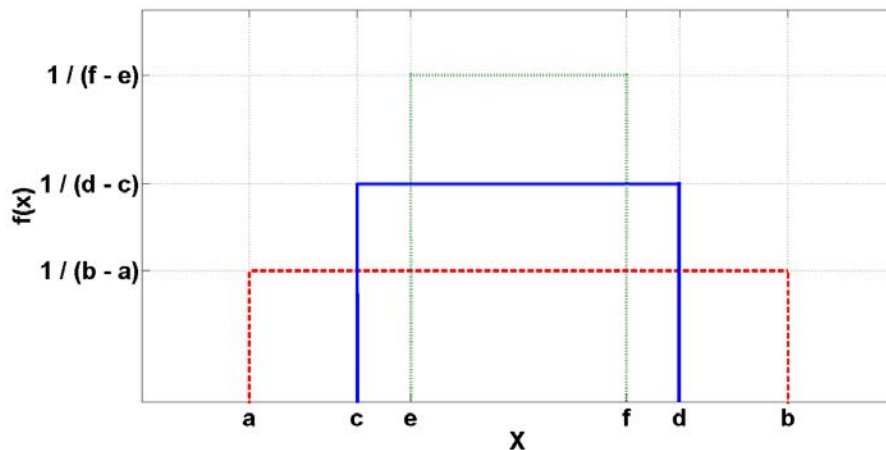


Figure 4 : Fonction de densité de probabilité  $f(x)$  d'une distribution uniforme.

### 3.3 Loi gamma

D'après [5], cette loi de probabilité est définie entre une limite et l'infini. La forme standard de la loi est exprimée comme suit :

$$f(x) = \frac{\alpha^p}{\Gamma(p)} x^{p-1} \cdot e^{-\alpha x} \quad (\text{E2.3})$$

Les coefficients  $\alpha$  et  $p$  sont les paramètres de forme de la loi. Ils sont liés à la moyenne ( $\bar{x}$ ) et au coefficient de variation ( $V_x$ ) de la variable aléatoire  $x$ .

$$\alpha = p/\bar{x} \quad (\text{E2.4})$$

$$p = 1/V_x^2 \quad (\text{E2.5})$$

Le facteur de normalisation  $\Gamma(p)$  est la valeur de la fonction gamma d'EULER pour  $p > 0$  et est défini comme suit :

$$\Gamma(p) = \int_0^{\infty} t^{p-1} \cdot e^{-t} \cdot dt \quad (\text{E2.6})$$

La Figure 5 présente différentes formes de la loi par rapport aux valeurs de  $\alpha$  et  $p$ . Sur cette figure, le coefficient  $\alpha$  est fixé à 1 et  $p$  varie de 0.5 à 5. Ce type de loi de probabilité est utilisé pour des sollicitations de type aléatoire pour lesquelles on observe (ou on pense) qu'il y a, d'un point de vue physique, des phénomènes de déplacement de la moyenne et d'asymétrie prédominants par rapport à ceux d'aplatissement.

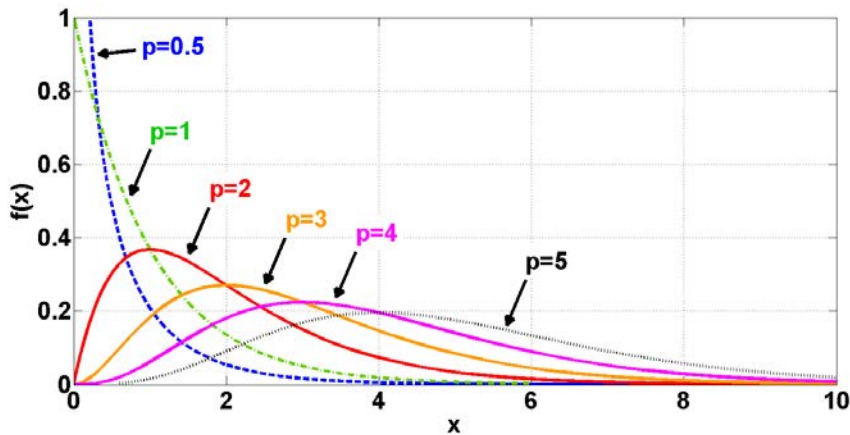


Figure 5 : Fonction de densité de probabilité  $f(x)$  d'une distribution gamma en fonction de ces paramètres (avec  $\alpha = 1$  et différentes valeurs de  $p$ ).

Un exemple d'application de cette loi dans le domaine de la PAC est donné dans le paragraphe suivant.

### 3.4 Exemple d'application de loi statistique dans l'analyse de la fiabilité de PAC

Un constructeur comme Daimler / Mercedes considère que ses systèmes PAC sont fiables ; il reconnaît aussi cependant qu'ils ne présentent pas encore des caractéristiques suffisantes en termes de durée de vie [6]. C'est qu'en fait la durée de vie, et la fiabilité, dépendent aussi de la taille de l'empilement [6]. Les stacks prévus pour équiper les véhicules sont dotés de plusieurs centaines de cellules individuelles. Un défaut rencontré sur l'une d'entre elles peut entraver, voire empêcher, le fonctionnement du stack complet. Une approche théorique faisant appel à des notions de statistiques (emploi de distributions de Weibull) et développée par Daimler / Mercedes suggère que la durée de vie d'un stack a plus de chances d'être courte dès lors qu'il comporte un nombre de cellules plus élevé [6]. A contrario, et toujours d'un point de vue statistique, un nombre plus élevé de cellules couplées à des mesures de tension unitaires permet de mieux prédire la durée de vie de l'empilement et de programmer des phases éventuelles de maintenance (Figure. 6) [7].

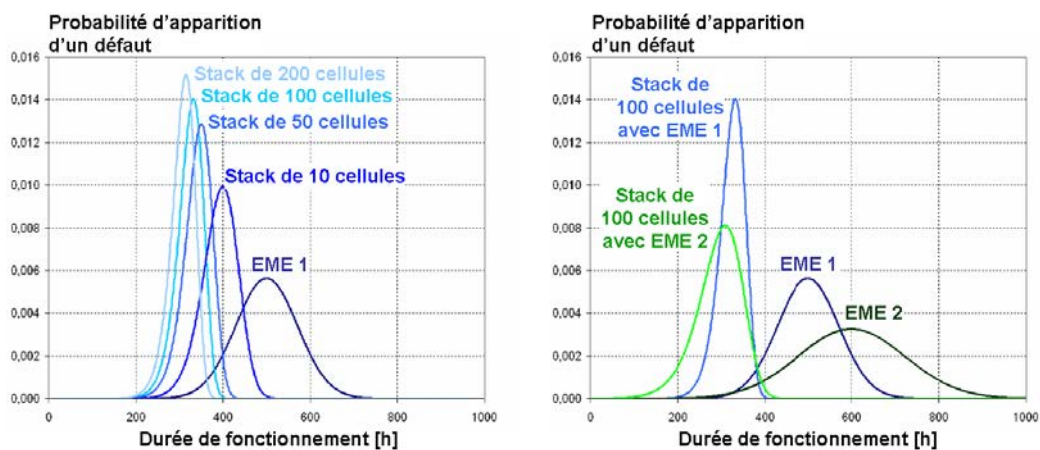


Figure. 6 : Approche statistique développée par Daimler / Mercedes permettant d'illustrer le rapport entre la fiabilité d'un empilement et son nombre de cellules unitaires [6]. Modélisation des probabilités d'apparition des défauts par des lois de Weibull.

L'accroissement de la durée de vie et de la fiabilité des générateurs d'énergie à PAC passe certainement avant tout par la réalisation de progrès notables sur les composants du système, en particulier sur les cellules de la pile, sur une conception et un contrôle plus abouti du générateur. Mais en complément de ces améliorations, que l'on pourrait qualifier d'intrinsèques, nous avons aussi vu qu'il était également envisageable de réfléchir à des solutions techniques autres permettant d'augmenter la disponibilité de fonctionnement et la fiabilité des générateurs PAC (Chapitre 1, section 3.5).

## 4 Outils d'analyse et de caractérisation de distributions statistiques

Les analyses statistiques qui seront effectuées sur des distributions présentées au chapitre 4 se basent sur le calcul d'indicateurs. Ces derniers coefficients utilisés comme descripteurs de formes permettent de caractériser la nature d'une distribution. Dans nos travaux, nous avons utilisé le coefficient de variation (COV), le coefficient d'aplatissement (ou « kurtosis » en anglais) et le coefficient d'asymétrie également appelé « skewness ». Ces trois coefficients sont décrits ci-dessous.

### 4.1 Le coefficient de variation (CoV)

Ce paramètre de forme correspond au rapport entre l'écart-type ( $\sigma$ ) et la moyenne ( $\bar{x}$ ). Il est l'image du « pourcentage d'incertitudes ».

$$CoV = \frac{\sigma}{\bar{x}} \quad (\text{E2.7})$$

### 4.2 Le coefficient d'aplatissement

Le coefficient d'aplatissement ou « kurtosis » est une autre caractéristique de forme d'une distribution. Il correspond à une mesure de l'étalement d'une distribution de variable aléatoire réelle (prenant des valeurs  $x_i$ ). La forme standard est définie par :

$$kurtosis = \frac{\mu_4}{\sigma^4} \quad (\text{E2.8})$$

Où  $\mu_4$  est défini par :

$$\mu_4 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^4 \quad (\text{E2.9})$$

Sur la figure ci-dessous (Figure. 7), sont représentées différentes lois de probabilités classiques avec leur valeur de kurtosis associée (les valeurs de kurtosis sont normalisées).

Un coefficient d'aplatissement faible correspond à une distribution qui tend à s'aplatir au niveau de sa moyenne et à des queues de distribution étroites. Alors qu'un coefficient élevé traduit une distribution qui tend à être pointue en sa moyenne et à présenter des queues de distribution épaisses. Un coefficient d'aplatissement égal à 3, ou zéro en cas de normalisation, est caractéristique d'une loi normale, courbe noire (N, 0) sur la Figure. 7.

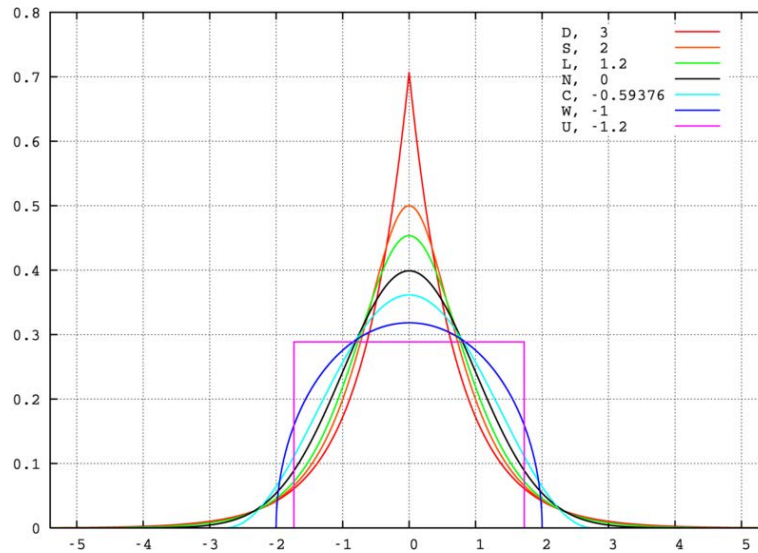


Figure. 7 : Exemple de densités de probabilités pour différentes lois et les valeurs de kurtosis correspondantes [8].

- D : Loi de Laplace
- S : Loi sécante hyperbolique
- L : Loi logistique
- N : Loi normale
- C : Loi du cosinus surélevé
- W : Loi du demi-cercle
- U : Loi uniforme continue

### 4.3 Le coefficient d'asymétrie

Le coefficient d'asymétrie ou « skewness » permet quant à lui de connaître la symétrie par rapport à la moyenne. Si le coefficient est égal à zéro, on est dans le cas d'une loi normale et la distribution est symétrique. Un coefficient négatif indique une distribution étalée vers la droite et inversement une valeur positive traduit un étalement vers la gauche (Figure. 8). La fonction est calculée grâce à la relation suivante :

$$skewness = \frac{\mu_3}{\sigma^3} \quad (\text{E2.10})$$

Où  $\mu_3$  est défini par :

$$\mu_3 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^3 \quad (\text{E2.11})$$

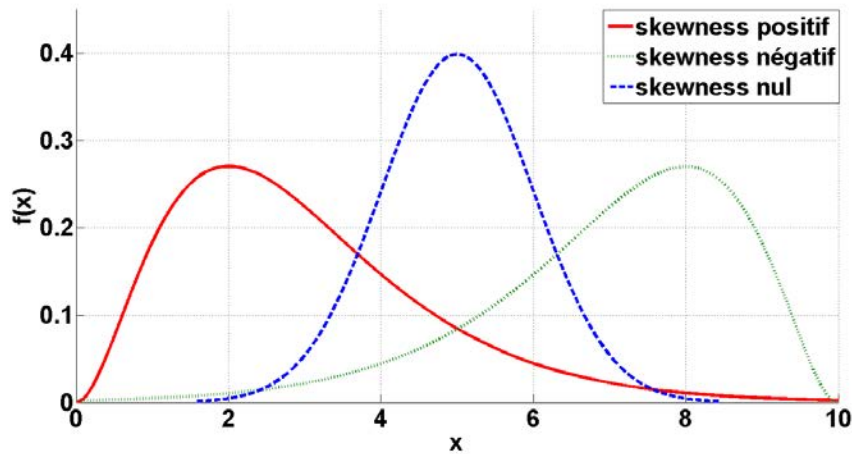


Figure. 8 : Exemple de courbes de densités de probabilité ayant un coefficient d'asymétrie négatif (courbe verte à droite), positif (courbe rouge à gauche) et nul (courbe bleu au centre).

Après avoir donné des éléments d'informations sur les notions d'incertitudes et décrit des lois mathématiques permettant de modéliser des distributions statistiques, le paragraphe suivant présente une méthode d'intégration des incertitudes dans des modèles numériques.

## 5 Intégration des incertitudes dans un modèle numérique

Nous avons choisi d'utiliser la méthode des tirages de Monte-Carlo ; il existe d'autres méthodes de génération des échantillons telles que la méthode de simulation de l'Hypercube Latin [9].

Le terme *méthode de Monte Carlo* est utilisé pour qualifier une méthode ayant pour but de calculer une valeur numérique par des procédés aléatoires. Elle a été nommée ainsi à cause de la réputation de la principauté de Monaco pour les jeux de hasard. Cette méthode est utilisée dans des domaines variés tels que la physique des particules, les approches statistiques du risque dans la finance, les simulations probabilistes d'estimation de la forme d'un signal. Son premier véritable développement s'est fait dans le cadre du projet Manhattan, nom de code du projet de recherche qui produisit la première bombe atomique, lors de la Seconde Guerre Mondiale.

Son principe consiste à choisir un ou plusieurs paramètres d'entrée d'un modèle numérique et de leur affecter une distribution de probabilité. Pour chacune de ces entrées, on effectue un grand nombre de tirages aléatoires suivant la loi choisie relative à la nature que nous voulons accorder à l'incertitude (cf. section 3). Après simulation suivant les différentes valeurs d'entrée définies, on observe l'impact sur la ou les réponses voulues de la ou des incertitudes d'entrée. Cette méthode est une des références pour décrire le comportement aléatoire d'un modèle numérique [9].

La section suivante établit une analyse bibliographique de modèles numériques en lien avec des études de fiabilité de PAC.

## 6 Analyse bibliographique des modèles de PAC introduisant des notions de fiabilité

### 6.1 Etat de l'art

Pour évaluer la fiabilité d'une PAC (que ce soit à l'échelle d'une cellule, d'une pile complète ou d'un segment de pile), des approches d'analyse statistique combinées avec des outils de simulation et de modélisation adaptés doivent être mises en œuvre.

#### 6.1.1 Mawardi et al

Mawardi et al. proposent une méthodologie basée sur une modélisation de PAC monodimensionnelle, non isotherme des phénomènes physiques et un modèle d'échantillonnage stochastique afin d'analyser les effets d'incertitude de paramètres sur les performances d'une PEMFC [10]. La Figure 9 représente schématiquement la démarche d'introduction d'incertitudes dans un modèle déterministe. Plusieurs paramètres présentent des incertitudes qui sont définies par une loi de probabilité et quantifiées par la moyenne de la distribution (la valeur nominale du paramètre incertain) et l'écart-type (proportionnel au degré d'incertitude du paramètre). Le degré d'incertitude du paramètre peut être déterminé par le coefficient de variation.

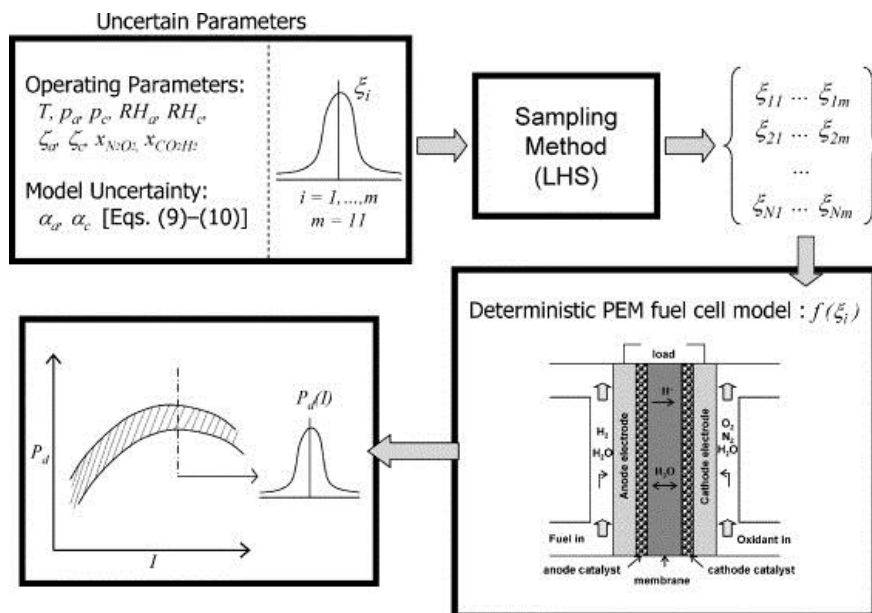


Figure 9 : Schéma de principe d'une analyse de l'incidence des incertitudes présentes sur les paramètres d'un modèle déterministe stochastique. Analyse basée sur une méthode d'échantillonnage stochastique [10].

La méthode de l'hypercube latin (LHS – « Latin Hypercube Sampling ») est utilisée ici pour générer les échantillons qui seront utilisés dans les simulations effectuées sur le modèle déterministe. Les résultats sont ensuite analysés statistiquement, notamment grâce à l'étude du coefficient de



variation de la densité de puissance électrique (Figure 10). Les effets des différents niveaux des paramètres d'entrées sur les performances électriques de la pile peuvent ainsi être observés.

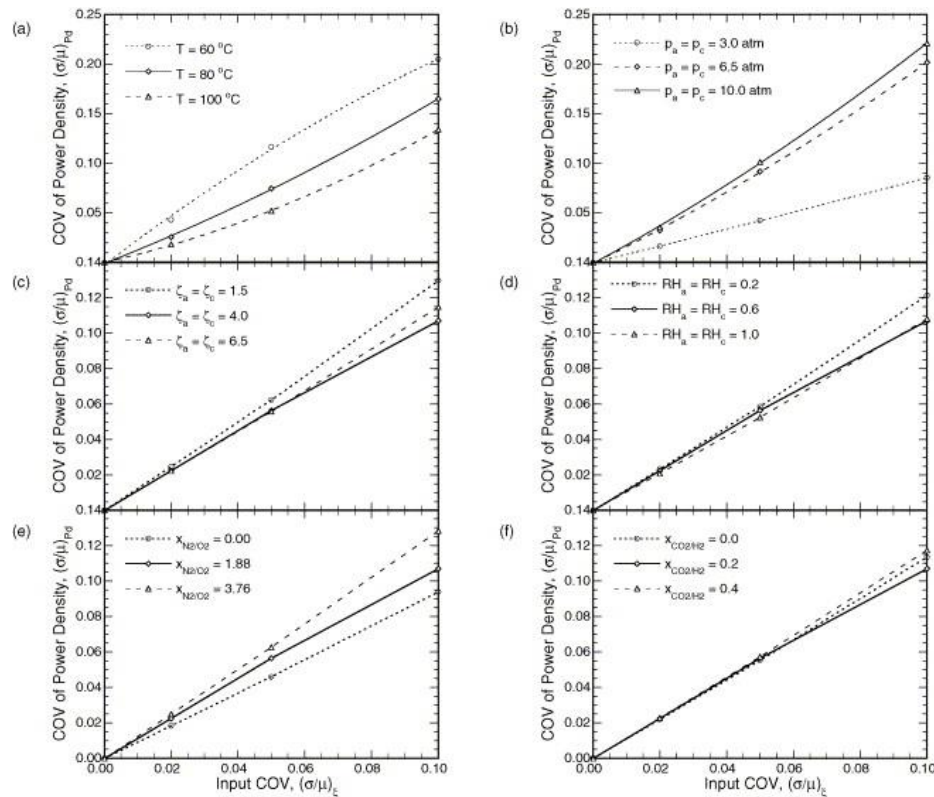


Figure 10 : Coefficient de variation de la densité de puissance en fonction de l'incertitude d'entrée pour différents paramètres : (a) la température de la cellule, (b) la pression anode et cathode, (c) les stœchiométries anodique et cathodique, (d) les humidités relatives à l'anode et à la cathode, (e) la fraction molaire  $N_2/O_2$ , et (f) la fraction molaire  $CO_2/H_2$  [10].

### 6.1.2 Placca et al.

Placca et al. mettent en œuvre un plan d'expériences factoriel complet et une analyse de sensibilité statistique (ANOVA) pour évaluer les effets et les contributions sur la tension des paramètres d'un modèle statique, semi-empirique, courant - tension soumis à des incertitudes [11]. Dans cette analyse, le plan d'expériences comporte six facteurs à deux modalités. Le but est d'observer l'effet de différentes vitesses de dégradation de la surface active de la membrane ( $k_2$ ) sur la durée de vie de la PAC ; ceci pour différentes températures de PAC ( $T$ ) et sur des durées de fonctionnement variables ( $t$ ). Ces trois paramètres sont considérés comme étant aléatoires ; ils sont définis par leur moyenne et leur écart-type (Tableau 2).

Tableau 2 : Niveau des facteurs principaux étudiés dans le plan d'expérience [11].

Facteurs	Paramètres	Niveau bas	Niveau haut
mt	Moyenne de t (h)	750	2250
st	Ecart-type de t	0.1	0.2
mk2	Moyenne de k2	$10^{-4}$	$2 \times 10^{-4}$
Sk2	Ecart-type de k2	0.1	0.2
mT	Moyenne de T (k)	343	363
sT	Ecart-type de T	0.01	0.08

La Figure 11 regroupe les effets des paramètres sur la tension de la pile. Les trois premières colonnes traduisent un effet important sur la moyenne de la pile, qu'il soit positif pour la température ou négatif dans le cas de la durée de fonctionnement et de la vitesse de dégradation. L'effet sur la dispersion de la tension des paramètres des trois dernières colonnes est plus important. Le paramètre qui a le plus d'effet sur la dispersion est la température.

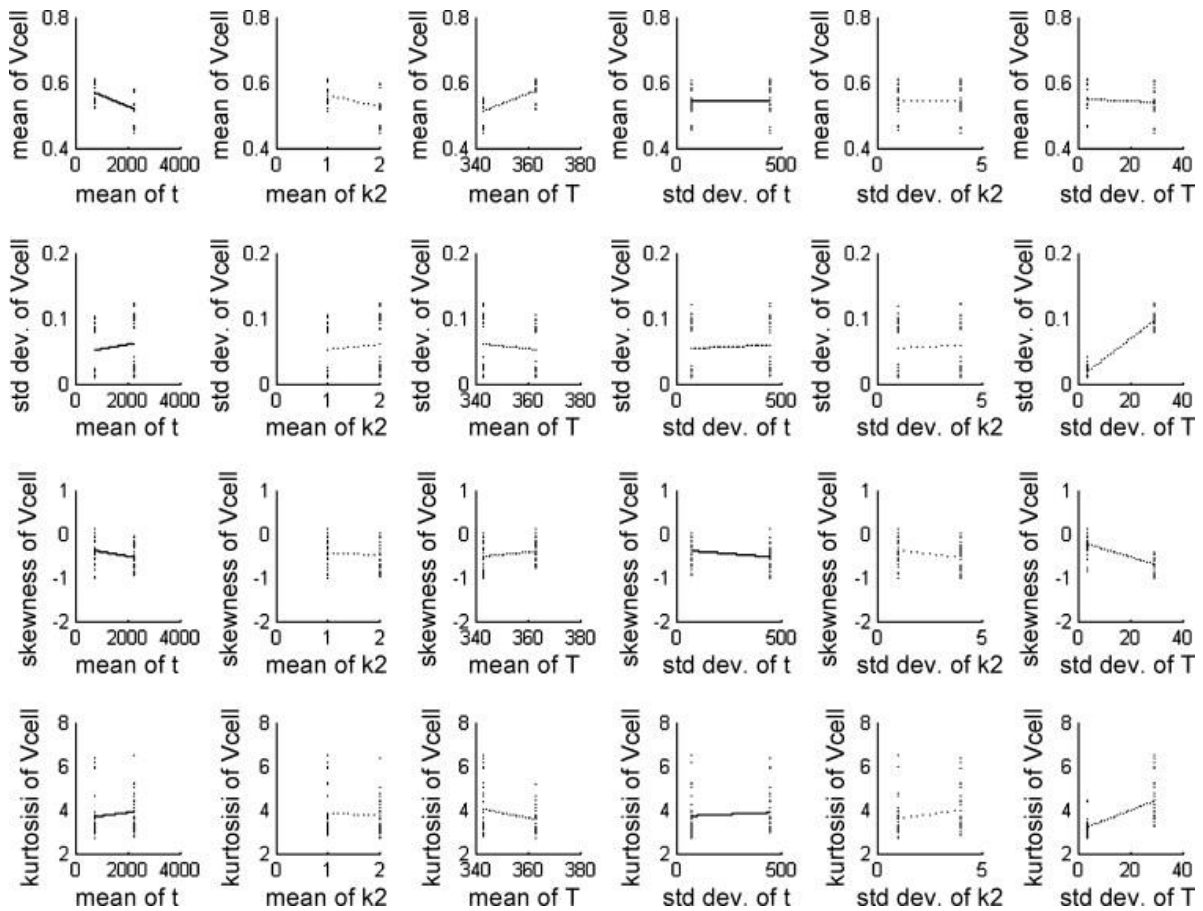


Figure 11 : Effet des paramètres sur la tension de la PAC [11].

### 6.1.3 Autres auteurs

Naga Srinivasulu et al. ont mis en œuvre une analyse de sensibilité multiparamétrique à partir de modèles électrochimiques de PEMFC dans le but de déterminer l'importance relative de chaque paramètre du modèle sur les résultats obtenus dans les simulations [12].

Wei Yuan et al. ont étudié les effets des paramètres de fonctionnement (par exemple, la pression de fonctionnement, la température de la PAC, l'humidité relative des gaz réactifs et le facteur de stœchiométrie de l'air) sur la variabilité des performances de la PAC en développant un modèle à trois dimensions, multiphasique et reposant sur la description de neuf couches physiques [13].

Noorkami M. et al. ont utilisé une méthode d'échantillonnage stochastique de type Monte-Carlo sur un modèle mathématique « simple » pour étudier l'effet sur les performances d'une PAC de l'introduction d'une incertitude sur la température dans diverses conditions opératoires [14].

## 7 Exemple d'introduction d'incertitudes dans un modèle de PAC « simple »

Une modélisation de PAC par une relation de type courant - tension a été réalisée pour effectuer des études préliminaires visant à mettre en place une méthode d'introduction d'incertitudes et d'analyse de leurs effets. Dans le chapitre 4, cette méthode sera appliquée au modèle de connaissance présenté dans le chapitre 3.

Dans cette étude préliminaire, les paramètres qui sont considérés comme incertains sont des paramètres semi-empiriques d'une loi statique courant - tension (communément désignés dans la littérature par des lettres grecques telles qu' $\alpha$  ou  $\beta$ ).

Une limitation naturelle de la modélisation « simple » mise en œuvre dans cette section réside dans le nombre faible et la nature peu diverse des paramètres physiques intervenant dans les équations. Il n'est par exemple pas possible de modifier les coefficients de stœchiométrie liés à l'alimentation des gaz en réactif en entrées de PAC, comme cela a pu être fait dans le cas des expériences réelles présentées au chapitre 1.

### 7.1 Expression de la loi courant - tension utilisée

Plusieurs formulations peuvent être trouvées dans la littérature pour décrire la caractéristique électrique de la pile. La relation retenue ici fait intervenir le potentiel thermodynamique réversible de la relation chimique ( $E_{rev}$ ), les potentiels de surtension aux électrodes ( $\eta_a$  et  $\eta_c$ ) qui dépendent de la concentration des espèces, les surtensions ohmiques dans la membrane ( $R_m \cdot I$ ) et enfin des chutes de tension dues à la diffusion des gaz dans les couches de diffusion ( $E_{diff}$ ).

Cette loi peut s'écrire sous la forme :

$$U(I) = E_{rev} - |\eta_a(I)| - |\eta_c(I)| - R_m \cdot I - E_{diff} \quad (\text{E2.12})$$

Le potentiel réversible est exprimé par la relation suivante :

$$E_{rev} = E_0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{P_{H_2}}{10^5} \cdot \sqrt{\frac{0,21 \cdot P_{air}}{10^5}} \right) \quad (\text{E2.13})$$

Où :  $E_0$  est le potentiel maximum théorique (V),  
 $R$  est la constante des gaz parfaits  $\left(8,3144621 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right)$ ,  
 $F$  est la constante de Faraday  $\left(96\,485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}\right)$ ,  
 $P_{H_2}$  est la pression d'hydrogène dans l'électrode anodique exprimée (Pa),  
 $P_{air}$  est la pression d'air dans l'électrode cathodique exprimée (Pa),  
 $P_{atm}$  est la pression atmosphérique standard (Pa)

Le potentiel théorique maximum dépend de l'état de l'eau produite dans la PAC. En effet, si l'eau est produite sous forme liquide dans la pile, ce potentiel est calculé avec la relation suivante :

$$E_0 = 1.23 - (0,00085 \cdot (T - 298.15)) \quad (\text{E2.14})$$

Si on exprime les surtensions d'activation suivant la formulation de J.C Amphlett et al. [15], sans tenir compte des pertes de diffusion pour l'instant, la relation s'écrit :

$$U(I) = E_{rev} - R_m \cdot I + \beta_1 + \beta_2 \cdot T + \beta_3 \cdot T \cdot \ln(i) + \beta_4 \cdot T \cdot \ln([O_2]) + \beta_5 \cdot T \cdot \ln([H_2]) \quad (\text{E2.15})$$

Les coefficients semi-empiriques  $\beta$  sont définis comme suit :

- $\beta_1 = -1.106$
- $\beta_2 = 0.003307$
- $\beta_3 = -0.000135$
- $\beta_4 = 0.0001342$
- $\beta_5 = 0.0000677$

Les concentrations en gaz aux électrodes sont exprimées par les relations suivantes :

$$[O_2] = \frac{0.21 \cdot P_{air}}{5.08 \times 10^5 \times e^{\frac{-498}{T}}} \quad (\text{E2.16})$$

$$[H_2] = \frac{p_{H_2}}{1.09 \times 10^5 \times e^{\frac{77}{T}}} \quad (\text{E2.17})$$

La valeur de la résistance (Ohm) de la membrane est constante :

$$R_m = 1 \cdot 10^{-3} \quad (\text{E2.18})$$

Un courant de fuite constant, interne à la PAC, a été ajouté au courant de charge externe. Ce courant de fuite correspond au courant de perméation des réactifs à travers la membrane (fixé ici à 3 mA/cm<sup>2</sup>) [16].

$$I = I_{charge} + I_{fuite} \quad (\text{E2.19})$$

La surtension due à la diffusion des gaz a été définie en fonction d'un courant limite de diffusion. La valeur a été ajustée afin d'obtenir une limite de diffusion se situant ici à environ deux fois le courant nominal (Figure 12).

$$U_{diff} = -3 \cdot 10^{-15} \cdot \exp\left(\frac{33 \cdot \frac{I}{0.022}}{1 \cdot 10^{-4}}\right) \quad (\text{E2.20})$$

La possibilité d'avoir un comportement de la pile dégradé (correspondant à un mauvais état de santé et/ou à un vieillissement) a été ajoutée sous la forme d'une chute de tension proportionnelle au courant généré par la PAC (équation E.2.21). Cette dégradation provoque une perte d'environ 10W aux conditions nominales de fonctionnement (à 110A) (Figure 13).

$$U_{dégradé} = 0.0005 \cdot I_{cell} \quad (\text{E2.21})$$

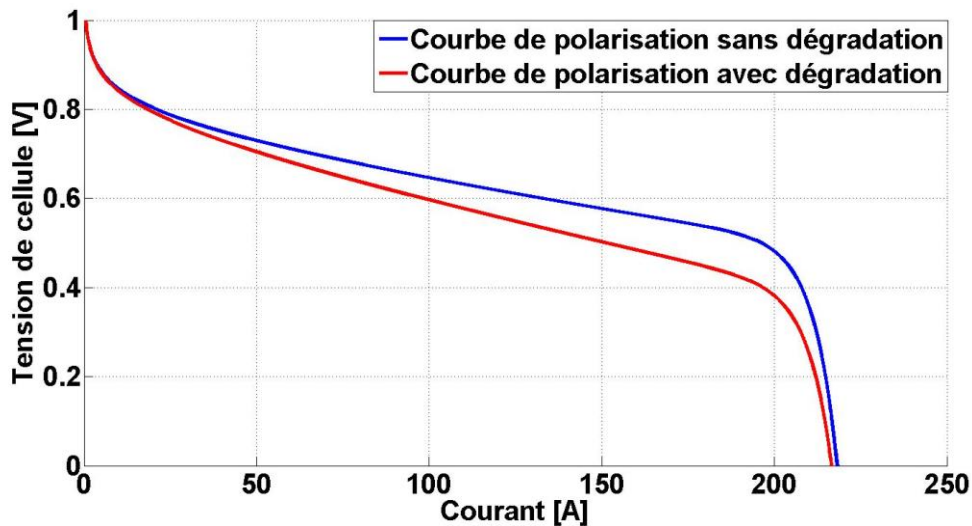


Figure 12 : Courbes de polarisation aux conditions nominales incluant ou non une dégradation (modélisée par une surtension supplémentaire proportionnelle au courant).

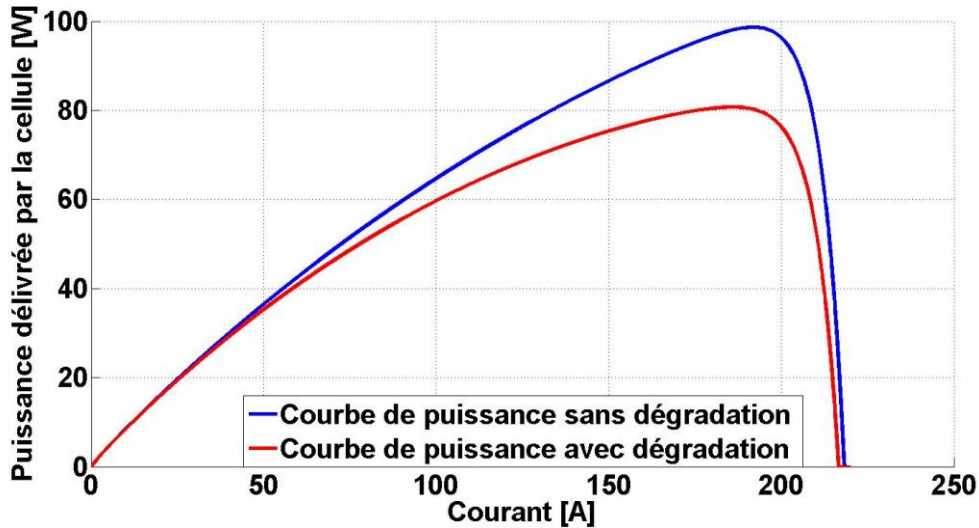


Figure 13 : Courbe de puissance aux conditions nominales incluant ou non une dégradation.

## 7.2 Procédure d'intégration des incertitudes et analyses

Une étude préliminaire d'intégration d'incertitudes dans le modèle présenté précédemment a permis de disposer d'un logiciel permettant l'intégration d'incertitudes dans la modélisation de la PAC et l'analyse de l'impact des incertitudes sur la réponse du modèle. [17].

Dans cette étude, les incertitudes sont introduites dans le modèle en utilisant la méthode de Monte-Carlo (génération de distributions aléatoires de paramètres d'entrée suivant des lois statistiques, cf section 3). Les paramètres d'entrée considérés sont les coefficients  $\beta$  de la loi courant-tension du modèle présenté ci-dessus. Une loi normale a été choisie pour les distributions. Ce choix est arbitraire : il correspond à l'hypothèse d'une dispersion optimiste (cf. début de la section 3). L'objectif consiste ici à observer l'impact des incertitudes sur la tension de la PAC. Trois niveaux d'incertitudes ont été introduits dans le modèle (1%, 5% et 10%) sous différentes conditions opératoires : deux températures de pile (75°C et 80°C), deux pressions anode (1.3 bar abs et 1.5 bar abs), deux pressions cathode (1.3 bar abs et 1.5 bar abs), 3 courants (70A, 110A et 150A) et deux états de santé de la pile (dégradé ou non dégradé).

La Figure 14 présente de manière très synthétique la démarche générale adoptée pour l'intégration des incertitudes dans un modèle déterministe, réduit ici à une expression simple, statique de la tension de la PAC. La figure fait apparaître les distributions appliquées sur des paramètres d'entrée  $\beta$  ainsi que les dispersions observées en conséquence sur la tension de pile.

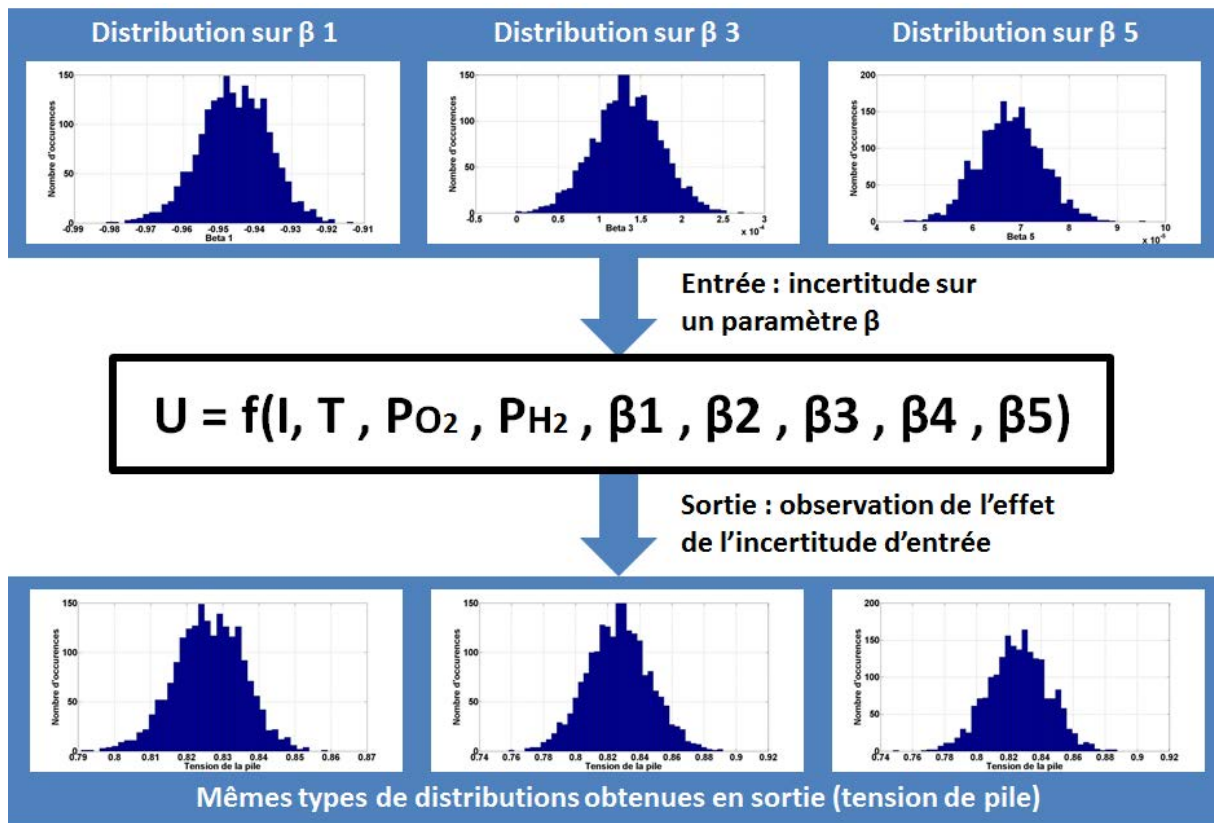


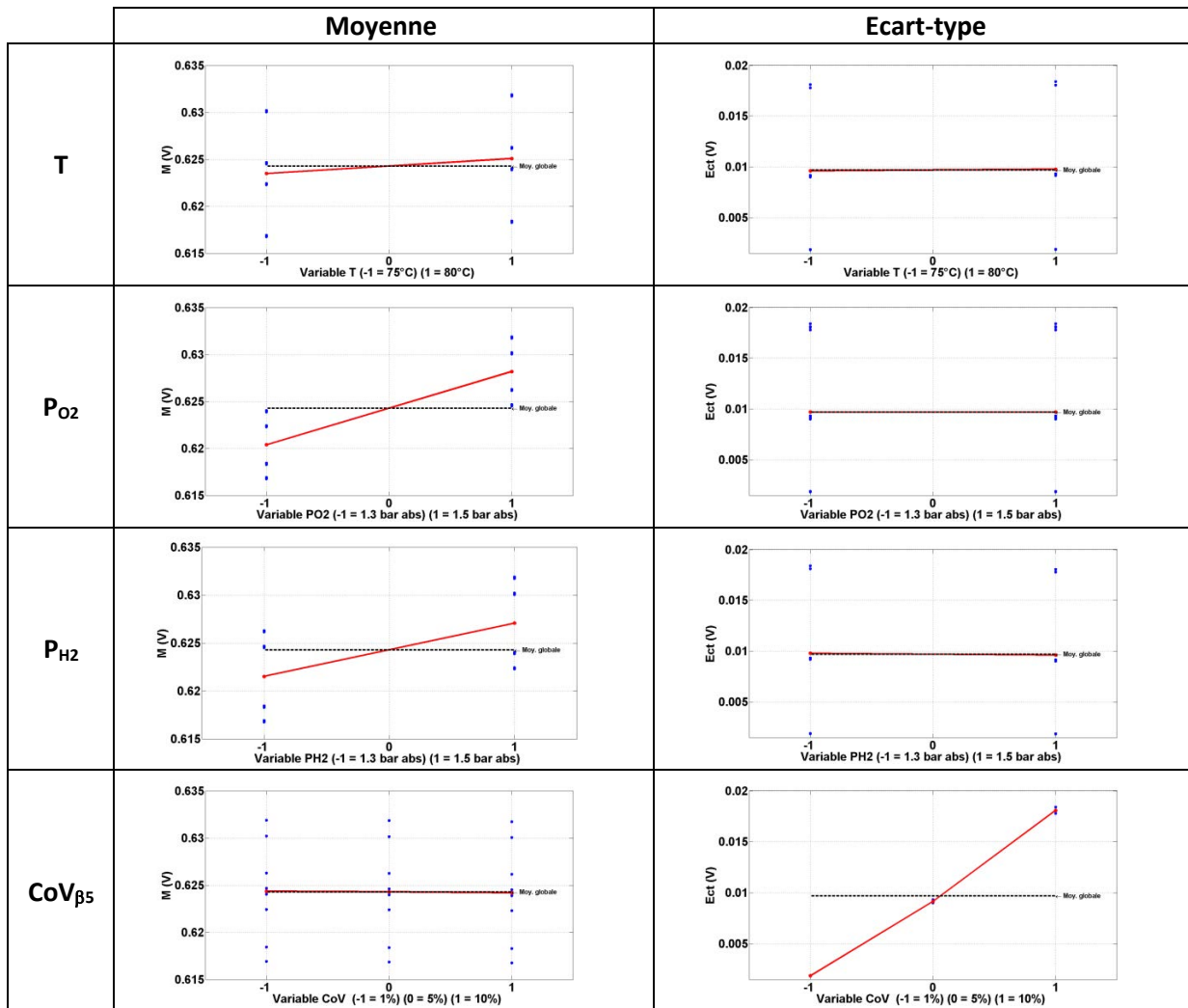
Figure 14 : Application de la procédure d'analyse statistique sur un modèle statique et semi-empirique courant de pile (I) – tension de pile (U) indexé sur différents paramètres (T,  $PO_2$ , ...).

On observe ici en sortie des simulations des distributions gaussiennes aux formes quasi-similaires à celles des distributions d'entrées. Ceci s'explique par la nature de la modélisation choisie ici. La tension  $U$  est une fonction affine de chaque  $\beta$  (équation E.2.15) (on a :  $U = f(\beta) = a\beta + b$ ). Or toute fonction affine d'une variable gaussienne est une variable gaussienne. On peut donc bien s'attendre à observer des distributions gaussiennes en sortie des simulations.

Avec le type de modélisation mise en œuvre dans cette étude, si les résultats obtenus ne peuvent a priori pas donner lieu à des « surprises », nous pouvons cependant déjà avoir accès à un certain nombre d'informations quantitatives sur la forme des dispersions obtenues : en termes de moyenne, d'écart-type, de kurtosis par exemple.

Les évolutions des paramètres de forme peuvent être représentées en fonction des niveaux choisis pour les paramètres d'entrées. Les effets des incertitudes introduites sur les  $\beta$  peuvent aussi être observés sur les sorties que sont les paramètres de formes des distributions liées à la tension de pile. Ces effets peuvent être déterminés en appliquant la méthode des plans d'expériences et ses outils (exemple : Tableau 3). On observe sur le Tableau 3 un effet important des paramètres opératoires ( $T, PO_2, PH_2$ ) sur la moyenne de la tension de la PAC. L'effet de ces paramètres sur l'écart-type de la tension est quant à lui quasi nul. La dispersion d'entrée  $CoV_\beta$  introduite sur le paramètre  $\beta_5$  n'a pas d'effet sur la moyenne de la tension de l'empilement mais elle a un effet très important sur l'écart-type.

Tableau 3 : Tableau présentant des exemples d'effets de paramètres sur la moyenne et l'écart-type de la tension de la PAC pour un courant de 110A.



Le modèle utilisé comporte assez peu de non-linéarités sur les paramètres considérés, peu d'interactions entre paramètres et par conséquent, il ne peut pas donner lieu à des distributions statistiques en sortie très hétérogènes, ni différentes des formes des lois d'entrées. Bien sûr, le modèle ne peut pas représenter toute la complexité des phénomènes et des réponses liés par exemple à la gestion de l'eau dans la pile (résistance de la membrane constante dans le modèle « simple »), à la nature multi-espèce des réactifs, à l'effet par exemple des stœchiométries (cf. courbes des expérimentations présentées à la fin du chapitre 1 ; hystérésis sur les courbes courant – tension observées sur des profils de charge dynamique). Le modèle présenté dans le chapitre suivant est développé dans le but de prendre le mieux possible en compte toute cette complexité des phénomènes physiques intervenant dans la PEMFC. L'intégration d'incertitudes dans le modèle de connaissance sera faite au chapitre 4 en suivant globalement la démarche présentée dans ce paragraphe.



## 8 Conclusion

Dans ce chapitre 2, nous avons d'abord précisé la notion d'incertitude puis évoqué le fait que l'intégration et la propagation des incertitudes font l'objet de nombreux travaux dans le domaine de la sûreté de fonctionnement [18] [19].

Nous avons ensuite proposé une typologie des incertitudes rencontrées dans le domaine des PEMFC : incertitudes liées aux paramètres opératoires, celles liées aux design / matériaux mis en œuvre dans la PAC (qualifiées d'intrinsèques) et celles inhérentes à la modélisation des piles (paramètres semi-empiriques). Nous avons décrit une manière de représenter, d'intégrer, de modéliser et d'analyser des incertitudes dans un modèle numérique. Des exemples de modèles de PAC issus de la littérature et induisant des discussions autour d'incertitudes ont été décrits. Les modèles en question font essentiellement référence aux travaux de A. Mawardi et al. d'une part, de L. Placca et al. d'autre part. Dans un but essentiellement pédagogique, nous avons nous-mêmes proposé un premier modèle de PEMFC, un modèle « simple » basé sur une expression statique et semi-empirique de la relation courant de pile - tension de pile. Des incertitudes ont été introduites sur des coefficients semi-empiriques de ce modèle via des distributions gaussiennes. Nous avons montré que la sortie du modèle (la tension de la pile) pouvait être analysée en considérant les distributions des réponses issues des tirages de Monte-Carlo. Nous avons aussi indiqué que les facteurs de forme de ces distributions pouvaient être examinés en fonction des conditions opératoires grâce à la méthode des plans d'expériences, à ses outils déjà mis en œuvre dans le chapitre 1.

Un tel modèle, même « simple », pourrait être mis à profit pour réaliser des études d'introduction d'incertitudes sur plusieurs cellules issues d'un même empilement. Chaque cellule du modèle pourrait avoir son propre jeu de paramètres avec une distribution statistique associée, ce qui permettrait ainsi de refléter l'impact de l'hétérogénéité des performances des cellules individuelles sur la performance globale du stack. L'étude de la fiabilité de cet empilement pourrait être menée en considérant la définition de la fiabilité que nous avons proposée dans la section 4.7 du chapitre 1 : la fiabilité peut être définie comme la probabilité que la PAC fournisse un minimum de tension  $U_{\min}$  (ou de puissance  $P_{\min}$  à un courant donné). Ce type d'étude pourrait être étendu aux systèmes multi-stacks, voire à des architectures permettant des continuités de service (Chapitre 1, Section 4.5).

Le modèle « simple » proposé pourrait aussi être exploité dans une étude de vieillissement d'une PAC où les facteurs de forme des distributions introduites sur les paramètres d'entrée seraient indexés sur le temps de fonctionnement.

A la fin de la section précédente, nous avons aussi indiqué les limites de cette première modélisation « simple » de PAC et, en confrontant les réponses possibles susceptibles d'être offertes par sa représentation mathématique avec les résultats des essais du chapitre 1 (Loi statique du modèle vs. Dynamique des réponses expérimentales), nous avons souligné l'intérêt de développer un modèle de connaissance capable de s'inscrire dans une démarche physico-fiabiliste. La description d'un tel modèle fait l'objet du chapitre 3.

## 9 Références

- [1] F. Aguirre, M. Sallak, W. Schön. « *Incertitudes aléatoires et épistémiques, comment les distinguer et les manipuler dans les études de fiabilité ?* ». Disponible en ligne : [https://www.utc.fr/~sallakmo/dokuwiki/\\_media/en/qualita\\_2013\\_felipe.pdf](https://www.utc.fr/~sallakmo/dokuwiki/_media/en/qualita_2013_felipe.pdf) (dernière consultation 17 mars 015).
- [2] D. Breysse. Maîtrise des risques et construction, Vol 3 : « *Sécurité et réglementation* », Hermès, Paris, 2009.
- [3] L. Placca (2010). « *Impact des incertitudes sur le fonctionnement des piles à combustible par approche fiabiliste* ». Thèse UTBM / CEA, soutenue le 17 décembre 2010. 224 pages.
- [4] R. Rashapov, F. Imami, J. T. Gostick. « *A method for measuring in-plane effective diffusivity in thin porous media* ». International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 85, juin 2015, pp. 367-374.
- [5] J-L. Norman, S. Kotz, N. Balakrishnan. « *Continuous Univariate Distributions* », A Wiley-Interscience Publication, 1994, 791 pages. ISBN: 978-0-471-58495-7.
- [6] F. Finsterwalder (Daimler Chrysler). « *PEFC Stack Durability in Automotive Applications. Présentation de 20 diapositives* ». International workshop on degradation issues in fuel cells. Du 19 au 21 septembre 2007. Hersonessos, Grèce.
- [7] D. Candusso (2013). « *Contribution à l'expérimentation de générateurs à piles à combustible de type PEM pour les systèmes de transport* ». Habilitation à Diriger des Recherches par l'ENS de Cachan, Ecole Doctorale Sciences Pratiques. Spécialité Génie Electrique. Soutenue le 30/01/2013 à Cachan.
- [8] M. Sweep, Image issue du site : [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Standard\\_symmetric\\_pdfs.png?uselang=fr](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Standard_symmetric_pdfs.png?uselang=fr) Dernière consultation le 23/03/2015.
- [9] K. Beddek. (2012) « *Propagation d'incertitudes dans les modèles éléments finis en électromagnétisme – Application au contrôle non destructif par courants de Foucault* ». Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille - Ecole doctorale Sciences pour l'ingénieur THEMIS / LAMEL / EDF, soutenue le 29 juin 2012. 153 pages.
- [10] A. Mawardi, R. Pitchumani. « *Effects of parameter uncertainty on the performance variability of proton exchange membrane (PEM) fuel cells* ». Journal of Power Sources, Vol. 160, n°1, sept. 2006, pp. 232-245.
- [11] L. Placca, R. Kouta, J-F. Blachot, W. Charon. « *Effects of temperature uncertainty on the performance of a degrading PEM fuel cell model* ». Journal of Power Sources, Vol. 194, n°1, 20 Oct. 2009, pp. 313-327.
- [12] G. Naga Srinivasulu, T. Subrahmanyam, V. Dharma Rao. « *Parametric sensitivity analysis of PEM fuel cell electrochemical Model* ». International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 36, n°22, nov. 2011, pp. 14838-14844
- [13] W. Yuan, Y. Tang, M. Pan, Z. Li, B. Tang. « *Model prediction of effects of operating parameters on proton exchange membrane fuel cell performance* », Renewable Energy, Vol. 35, n°1, mars 2010, pp. 656-66.
- [14] M. Noorkami, J. B. Robinson, Q. Meyer, O. A. Obeisun, E. S. Fraga, T. Reisch, P. R. Shearing, et D. J. L. Brett. « *Effect of temperature uncertainty on polymer electrolyte*

- fuel cell performance* », International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 39, issue 3, 16 janvier 2014, pp. 1439-1448.
- [15] J.C. Amphlett, R.M. Baumert, R.F. Mann, B.A. Peppley, P.R. Roberge, T.J. Harris. « *Performance modeling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell, I. Mechanistic Model Development* ». Technical papers – Electrochemical science and technology. J. Electrochem. Soc., Vol. 142, n°1, janvier 1995.
- [16] S. Wasterlain (2010). « *Approches expérimentales et analyse probabiliste pour le diagnostic de pile à combustible de type PEM* ». Thèse UFC - IFSTTAR, soutenue le 4 février 2010. 298 pages.
- [17] S. Pequignot, G. Sira, N Gaume. « *Etude du fonctionnement d'une pile à combustible de type PEM en mode dégradé* », Rapport d'unité de valeur FQ51, responsable R. KOUTA, semestre automne 2013.
- [18] S. Qiu, M. Sallak, W. Schon, Z. Cherfi-Boulanger, « *Epistemic parametric uncertainties in availability assessment of a Railway Signalling System using Monte Carlo simulation* ». Safety, reliability and risk analysis beyond the horizon (2014), pp. 3003-3011.
- [19] S. Qiu, M. Sallak, W. Schon, Z. Cherfi-Boulanger, « *Availability assessment of railway signalling systems With uncertainty analysis using Statecharts* ». Simulation modelling practice and theory, Vol. 47, septembre 2014, pp. 1-8.

## Chapitre III : Modélisation « système », multi-physique et dynamique d'une cellule de PEMFC

---

Introduction.....	84
1 Nomenclature.....	85
2 Les différents types de modèles.....	86
2.1 La modélisation - notions générales .....	86
2.2 Positionnement de notre modèle de PAC.....	89
3 Modélisation sous MODELICA / DYMOLA .....	89
4 Particularités de la modélisation de la pile dans DYMOLA .....	91
5 Description des éléments du modèle développé.....	93
5.1 Alimentations en gaz .....	93
5.2 Plaques de distribution des gaz.....	95
5.2.1 Equations fluidiques .....	97
5.2.2 Equations thermiques .....	99
5.2.3 Equations électriques .....	100
5.3 Couches de diffusion des gaz (GDL) .....	100
5.3.1 Equations fluidiques .....	101
5.4 Electrodes.....	102
5.4.1 Equations fluidiques .....	104
5.4.2 Equations électriques et électrochimiques .....	104
5.4.3 Equation de la chaleur produite par la réaction chimique.....	108
5.5 Membrane.....	108
5.5.1 Variation de la charge en eau dans l'électrolyte et les électrodes .....	109
5.5.2 L'électro-osmose .....	110
5.5.3 L'absorption.....	111
5.5.4 La rétrodiffusion .....	111
5.5.5 Equation électrique de la membrane.....	112
6 Montage d'une cellule et d'un stack avec DYMOLA .....	112
7 Mise en œuvre du simulateur .....	113
7.1 Procédure de simulation .....	113
7.2 Confrontation avec l'expérimentation - Simulations temporelles.....	114
7.3 Potentialités du simulateur .....	118
7.3.1 Variation de l'humidité relative.....	118
7.3.2 Variation du coefficient de stœchiométrie cathodique .....	120
8 Conclusion .....	123
9 Références.....	125

## Introduction

Comme indiqué dans les chapitres précédents, la méthode développée visant à fournir une aide à l'évaluation de la fiabilité d'une PAC s'appuie sur le développement d'un modèle de connaissance.

L'objectif consiste ici à d'abord modéliser une cellule complète de PAC de type PEMFC alimentée en air et en hydrogène humides. La cellule est décomposée en neuf éléments distincts : les deux plaques bipolaires, les deux couches de diffusion, les deux couches actives, la membrane et les deux plaques collectrices. Une cellule élémentaire ainsi modélisée pourra être assemblée avec d'autres cellules pour former un stack.

Le modèle doit être un modèle global capable de retrouver par la simulation l'évolution temporelle des variables dans chaque élément. La modélisation repose sur la prise en compte de nombreux paramètres physiques intrinsèques à la pile, tels que la porosité des couches de diffusion. Le but étant de pouvoir observer l'effet de la variation des valeurs de ces paramètres sur la réponse électrique de la pile. Le modèle n'est pas destiné en premier lieu à calculer la répartition spatiale des variables dans les éléments. Leur discrétisation serait toutefois possible pour accéder à ces informations.

Ce troisième chapitre est organisé en 8 parties. La première partie correspond à une nomenclature des variables utilisées dans la modélisation.

La deuxième section aborde les différentes manières de modéliser un système (quel qu'il soit).

Le langage et le logiciel choisis (MODELICA et DYMOLA) pour le développement du modèle sont présentés dans la troisième section.

La quatrième partie indique les spécificités de la modélisation de la PAC dans l'environnement DYMOLA.

La cinquième section du chapitre correspond à la description du modèle qui est faite, pour chacun des éléments de la pile, à travers les phénomènes physiques considérés et les équations utilisées pour les représenter sous forme mathématique.

Dans une sixième section, nous montrons comment le modèle de cellule peut être mise en œuvre pour représenter des empilements de cellules ou de groupes de cellules.

Dans la septième partie du chapitre, nous confrontons des simulations et des résultats expérimentaux présentés dans le Chapitre 1. Des exemples de simulations additionnelles viennent aussi illustrer les possibilités du modèle, capable notamment de restituer l'évolution temporelle de grandeurs physiques liées à la gestion de l'eau dans la PAC soumise à différentes conditions opératoires.

Une conclusion et des perspectives viennent clore ce chapitre.

# 1 Nomenclature

La nomenclature ci-dessous récapitule les variables utilisées globalement dans le modèle. Des nomenclatures spécifiques supplémentaires pourront être données par la suite de manière à préciser les grandeurs physiques dans certains éléments de la pile (notamment les valeurs constantes absentes du Tableau 1).

Tableau 1 : Nomenclature pour les variables du modèle développé.

Variables	Description	Valeur numérique	Unités	Constante / Variable
$A_{cell}$	Surface active	0.022	[m <sup>2</sup> ]	Constante
$D_{ij}^0$	Coefficient de diffusion de référence de Stefan-Maxwell pour les gaz i and j		[m <sup>2</sup> /s]	Constante
$M_i$	Masse molaire de l'espèce i		[kg/mol]	Constante
$P_0$	Pression de référence		[Pa]	Constante
$T_0$	Température de référence		[K]	Constante
$ep_i$	Epaisseur de l'élément considéré		[m]	Constante
$\rho_m$	Densité de la membrane		[kg/m <sup>3</sup> ]	Constante
$F$	Constante de Faraday	96 485	[C/mol]	Constante
$R$	Constante des gaz parfaits	8.314462	[J/(K · mol)]	Constante
$dp$	Diamètre des pores		[m]	Constante
$\varepsilon$	Coefficient de porosité		[–]	Constante
$\tau$	Coefficient de tortuosité		[–]	Constante
$I_{min}$	Courant utilisé pour calculer le flux minimal de gaz		[A]	paramètre opératoire
$k_a$	Coefficient de stœchiométrie anodique		[–]	paramètre opératoire
$k_c$	Coefficient de stœchiométrie cathodique		[–]	paramètre opératoire
$HR$	Humidité relative		[%]	paramètre opératoire
$I$	Courant		[A]	paramètre opératoire
$D_{i,eff}$	Coefficient de diffusion effectif de Knudsen pour le gaz i		[m <sup>2</sup> /s]	Variable
$D_i$	Coefficient de diffusion de Knudsen pour l'espèce de gaz i		[m <sup>2</sup> /s]	Variable
$D_{ij,eff}$	Coefficient de diffusion effectif de Stefan-Maxwell pour les gaz i et j		[m <sup>2</sup> /s]	Variable
$D_{ij}$	Coefficient de diffusion de Stefan-Maxwell des espèces de gaz i et j		[m <sup>2</sup> /s]	Variable
$J_{H_2}$	Flux d'hydrogène		[mol/(m <sup>2</sup> · s)]	Variable
$J_{H_2O}$	Flux de vapeur d'eau		[mol/(m <sup>2</sup> · s)]	Variable
$J_{N_2}$	Flux d'azote		[mol/(m <sup>2</sup> · s)]	Variable
$J_{O_2}$	Flux d'oxygène		[mol/(m <sup>2</sup> · s)]	Variable
$J_{drag}$	Flux d'eau causé par l'électro-osmose		[mol/(m <sup>2</sup> · s)]	Variable

$R_{ij}$	Résistance fluide de Knudsen	$[(\text{kg} \cdot \text{m})/(\text{mol} \cdot \text{s})]$	Variable
$V_{ij}$	Interaction (pression) entre les gaz $i$ et $j$	[Pa]	Variable
$a_i$	Activité de l'eau dans l'électrode $i$	[–]	Variable
$n_i$	Nombre de moles de l'espèce $i$	[mol]	Variable
$n_i$	Nombre de moles de l'espèce $i$	[mol]	Variable
$p_i$	Pression partielle de l'espèce $i$	[Pa]	Variable
$p_{\text{gas}}$	Pression totale de gaz	[Pa]	Variable
$p_{\text{sat}}$	Pression de vapeur saturante	[Pa]	Variable
$\lambda_i$	Teneur en eau de l'électrode $i$	[–]	Variable
$\lambda_x$	Teneur en eau de la membrane	[–]	Variable
$T$	Température de la cellule	[K]	Variable

## 2 Les différents types de modèles

Dans cette section, nous donnons des éléments d'informations sur la manière de modéliser un système en général et sur les options prises pour développer notre modèle de PAC.

### 2.1 La modélisation - notions générales

Qu'est-ce qu'un modèle? C'est une abstraction d'un système sur laquelle des expériences peuvent être menées. Les modèles permettent en premier lieu d'aboutir à une meilleure compréhension des phénomènes physiques (phénoménologie), grâce à leur retranscription dans un langage mathématique. Ils peuvent aussi avoir pour objectif premier, toujours grâce à des outils mathématiques, de dupliquer finement en simulation le comportement, les performances des systèmes étudiés.

Il existe en fait de nombreux types de modèles mathématiques de systèmes physiques ainsi que de multiples méthodes de classification :

- Modèle détaillé ou « système »

Une grande partie des phénomènes en jeu dans un modèle très fidèle est négligeable et coûte cher à prendre en compte. Par ailleurs, les phénomènes très complexes ne peuvent pas être modélisés sans consentir à de très grands efforts. C'est le cas des phénomènes liés à la PAC.

La modélisation « système » consiste à ne retenir dans les modèles que les contributions significatives de chaque partie du système (sous-système), pour chaque phénomène physique susceptible d'être observé. Dans cette thèse, nous nous orientons vers une modélisation « système ».

- Par l'intégration du temps : statique ou dynamique

Pouvoir simuler l'évolution au cours du temps est bien évidemment indispensable à une modélisation pour la fiabilité intégrant le vieillissement. Le modèle appartiendra donc à la classe « dynamique ». Rappelons que la simulation dynamique nécessite la résolution numérique d'un système d'équations par un solveur spécifique des équations rencontrées.

- Modèle uni-physique ou multi-physique

Un modèle uni-physique concerne un seul domaine physique : électrique, magnétique, mécanique (rotation ou translation), thermique, fluide, chimique, etc. Dans cette thèse, la modélisation d'une cellule concerne évidemment toute une série de phénomènes et une approche multi-physique est indispensable.

- Par formalisation mathématique : équations algébriques, équations différentielles, équations aux dérivées partielles, etc.

Le détail du modèle montrera que tous ces formalismes doivent être mis-en-œuvre.

- Par complexité mathématique : linéaire ou non-linéaire

De même, une modélisation globalement non-linéaire est obligatoire.

- Description explicite ou implicite (causale ou acausale)<sup>1</sup> [1]

L'approche causale ou « orientée » consiste à construire explicitement le modèle par assemblage d'équations réparties dans les sous-modèles (Figure 1).

Ces affectations constituent les sous-modèles. Elles sont triées topologiquement suivant un ordre basé sur le fait qu'une affectation fournissant une entrée doit se trouver avant les affectations consommant cette entrée.

La relation d'ordre n'est pas totale ; il existe de plus des groupes non triables (« boucles algébriques »). Les boucles algébriques sont typiquement résolues par un solveur algébrique.

L'approche acausale ou « non orientée » consiste à partir d'un niveau d'abstraction élevé dans lequel un sous-modèle contient un ensemble de contraintes (équations). L'assemblage de sous-modèles acausaux aboutit à un système d'équations (et non à une série d'affectations) dont un outil de manipulation symbolique devra extraire une séquence calculable. Le système d'équations est construit, comme dans le cas causal, par réunion des « contenus » des sous-modèles. Le résultat n'est pas directement « triable » contrairement au cas causal car il n'existe pas d'ordre préétabli pour le calcul des variables. Il faut « découvrir » les affectations et générer le code de ces affectations. L'avantage de cette approche est qu'à partir d'un sous-modèle unique, on peut dériver automatiquement plusieurs affectations selon les contraintes globales (conditions initiales, conditions aux limites) imposées par le modèle. La génération du code du modèle se faisant plus tard que dans le cas causal, il y a davantage d'information disponible que l'on peut exploiter pour réduire le modèle.

---

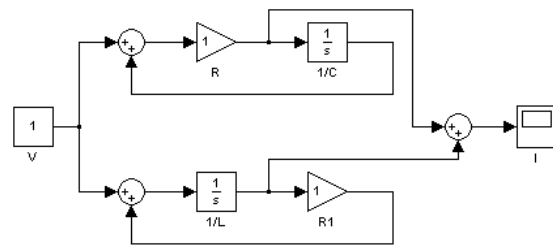
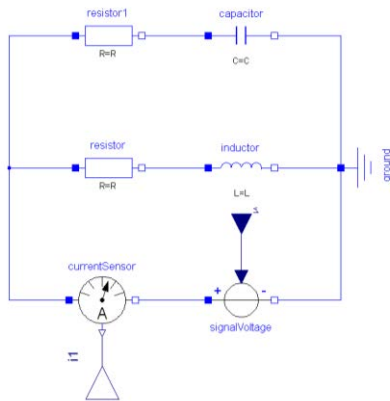
<sup>1</sup> Il ne faut pas confondre la causalité comme caractéristique de modélisation et la causalité comme caractéristique d'un système.

Un système est causal si la sortie à un instant donné n'est pas influencée par le futur de l'entrée. Il est non causal ou acausal dans le cas inverse. Un système causal est appelé aussi système physique ou système non anticipatif.

Un système non causal est impossible dans la signification habituelle du temps qui s'écoule. Néanmoins, on peut imaginer des traitements dans lesquels on tient compte des connaissances expertes sur le système pour prédire son comportement. Il ne peut s'agir à ce moment que de traitement en temps différé par opposition au temps réel.

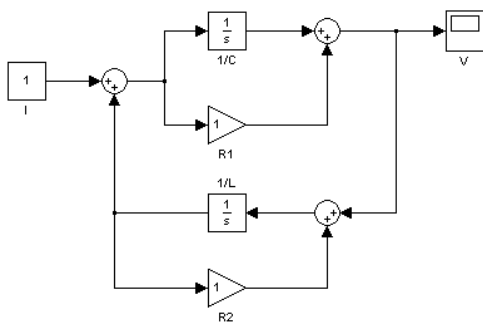
Un système qui dépend seulement des entrées du futur est qualifié d'anticausal. En physique, un système dynamique est un système causal.





a)

b)



c)

Figure 1 : Exemple de modélisations causales et acausales.

- a) Modèle acausal d'un circuit électrique.
- b) Modèle causal d'un circuit électrique où la mesure est le courant.
- c) Modèle causal d'un circuit électrique où la mesure est la tension.

- Par la dimension spatiale : zéro dimension (0D), une dimension (1D), ou multi-dimension

Dans notre modèle, les éléments sont décrits suivant une dimension le long de l'empilement (axe perpendiculaire aux surfaces des plaques et des électrodes).

- Par la représentation du temps : discrète, continue ou hybride

La représentation du temps est continue dans le modèle développé.

- Par la représentation de l'espace : discrète, continue ou hybride

La représentation de l'espace des éléments est continue. Une discrétisation est possible en dupliquant les éléments.

- Par le niveau d'abstraction de la physique : connaissance ou empirique

Le modèle fait appel à la fois à des lois semi-empiriques et à des sous-modèles de connaissance.

- Par la modularité : modulaire ou non modulaire

La modélisation développée est modulaire dans le sens où il est possible d'assembler les éléments de base modélisés pour former par exemple un stack de plusieurs cellules.

- Par la représentation hiérarchique de la physique : hiérarchique ou non

Notre modélisation peut être considérée comme hiérarchique. Par exemple, les écoulements des fluides s'opèrent des plaques bipolaires vers les GDL puis en direction des électrodes. Une remarque similaire pourrait concerner les flux de chaleur.

- Par le choix du langage de programmation : C, Java, MATLAB, MODELICA, etc.

Nous avons opté pour le langage MODELICA car il permet notamment une modélisation acausale orientée objet.

## 2.2 Positionnement de notre modèle de PAC

Pour développer notre modèle de connaissance, nous nous sommes beaucoup inspirés des modélisations suivantes proposées par nos collègues de la communauté scientifique française travaillant sur les PAC :

- Modèle de PAC développé par le CEA LITEN (travaux de J-P. Poirot et P. Schott [2] [3] [4]).
- Travaux de thèse de P. Noiying de l'Université de Nancy, laboratoire GREEN [5] [6].
- Travaux de thèse de M. Boillot de l'INP Lorraine, laboratoires LEMTA et LRGP de Nancy [7].
- Travaux de thèse de J. Ramousse de l'INP Lorraine, laboratoire LEMTA de Nancy [8] [9].
- Travaux de DEA de Y. Bouayad (UFC, UTBM, INRETS – IFSTTAR), laboratoire L2ES de Belfort [10].
- Travaux de thèse de G. Fontès de l'INP de Toulouse et du laboratoire LAPLACE [11].
- Travaux de thèse d'O. Rallières de l'INP de Toulouse et du laboratoire LAPLACE [12].

## 3 Modélisation sous MODELICA / DYMOLA

Modelica [13] est un langage textuel haut niveau pour la modélisation de systèmes multi-physiques. Il permet de développer des modèles acausaux, basés sur des équations mathématiques. Le langage est fondé sur une approche orientée objet. Ces caractéristiques facilitent la réutilisation des connaissances décrites à travers ce langage. Un environnement de simulation graphique s'appuie sur des schémas fonctionnels avec des icônes représentant des composants physiques ou un ensemble de sous-composants connectés. Les liaisons entre blocs représentent un ensemble de couplages.

La procédure consiste d'abord à déclarer des modèles génériques qui vont alimenter une bibliothèque. Ils peuvent utiliser d'autres modèles prédéfinis en intégrant automatiquement leurs propriétés : c'est la caractéristique d'héritage.

Les bibliothèques existantes comportent des composantes mécaniques, électriques, hydrauliques, thermiques, ... . D'autres développements spécifiques de parties tierces sont disponibles. Ces bibliothèques permettent donc de concevoir des modèles dans de nombreux domaines physiques et de créer ainsi des modèles multi-physiques.

Les modèles distinguent paramètres et variables. Les équations implicites, algébriques ou différentielles par rapport au temps précisent le comportement interne du système. Les équations aux dérivées partielles sont difficiles à prendre en compte.

L'interface utilisateur s'appelle « OpenModelica » [14]. Elle comprend outre le langage, des bibliothèques et plusieurs outils de simulation qui sont libres. Elle est en constante évolution. Ses possibilités au début de la thèse étaient nettement moins étendues.

La Figure 2 montre les différentes étapes entre la mise en œuvre de l'interface graphique et la simulation proprement dite.

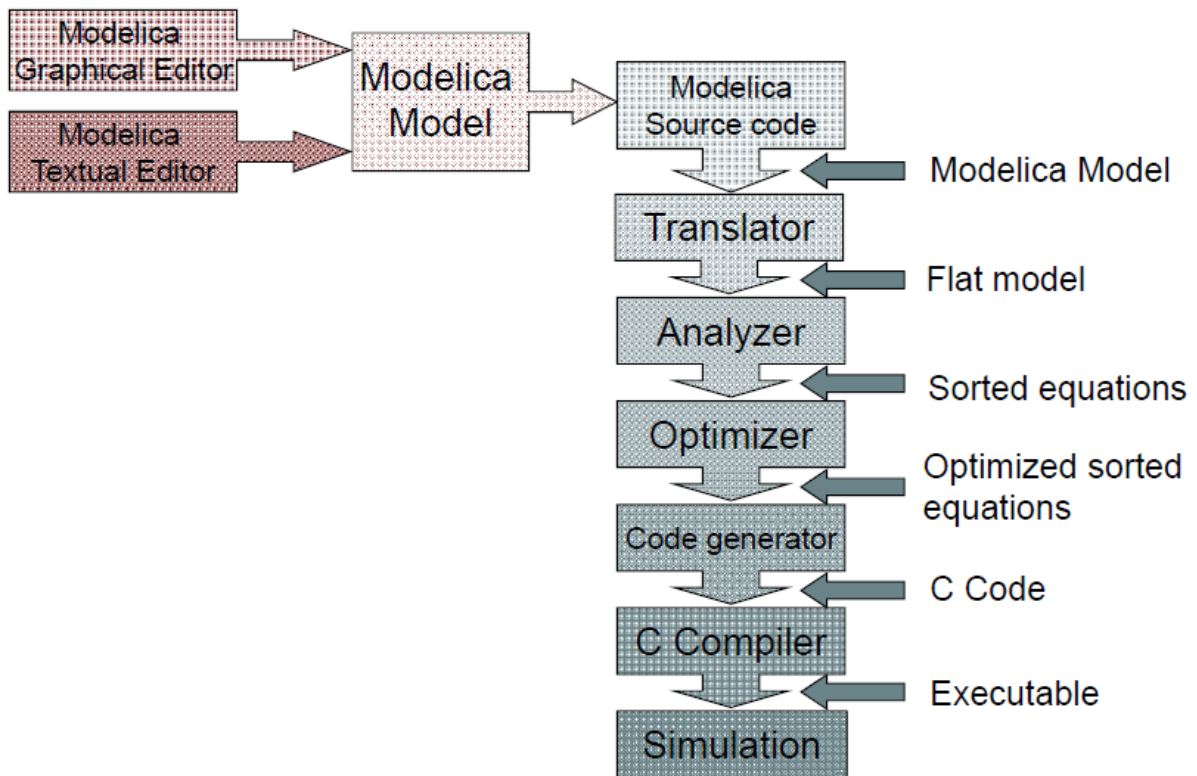


Figure 2 : Structure d'OpenModelica [13].

OpenModelica est libre mais plusieurs environnements commerciaux de simulation Modelica ont été développés dont certains très récemment.

DYMOLA ajoute une interface utilisateur très appréciée par exemple pour la variation de paramètres. Avant le début de ma thèse, le choix s'était porté au laboratoire sur DYMOLA, développé d'abord en Suède par Dynasim, racheté ensuite par Dassault Systèmes. Ce logiciel avait été choisi entre autres parce qu'il intègre un module permettant de faire varier des paramètres du modèle créé suivant des lois fiabilistes bien connues, comme la loi normale ou encore celle de Weibull. Ces variations peuvent être intégrées dans des simulations numériques de type tirage de Monte-Carlo.

DYMOLA permet de définir les unités physiques des différentes variables utilisées et ainsi d'avertir l'utilisateur en cas de non homogénéité d'une équation [15]. Les équations sont des équations de continuité et elles permettent d'introduire des variations temporelles uniquement. Toutefois, il est possible d'obtenir des variations spatiales des phénomènes en discrétisant les équations. L'interface graphique est très puissante. Le traducteur MODELICA de DYMOLA peut effectuer toutes les transformations symboliques nécessaires pour les grands systèmes (> 100 000 équations) ainsi que pour les applications en temps réel. Un éditeur graphique pour l'édition de modèle et de navigation, ainsi que d'un environnement de simulation sont inclus. Des interfaces conviviales à MATLAB et SIMULINK existent. C'est ainsi qu'un modèle Modelica peut être transformé en une S-fonction et un fichier C MEX-file qui peut être utilisé dans SIMULINK comme bloc d'entrée/sortie.

La Figure 3 schématise l'architecture de DYMOLA [16].

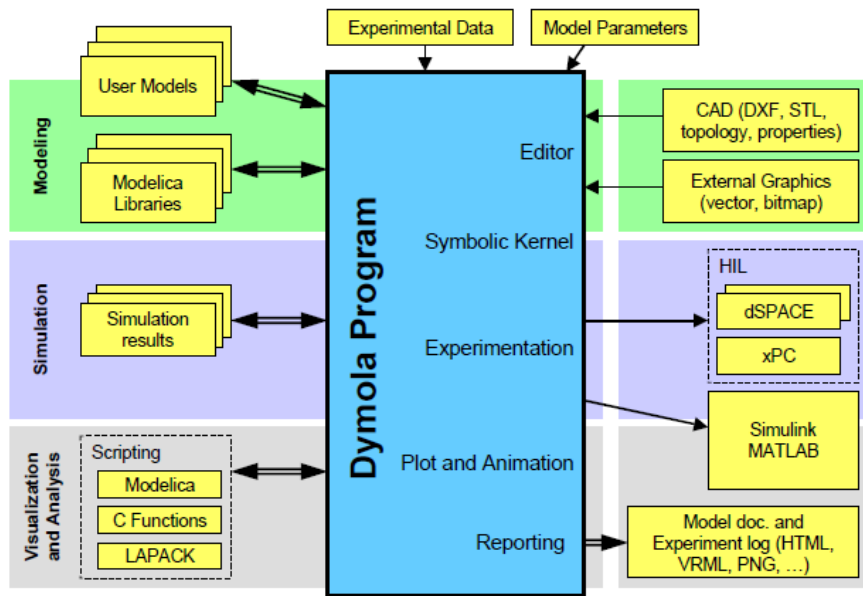


Figure 3 : Schéma de l'architecture de DYMOLA [16].

Dans la section suivante, nous donnons tout d'abord des éléments d'information sur la manière particulière dont est implanté notre modèle de cellule de PEMFC dans l'environnement DYMOLA.

## 4 Particularités de la modélisation de la pile dans DYMOLA

La modélisation de la cellule de PAC retenue est basée sur la représentation des différentes couches que l'on retrouve dans un empilement électrochimique réel. La Figure 4 correspond à la représentation graphique du modèle adopté dans l'environnement DYMOLA. On observe sur cette figure que le modèle se compose des entrées et sorties anode / cathode, d'une charge électrique qui permet d'imposer le courant dans la cellule, de 9 éléments correspondant aux différentes couches de la cellule, ainsi que d'un bloc sous-système de régulation de la température. Les 9 éléments de l'empilement sont reliés entre eux par des connecteurs dont on précisera le rôle ultérieurement. Chaque élément est issu d'une bibliothèque développée dans le cadre de cette thèse. Chaque couche graphique d'un élément est associée à un code écrit dans le langage MODELICA et décrivant les phénomènes physiques considérés.

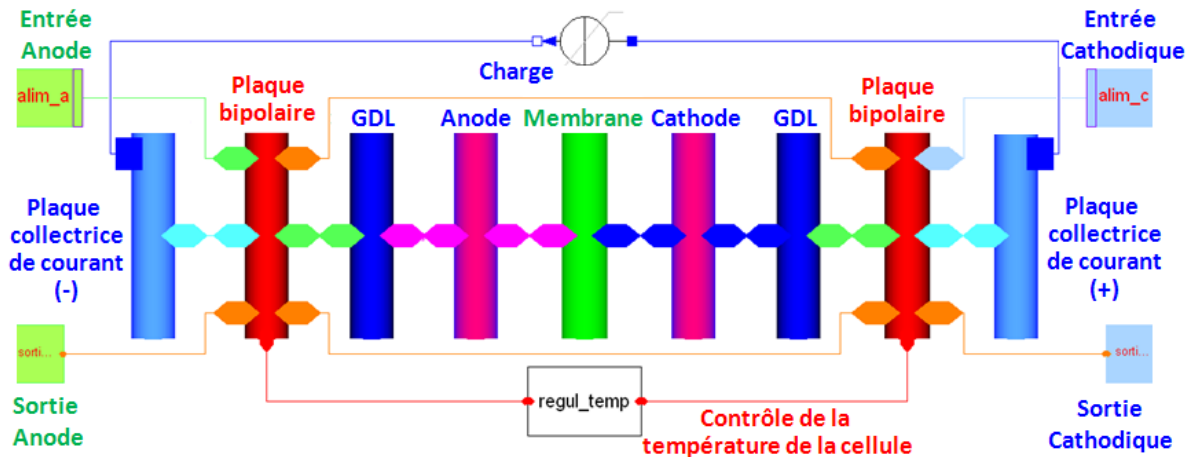


Figure 4 : Représentation graphique du modèle d'une cellule de PAC dans l'environnement DYMOLA.

Nous donnons ci-dessous des détails spécifiques liés à la modélisation sous DYMOLA concernant les connecteurs reliant les éléments graphiques et les équations de continuité entre éléments.

Les connexions entre connecteurs (Figure 5) se font par des équations écrites dans le langage MODELICA. Les connecteurs sont bidirectionnels : les grandeurs peuvent transiter entre les éléments reliés dans les deux sens (bilatéralité, acausalité des échanges de grandeurs entre blocs de sous-modèles). Les connecteurs permettent de transmettre simultanément des variables de différentes natures (flux et efforts) et issues de différents domaines physiques. Pour des variables de type effort / potentiel / niveau, le principe se ramène à une égalité (du type loi des nœuds de Kirchhoff). Pour des variables de type flux, le principe se ramène à une somme nulle (du type loi des mailles de Kirchhoff) ; par convention, un flux sortant d'un élément correspond à une quantité négative.



$$\begin{aligned} \text{Equation de continuité des efforts :} & \quad a = b \\ \text{Equation de continuité des flux :} & \quad a + b = 0 \end{aligned}$$

Figure 5 : Représentation graphique d'un connecteur et équations de continuité.

La section suivante est consacrée à la description élément par élément de notre modèle de PEMFC.

## 5 Description des éléments du modèle développé

### 5.1 Alimentations en gaz

Les blocs d'alimentation en gaz décrivent de manière globale le conditionnement amont des réactifs (hydrogène et air) suivant différents paramètres (pressions, températures, humidités relatives, coefficients de stœchiométrie (Figure 6)) avant l'entrée des gaz dans la cellule.

Les variables de sorties des deux blocs d'alimentation correspondent à des flux multiphasiques (à l'anode : hydrogène et vapeur d'eau. A la cathode : oxygène, azote et vapeur d'eau).

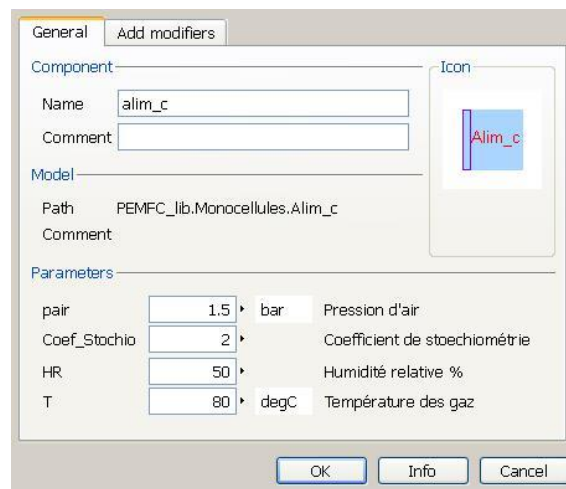


Figure 6 : Fenêtre de paramétrage du bloc d'alimentation en air dans DYMOLA.

Les phénomènes physiques considérés dans l'élément sont :

- les proportions des mélanges de gaz (azote / oxygène / vapeur d'eau du côté cathode ; hydrogène / vapeur d'eau du côté anode),
- la température des gaz,
- l'humidité relative,
- la stœchiométrie.

Les hypothèses de modélisation sont les suivantes :

- Les gaz se comportent comme des mélanges de gaz parfaits.
- L'air coté cathode est uniquement composé d'oxygène, d'azote et de vapeur d'eau.
- Le gaz coté anode est composé uniquement d'hydrogène et de vapeur d'eau.

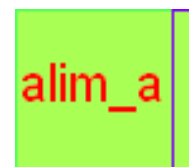


Figure 7 : Représentation graphique des blocs d'alimentation en gaz.

Les équations du modèle sont données ci-dessous :

Les flux des gaz réactifs oxygène et hydrogène [ $mol/s$ ] aux entrées de la pile sont dépendants du courant électrique imposé dans la pile et des coefficients de stœchiométrie choisis. Pour les courants faibles (inférieurs à 20A), des débits de gaz minimum correspondant à un courant  $I_{min} = 20A$  sont envoyés dans la pile.

$$J_{O_2} = \begin{cases} k_c \cdot \frac{I}{4 \cdot F}, & (I > 20A) \\ k_c \cdot \frac{I_{min}}{4 \cdot F}, & (I \leq 20A) \end{cases} \quad (E3.1)$$

$$J_{H_2} = \begin{cases} k_a \cdot \frac{I}{2 \cdot F}, & (I > 20A) \\ k_a \cdot \frac{I_{min}}{2 \cdot F}, & (I \leq 20A) \end{cases} \quad (E3.2)$$

Les flux des autres gaz entrant dans la pile (la vapeur d'eau, l'azote et l'oxygène du côté cathodique ; la vapeur d'eau du côté anodique) sont ensuite calculés. Le flux de vapeur d'eau entrant dans la pile dépend des niveaux de température et d'humidité relative choisis. Pour cela, il est d'abord nécessaire de déterminer la pression de vapeur saturante à l'aide de la relation suivante :

$$p_{sat} = e^{\left(23.1961 - \frac{3816.44}{T-46.13}\right)} \quad (E3.3)$$

Une fois la pression de vapeur saturante déterminée, la pression d'eau gazeuse est calculée par rapport à l'humidité relative choisie :

$$p_{H_2O} = p_{sat} \cdot HR \quad (E3.4)$$

Après la détermination de la pression de vapeur d'eau, les autres pressions sont calculées à partir des proportions de chaque gaz dans l'air:

$$p_{O_2} = \left(1 - \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{air}}\right)\right) \cdot (0.21 \cdot p_{air}) \quad (E3.5)$$

$$p_{N_2} = \left(1 - \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{air}}\right)\right) \cdot (0.79 \cdot p_{air}) \quad (E3.6)$$

Les flux correspondant sont déterminés à partir des pressions partielles.

$$J_{N_2} = J_{O_2} \cdot \left( \frac{p_{N_2}}{p_{O_2}} \right) \quad (\text{E3.7})$$

$$J_{H_2O} = J_{O_2} \cdot \left( \frac{p_{H_2O}}{p_{O_2}} \right) \quad (\text{E3.8})$$

## 5.2 Plaques de distribution des gaz

Dans le modèle, les plaques de distribution ont pour but d'alimenter le cœur de pile en gaz réactifs, d'évacuer la chaleur, l'eau liquide et les excédents de gaz. Les plaques ont aussi pour fonction de conduire le courant.

L'élément comporte trois volumes pouvant se remplir de gaz. Le premier correspond à la clarinette d'entrée ; c'est par ce volume que les gaz entrent dans la pile. Dans le cas d'une pile mono-cellule, tout le gaz entrant dans la pile passe alors par les canaux. Dans le cas d'un modèle multi-cellule, ce volume est également relié au volume de la clarinette de l'élément suivant. Le second volume est celui des canaux. Il est alimenté par la clarinette d'entrée et conduit les gaz soit vers le cœur de pile par le biais des couches de diffusion, soit vers la clarinette de sortie. Le troisième volume correspond à la clarinette de sortie, ce volume communique avec l'air ambiant. C'est en sortie de ce volume que la régulation de la pression dans la cellule est réalisée grâce à des pertes de charges variables ajustant le débit sortant.

Les phénomènes physiques considérés sont les suivants :

- concentrations des gaz : oxygène / azote / eau du côté cathode et hydrogène / eau côté anode,
- transport des espèces gazeuses et d'eau liquide,
- équilibre entre l'eau sous formes gazeuse et liquide,
- diffusion de chaleur et variation thermique,
- conductivité électronique.

Les hypothèses de modélisation sont les suivantes :

- les gaz se comportent comme des mélanges de gaz parfaits,
- la température est uniformément répartie dans l'élément,
- les flux des fluides sont laminaires,
- le modèle est monodimensionnel. Les variables ont des valeurs qui changent dans une direction perpendiculaire à la surface de la membrane et des électrodes.

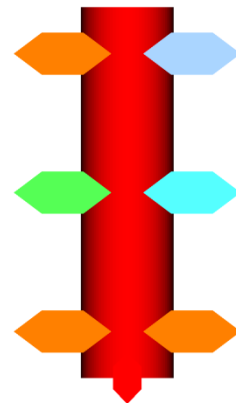


Figure 8 : Représentation graphique des plaques bipolaires.



Tableau 2 : Tableau des grandeurs physiques des plaques de distribution des gaz.

Variable	Valeur	Unité	Description	Réf
$A_{cell}$	0.022	$[m^2]$	Surface active de l'électrode	Constructeur
$R_{gaz_{ca}}$	50 000	$\left[\frac{(kg \cdot m)}{(mol \cdot s)}\right]$	Résistance fluidique gazeuse des canaux	Estimée
$R_{gaz_{cla}}$	500	$\left[\frac{(kg \cdot m)}{(mol \cdot s)}\right]$	Résistance fluidique gazeuse des clarinettes d'entrée	Estimée
$R_{gaz_{reg}}$	Variable	$\left[\frac{(kg \cdot m)}{(mol \cdot s)}\right]$	Résistance fluidique gazeuse de sortie régulée	Variable
$R_{liq}$	1 080	$\left[\frac{(kg \cdot m)}{(mol \cdot s)}\right]$	Résistance fluidique liquide	Estimée
$V_{canaux}$	$\frac{(A_{cell} \cdot ep_{bp})}{4}$	$[m^3]$	Volume des canaux	Estimée
$ep_{bp}$	0.001	$[m]$	Epaisseur de l'élément	Constructeur
$cp_{bp}$	460	$\left[\frac{J}{(K \cdot kg)}\right]$	Capacité thermique massique	[2]
$k$	120	$\left[\frac{W}{(K \cdot m)}\right]$	Coefficient de conductivité thermique	[9]
$\rho_{bp}$	5 000	$\left[\frac{kg}{(m^3)}\right]$	Densité	[2]
$S$	20 000	$\left[\frac{S}{m}\right]$	Coefficient de conductivité électrique	[17]
$h_{condens}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$\left[\frac{mol}{(m^2 \cdot s)}\right]$	Coefficient de condensation	Estimée
$h_{vapo}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$\left[\frac{mol}{(m^2 \cdot s)}\right]$	Coefficient de vaporisation	Estimée

La suite de cette section donne les équations relatives à chaque phénomène considéré dans le modèle de la plaque de distribution des gaz.

## 5.2.1 Equations fluidiques

### - Equations de concentration des gaz :

Les gaz étant considérés comme parfaits, la relation d'équilibre thermodynamique classique peut être appliquée :

$$P_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T \quad (\text{E3.9})$$

Cette relation est utilisée pour calculer les pressions partielles  $P_i$  de chaque espèce présente dans le mélange de gaz en fonction du volume et de la température de l'élément, ici ceux de la plaque bipolaire. La pression totale est définie comme la somme des pressions partielles :

$$P_{total} = \sum_{i=1}^n P_i \quad (\text{E3.10})$$

Le nombre de moles de chaque espèce gazeuse est déterminé en fonction des flux d'espèces entrant et sortant d'un volume :

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{i=1}^n J_i \cdot A_{cell} \quad (\text{E3.11})$$

Les flux de moles sont déterminés par les équations de transport de gaz données ci-dessous.

### - Equations de transport des gaz :

Les flux de gaz sont régis par deux lois de diffusion. La première est appelée diffusion de Knudsen ; elle définit la diffusion à travers un élément. La seconde loi correspond à la diffusion de Stephan-Maxwell qui s'applique dans le cas des mélanges de gaz. La relation suivante décrit de manière générale le calcul d'un flux de gaz pour une espèce de gaz. L'équation est issue du travail de P. Noiying et al [5] :

$$J_i(x) = \frac{P_i(x) + \left( \sum_{j=1; j \neq i}^N V_{ij}(x) \right) - P_i(x + \Delta x)}{R_i + \sum_{j=1; j \neq i}^N R_{ij}(x)} \quad (\text{E3.12})$$

Les termes  $P_i(x)$  et  $P_i(x + \Delta x)$  correspondent respectivement à la pression de l'espèce considérée dans le volume et à sa pression dans le volume suivant. Le flux se dirige de la pression la plus élevée vers la plus faible. La somme des termes  $V_{ij}(x)$  au numérateur représente les interactions entre les différentes espèces de gaz.  $V_{ij}(x)$  est défini comme suit :

$$V_{ij}(x) = \sum_{j=1, j \neq i}^N R_{ij} \cdot \frac{P_i}{P_{total}} \cdot J_j \quad (\text{E3.13})$$

Cette relation décrit la tendance d'une espèce de gaz à en entrainer une autre dans un mélange. Cette relation dépend de la fraction de gaz de l'espèce  $i$  considérée, du coefficient de diffusion inter-espèce  $R_{ij}$  et du flux de gaz de l'espèce  $j$ . Il y a « n-1 » termes  $V_{ij}$  en fonction du nombre d'espèces de gaz présentes dans le mélange. Par exemple, dans le cas de l'air côté cathode, il y aura deux  $V_{ij}$  à calculer. La diffusion inter-espèce est définie par la relation suivante :

$$R_{ij}(x) = \frac{R \cdot T \cdot ep_{bp}}{D_{ij,eff}} \cdot \frac{P_j(x)}{P(x)} \quad (\text{E3.14})$$

$D_{ij,eff}$ , dépend de  $D_{ij,eff}^0$  qui a été déterminé à une température et une pression de référence [5] suivant la formule suivante :

$$D_{ij,eff} = D_{ij,eff}^0 \cdot \frac{P_0}{P} \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{E3.15})$$

La pression de référence est la pression atmosphérique (1 atm [5]) et la pression P est la pression totale.

Ci-dessous, le tableau des valeurs des diffusions binaires et des températures de référence [5].

Tableau 3 : Tableau des coefficients de diffusions binaires et des températures de référence.

Nom de la diffusion	Température de référence $T_0$ [K]	Valeur de diffusion [ $m^2/s$ ]
$D_{H_2,H_2O}^0$	307.1	$9.15 \cdot 10^{-5}$
$D_{O_2,H_2O}^0$	308.1	$2.82 \cdot 10^{-5}$
$D_{O_2,N_2}^0$	293.2	$2.20 \cdot 10^{-5}$
$D_{N_2,H_2O}^0$	307.5	$2.56 \cdot 10^{-5}$

La résistance fluïdique  $R_i$  dans l'équation (E3.12) est un terme constant dont la valeur est estimée à partir des pertes de charge mesurées entre l'entrée et la sortie des plaques bipolaires (cf. résultats d'essais présentés dans le Chapitre 1).

- **Equations d'équilibre entre l'eau sous formes vapeur et liquide :**

L'eau est présente sous deux phases : liquide et vapeur. Les échanges entre les deux phases sont déterminés par la relation suivante :

$$J_w = h \cdot \left( \frac{P_{wg}}{P_{gaz}} - \frac{P_{sat}}{P_{gaz}} \right) \quad (\text{E3.16})$$

Le flux d'échange dépend de la pression de vapeur d'eau  $P_{wg}$ , de la pression de vapeur saturante  $P_{sat}$  et de la pression partielle de gaz  $P_{gaz}$ . Le paramètre  $h$  de cinétique de vaporisation ou de condensation a été estimé.

$$P_{sat} = e^{23.1961 - \frac{3816.44}{T-46.13}} \quad (\text{E3.17})$$

## 5.2.2 Equations thermiques

Les équations du modèle thermique correspondent aux relations classiques données ci-dessous. Les variables et paramètres sont répertoriés dans la nomenclature générale (Tableau 1) et dans le Tableau 2.

- **Variation de température :**

$$\frac{dT}{dt} \cdot Cp = \sum Q_i \cdot A_{cell} \quad (\text{E3.18})$$

- **Capacité calorifique d'un élément :**

$$Cp = (Cp_{cl} \cdot \rho_{bp}) + \left( \sum_{i=1}^{n \text{ gaz}} Cp_i \cdot n_i \cdot M_i \right) \quad (\text{E3.19})$$

- **Conduction entre éléments :**

$$Q = \frac{k \cdot \Delta T}{ep_{bp}} \quad (\text{E3.20})$$

- **Convection avec l'air ambiant ou le refroidissement :**

$$Q = k \cdot \Delta T \quad (\text{E3.21})$$

### 5.2.3 Equations électriques

Une chute de tension électrique due à la conductivité électrique de la plaque bipolaire est calculée par la relation :

$$E = J_e \cdot \frac{ep_{bp}}{S} \quad (\text{E3.22})$$

### 5.3 Couches de diffusion des gaz (GDL)

Le modèle de la GDL permet de décrire principalement la diffusion des réactifs depuis les plaques bipolaires vers les électrodes. Elle conduit aussi le courant électrique.

Le modèle des couches de diffusion se compose d'un volume dans lequel les mélanges de gaz et l'eau liquide vont circuler. Les écoulements de gaz sont régis par les lois de Stefan-Maxwell et de Knudsen.

Les phénomènes physiques considérés sont les suivants :

- concentrations des gaz : oxygène / azote / eau du côté cathode et hydrogène / eau côté anode,
- transport des espèces gazeuses et d'eau liquide,
- équilibre entre l'eau sous formes gazeuse et liquide,
- diffusion de chaleur et variation thermique,
- conductivité électronique.

Les hypothèses de modélisation sont les suivantes :

- les gaz se comportent comme des mélanges de gaz parfaits,
- la température est uniformément répartie dans l'élément,
- les flux des fluides sont laminaires,
- le modèle est monodimensionnel. Les variables ont des valeurs qui changent dans une direction perpendiculaire à la surface de la membrane et des électrodes.

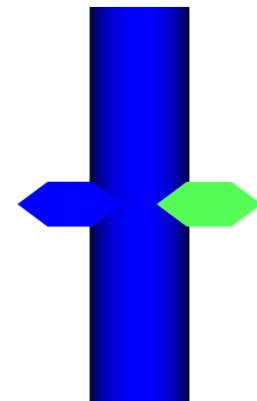


Figure 9 : Représentation graphique des GDL.

Tableau 4 : Tableau des grandeurs physiques des couches de diffusion.

Variable	Valeur	Unité	Description	Réf
$A_{cell}$	0.022	$[m^2]$	Surface active de l'électrode	Constructeur
$R_{liq}$	2 700	$\left[ \frac{(kg \cdot m)}{(mol \cdot s)} \right]$	Résistance gazeuse des clarinettes d'entrée	Estimée
$V_{gaz}$	$V_{GDL} \cdot e_{g_{GDL}}$	$[m^3]$	Volume de gaz	Calculée
$V_{GDL}$	$A_{cell} \cdot ep_{GDL}$	$[m^3]$	Volume de la GDL	Calculée

$eg_{GDL}$	0.6	[-]	Porosité de la couche	[5]
$ep_{GDL}$	$180 \cdot 10^{-6}$	[m]	Epaisseur de l'élément	[7]
$h_{condens}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$\left[ \frac{mol}{(m^2 \cdot s)} \right]$	Coefficient de condensation	Estimée
$h_{vapo}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$\left[ \frac{mol}{(m^2 \cdot s)} \right]$	Coefficient de vaporisation	Estimée
$\tau_{GDL}$	1.7	[-]	Tortuosité de la couche	[9]
$cp_{GDL}$	710	$\left[ \frac{J}{(K \cdot kg)} \right]$	Capacité thermique massique	[18]
$k$	1.6	$\left[ \frac{W}{(K \cdot m)} \right]$	Coefficient de conductivité thermique	[9]
$\rho_{GDL}$	490	$\left[ \frac{kg}{(m^3)} \right]$	Densité	[18]
$d_p$	$2 \cdot 10^{-5}$	[m]	Rayon des pores	[7]
$S$	5 000	$\left[ \frac{S}{m} \right]$	Coefficient de conductivité électrique	[17]

La suite de cette section donne les équations relatives à chaque phénomène considéré dans le modèle de la couche de diffusion des gaz.

### 5.3.1 Equations fluidiques

#### - Equations de concentration des gaz :

Les équations fluidiques sont identiques à celles présentées précédemment dans le modèle des plaques de distribution des gaz, à l'exception de la résistance de Knudsen qui est déterminée par rapport aux caractéristiques physiques de la couche de diffusion :

$$R_i = \frac{R \cdot T \cdot ep_{GDL}}{D_{i,eff}} \quad (E3.23)$$

Le terme  $D_{i,eff}$  est la diffusion effective qui est calculée à partir de la diffusion de Knudsen [3] [5] [7] :

$$D_i = \frac{1}{3} \cdot d_p \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M_i}} \quad (\text{E3.24})$$

$D_i$  dépend de la masse molaire de l'espèce ( $M_i$ ), de la taille des pores du matériau ( $d_p$ ) et de la température ( $T$ ). Pour la diffusion effective, la porosité ( $eg_{GDL}$ ) et la tortuosité ( $\tau$ ) du matériau interviennent de la manière suivante :

$$D_{i,eff} = D_i \cdot \frac{eg_{GDL}}{\tau} \quad (\text{E3.25})$$

Les autres équations thermiques et électriques ont la même forme que celles déjà mises en œuvre dans le modèle des plaques distribuant les réactifs. Les relations ne seront pas répétées ici.

## 5.4 Electrodes

Les électrodes sont le foyer de la réaction chimique. Leur modèle se compose d'un volume et d'un élément de perte de charge. Du côté cathodique, l'oxygène va être consommé ; de l'eau et de la chaleur vont être produites. Du côté anodique, de l'hydrogène va être consommé et de la chaleur va être absorbée.

Les phénomènes physiques considérés sont les suivants :

- concentrations des gaz : oxygène / azote / eau du côté cathode et hydrogène / eau côté anode,
- transport des espèces gazeuses et d'eau liquide,
- équilibre entre l'eau sous formes gazeuse et liquide,
- réaction électrochimique : consommation d'oxygène et production d'eau côté cathode / consommation d'hydrogène et production de protons et d'électrons côté anode,
- dégagement de chaleur côté cathode / absorption de chaleur côté anode,
- diffusion de chaleur et variation thermique,
- conduction électronique.

Les hypothèses retenues dans la modélisation sont les suivantes :

- les gaz se comportent comme des mélanges de gaz parfaits,
- la température est uniformément répartie dans l'élément,
- les flux des fluides sont laminaires,
- le modèle est monodimensionnel. Les variables ont des valeurs qui changent dans une direction perpendiculaire à la surface de la membrane et des électrodes.

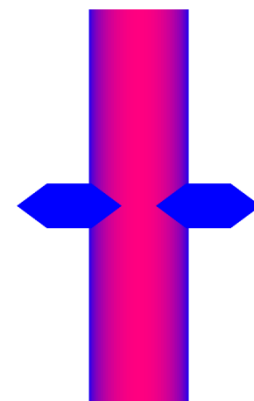


Figure 10 : Représentation graphique des électrodes.

Tableau 5 : Tableau des grandeurs physiques des couches catalytiques.

Variable	Valeur	Unité	Description	Réf
$A_{cell}$	0.022	$[m^2]$	Surface active de l'électrode	Constructeur
$R_{liq}$	11 200	$\left[\frac{(kg \cdot m)}{(mol \cdot s)}\right]$	Résistance fluide liquide des clarinettes d'entrée	Estimée
$V_{cl}$	$A_{cell} \cdot ep_{bp}$	$[m^3]$	Volume de l'électrode	Calculée
$V_{gaz}$	$V_{cl} \cdot eg_{cl}$	$[m^3]$	Volume de gaz	Calculée
$ep_{cl}$	$50 \cdot 10^{-6}$	$[m]$	Epaisseur de l'élément	[7]
$cp_{cl}$	710	$\left[\frac{J}{(K \cdot kg)}\right]$	Capacité thermique massique	Supposée
$k$	1.5	$\left[\frac{W}{(K \cdot m)}\right]$	Coefficient de conductivité thermique	[9]
$\rho_{cl}$	2010	$\left[\frac{kg}{(m^3)}\right]$	Densité	[18]
$S$	1 000	$\left[\frac{S}{m}\right]$	Coefficient de conductivité électrique	[17]
$h_{condens}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$\left[\frac{mol}{(m^2 \cdot s)}\right]$	Coefficient de condensation	Estimée
$h_{vapo}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$\left[\frac{mol}{(m^2 \cdot s)}\right]$	Coefficient de vaporisation	Estimée
$eg_{cl}$	0.3	$[-]$	Porosité de la couche	[7]
$d_p$	$30 \cdot 10^{-9}$	$[m]$	Rayon des pores	[7]
$C$	2	$[F]$	Capacité de double couche	[5]



## 5.4.1 Equations fluidiques

### - Equations de concentration des gaz :

Dans l'électrode, les équations fluidiques sont identiques à celles présentées dans le modèle des plaques de distributions des gaz, à l'exception de la résistance de Knudsen qui se calcule comme suit :

$$D_i = \frac{1}{3} \cdot dp \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M_i}} \cdot \varepsilon^{1.5} \quad (\text{E3.26})$$

Il n'y a pas de paramètre relatif à la tortuosité car, dans notre modèle, la couche catalytique est assimilée à une couche d'agglomérat de carbone. La résistance fluidique est alors calculée suivant :

$$R_i = \frac{R \cdot T \cdot \varepsilon p_{cl}}{D_i} \quad (\text{E3.27})$$

### - Equations de la production d'eau :

Dans le modèle, l'eau est produite sous forme gazeuse par la réaction chimique. Ce choix conduit à des simulations plus stables, plus rapides d'un point de vue temps de calcul et il rend le modèle plus simple à gérer au niveau des conditions limites dans l'environnement MODELICA (quantités de matière positives). La production d'eau dépend directement de la réaction électrochimique et donc du courant de charge appliqué à la PAC :

$$J_{\text{eau produite}} = \frac{I}{2 \cdot F} \quad (\text{E3.28})$$

## 5.4.2 Equations électriques et électrochimiques

### 5.4.2.1 Loi courant - tension du cœur de pile

La loi de Nernst exprime le potentiel thermodynamique réversible de la réaction :

$$E_{rev} = E_0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \left( \ln \left( \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right) + \ln \left( \sqrt{\frac{P_{O_2}}{P_0}} \right) \right) \quad (\text{E3.29})$$

Avec :  $R = 8.314 [J/(mol \cdot K)]$  ou  $[(kg \cdot m^2)/(s^2 \cdot mol \cdot K)]$  et  $P_0 = 10^5 Pa$

Le potentiel thermodynamique d'équilibre ( $E_0$ ) est déterminé à partir de la variation d'enthalpie de la réaction. La variation d'enthalpie dépend de la température et de la forme de l'eau produite.

$$E_0 = -\frac{\Delta H}{nF} \quad (\text{E3.30})$$

La variation d'enthalpie libre dépend de l'enthalpie, de la température et de l'entropie de la réaction.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{E3.31})$$

Le potentiel maximum (théorique) est obtenu avec la variation de l'énergie de Gibbs (enthalpie libre) :

$$E_{max} = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (\text{E3.32})$$

Les valeurs du potentiel maximum sont obtenues à partir de tables qui donnent l'énergie de Gibbs pour les différentes formes de l'eau :

$$E_{max} = 1.23 \text{ V (eau liquide)} \quad (\text{E3.33})$$

$$E_{max} = 1.18 \text{ V (eau gazeuse)} \quad (\text{E3.34})$$

Le potentiel d'équilibre est déterminé par l'équation ci-dessous :

$$E_0 = E_{max} + \left( \frac{\Delta S}{n \cdot F} (T - 298.15) \right) \quad (\text{E3.35})$$

En remplaçant les différentes constantes par leurs valeurs numériques, l'équation suivante est obtenue :

$E_0 = 1.18 - 0.00085T$	(E3.36), avec	$\Delta S = -0.164$	$\left[ \frac{\text{kJ}}{(\text{mol} \cdot \text{K})} \right]$	L'entropie en conditions standard ( $10^5 \text{ Pa}$ , $25^\circ \text{C}$ )
		$F = 96\,485$	[C]	Constante de Faraday
		$n = 2$	[-]	Nombre d'électrons échangés dans la réaction électrochimique
		$E_{max} = 1.23$	[V]	Tension max de la cellule en circuit ouvert

L'expression des surtensions d'activation et ohmique est tirée de modèles semi-empiriques [19]. Le courant, les variations de pressions et de températures aux électrodes sont les principaux paramètres qui influent sur la tension de la pile.

$$U(I) = E_{rev} + Surt - R_{memb} \quad (\text{E3.37})$$

$$Surt = \beta_1 + \beta_2 \cdot T_c + \beta_3 \cdot T_c \cdot \ln(J) + \beta_4 \cdot T_c \cdot \ln(CO_2) + \beta_5 \cdot T_a \cdot \ln(CH_2) \quad (\text{E3.38})$$

$$E_{rev} = 1.18 - (0.00085 \cdot T_c) + \left( \left( \frac{R \cdot T_c}{4 \cdot F} \right) \cdot \ln \left( \frac{P_{O_2}}{P_0} \right) \right) + \left( \left( \frac{R \cdot T_a}{2 \cdot F} \right) \cdot \ln \left( \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right) \right) \quad (\text{E3.39})$$

Dans le cas présent, les valeurs des coefficients utilisés dans le modèle sont les suivantes :

- $\beta_1 = -0.966$
- $\beta_2 = 0.003307$
- $\beta_3 = -0.000135$
- $\beta_4 = 0.0001342$
- $\beta_5 = 0.0000677$

L'équation électrique retenue côté cathode est la suivante :

$$E_c = 1.18 - (0.00085 \cdot T_c) + \left( \left( \frac{R \cdot T_c}{4 \cdot F} \right) \cdot \ln \left( \frac{P_{O_2}}{P_0} \right) \right) + \beta_1 + (\beta_2 \cdot T_c) + (\beta_3 \cdot T_c \cdot \ln(J)) + \left( \beta_4 \cdot T_c \cdot \ln \left( \frac{P_{O_2}}{5.08 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{498}{T_c}}} \right) \right) - E_m - \sum R_{c_i} \cdot J \quad (\text{E3.40})$$

Avec  $E_m$  la surtension dans la membrane déterminée grâce à la conductivité de la membrane calculée dans la section 5.5.5 de ce chapitre.

L'équation électrique semi-empirique adoptée ici côté anode est la suivante :

$$E_a = \left( \left( \frac{R \cdot T_a}{2 \cdot F} \right) \ln \left( \frac{P_{H_2}}{P_0} \right) \right) + \left( \beta_5 \cdot T_a \cdot \ln \left( \frac{P_{H_2}}{10^5 \cdot 1.09 \cdot e^{-\frac{77}{T_a}}} \right) \right) - \sum R_{a_i} \cdot J \quad (\text{E3.41})$$

La tension globale de la pile correspond à la différence entre les potentiels anodique et cathodique :

$$E = E_c + E_a \quad (\text{E3.42})$$

### 5.4.2.2 Capacité de double couche

La capacité de double couche dans une électrode est liée à l'accumulation de charges électriques positives (protons) en regard de charges négatives (électrons) et à l'énergie électrostatique qui en résulte.

La capacité de double couche est modélisée par un condensateur en parallèle du potentiel électrique de la couche active.

Il y a donc deux capacités par cœur de pile, l'une à l'anode et l'autre à la cathode.

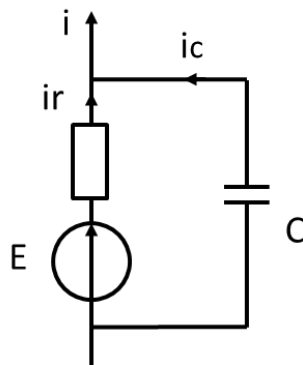


Figure 11 : Schéma équivalent pour la prise en compte de la capacité de double couche dans une électrode.

Le courant demandé par la charge est décomposé en deux : le courant faradique  $i_r$  et le courant capacitif  $i_c$ . La loi des nœuds s'applique :

$$i = i_r + i_c \quad (\text{E3.43})$$

Le courant  $i_c$  est déterminé grâce aux lois qui régissent les condensateurs :

- La variation de la charge électrique du condensateur  $q$  correspondant au courant :

$$\frac{d}{dt}q = -i_c \quad (\text{E3.44})$$

- Le produit de la tension du condensateur  $U_c$  multiplié par sa capacité  $C$  donnant la charge :

$$q = C \cdot U_c \quad (\text{E3.45})$$

### 5.4.3 Equation de la chaleur produite par la réaction chimique

La chaleur générée par la réaction chimique globale peut être estimée grâce à la relation suivante :

$$Q = \int ((E_{\max} - U_{pile}) \times I) dt \quad (\text{E3.46})$$

### 5.5 Membrane

La membrane polymère joue le rôle d'un électrolyte solide ; elle sépare les deux électrodes tout en permettant le passage des protons. Le passage des protons ne peut se faire que si la membrane est correctement hydratée.

Dans le modèle, la membrane est divisée en deux éléments [3] [4], (Figure 12). Chaque moitié de la membrane est associée à une électrode.

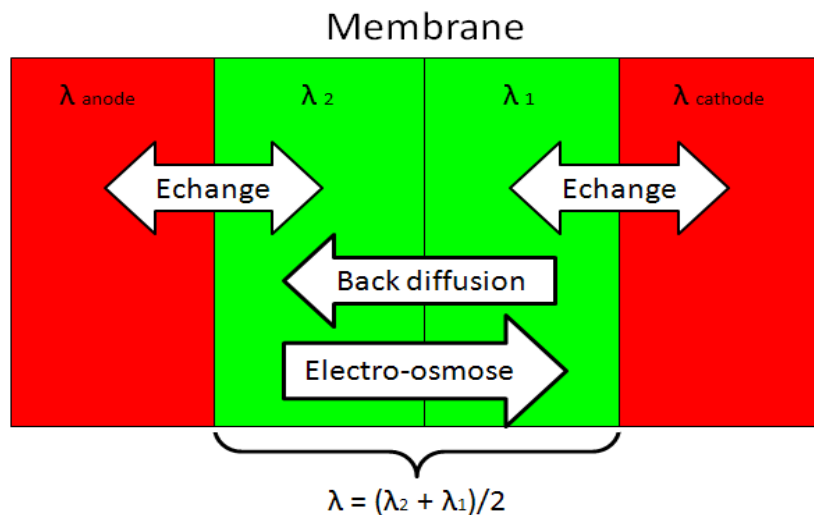


Figure 12 : Schéma de principe de la modélisation de la membrane.

Les phénomènes physiques considérés sont les suivants :

- conduction protonique,
- variation d'hydratation de la membrane,
- transport d'eau entre les électrodes :
  - l'électro-osmose de l'anode vers la cathode,
  - la rétrodiffusion (« back diffusion »), de la partie de la membrane la plus hydratée vers la moins chargée en eau,
  - l'absorption de l'eau présente dans les électrodes,
- diffusion de chaleur et variation thermique.

Les hypothèses de modélisation sont les suivantes :

- la membrane est imperméable au gaz.

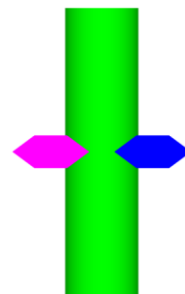


Figure 13 : Représentation graphique de la membrane.

Dans l'état actuel de la modélisation, la membrane est considérée comme étant imperméable aux gaz et les échanges d'eau entre la membrane et les électrodes se font sous forme gazeuse. Ce choix a été fait notamment parce qu'il résout de nombreux problèmes de convergence de calcul et d'équilibre entre les échanges électrodes - membrane. A ce jour, nous ne disposons pas non plus de référence claire sur la nature de l'eau absorbée ou relâchée par la membrane.

Tableau 6 : Tableau des grandeurs physiques de la membrane.

Variable	Valeur	Unité	Description	Réf
$A_{cell}$	0.022	$[m^2]$	Surface active de l'électrode	Constructeur
$cp_m$	1170	$\left[\frac{J}{(K \cdot kg)}\right]$	Capacité thermique massique	[3]
$ep_m$	$30 \cdot 10^{-6}$	$[m]$	Epaisseur de l'élément	Constructeur
$k_m$	0.34	$\left[\frac{W}{(K \cdot m)}\right]$	Coefficient de conductivité thermique	[9]
$\rho_m$	2240	$\left[\frac{kg}{(m^3)}\right]$	Densité de la membrane sèche	[3]
$EW$	1.1	$\left[\frac{kg}{(mol)}\right]$	Masse équivalente	[3]
$S$	(E3.56)	$\left[\frac{S}{m}\right]$	Coefficient de conductivité électrique	Calculée
$h_m$	$8 \cdot 10^{-8}$	$[m^2/s]$	Coefficient de rétrodiffusion	Estimée
$A$	7.5	$[-]$	Coefficient d'ajustement de la loi semi-empirique de la conductivité électrique de la membrane	Estimée

### 5.5.1 Variation de la charge en eau dans l'électrolyte et les électrodes

La variation de la quantité d'eau présente dans la membrane est fonction des différents flux d'eau la traversant et des propriétés physiques de la membrane :

$$\frac{d\lambda_x}{dt} = \frac{\left(\frac{EW}{\rho_m}\right) \cdot \Sigma j}{\frac{ep_m}{2}} \quad (E3.47)$$

avec la charge en eau  $\lambda_x$  qui n'a pas d'unité, l'équivalence de la masse en eau dans la membrane  $EW$  est exprimée en  $[kg/mol]$ . La densité de la membrane  $\rho_m$  est exprimée en  $[kg/m^3]$ . L'épaisseur de la membrane  $ep_m$  est en  $[m]$ . Le flux molaire d'eau  $j$  en  $[mol/(m^2 \cdot s)]$ .

Sur la Figure 12, on distingue quatre  $\lambda$  différents. Deux sont associés aux parties de la membrane et deux sont liés aux quantités d'eau disponibles dans les électrodes calculées par la relation suivante :

$$\lambda_i = \begin{cases} (0.43 + 17.81 \cdot a_i - 39.85 \cdot a_i^2 + 36 \cdot a_i^3) & (a_i \leq 1) \\ (14 + (1.4 \cdot (a_i - 1))) & (a_i > 1) \end{cases} \quad (\text{E3.48})$$

La charge en eau des électrodes dépend directement de l'activité de l'eau  $a_i$  qui est déterminée en fonction des molécules d'eau gazeuses et liquides présentes dans l'électrode considérée :

$$a_i = \frac{\left( \frac{n_{wl} + n_{wg}}{n_t + n_{wl}} \right)}{\left( \frac{p_{sat}}{p_{gas}} \right)} \quad (\text{E3.49})$$

Dans laquelle  $n_{wl}$  est le nombre de molécules d'eau liquide,  $n_{wg}$  est le nombre de molécules d'eau sous forme vapeur,  $n_t$  est le nombre total de molécules,  $p_{sat}$  est la pression de vapeur saturante et  $p_{gas}$  est la pression partielle de gaz.

### 5.5.2 L'électro-osmose

L'électro-osmose est due aux protons traversant la membrane et « entraînant » de l'eau de l'anode vers la cathode. Le nombre de molécules d'eau entraînées par les protons dépend de la quantité d'eau présente dans la membrane. Le flux électro-osmotique est déterminé par la relation suivante :

$$J_{drag} = n \cdot I \quad (\text{E3.50})$$

Avec  $n$  le nombre de molécules d'eau entraînées par proton. Ce nombre dépend principalement de  $\lambda$  :

$$n = \left( \frac{2.5}{22} \right) \cdot \lambda \quad (\text{E3.51})$$

### 5.5.3 L'absorption

Le second phénomène de transport d'eau dans la membrane est l'absorption qui dépend à la fois de la quantité d'eau disponible dans les électrodes et dans la membrane. S'il y a plus d'eau dans la membrane, l'eau va se déplacer de la membrane vers les électrodes, et vice-versa.

$$J_{abs} = \frac{K_i \cdot (\lambda_x - \lambda_i)}{\left(\frac{EW}{\rho_m} \cdot \frac{ep_m}{2}\right)} \quad (\text{E3.52})$$

Les coefficients d'absorption de l'eau  $K_i$  de la membrane sont définis par :

$$k_i = \begin{cases} 2.69266184 \cdot 10^{-10} & (\lambda_i \leq 2) \\ (1 \cdot 10^{-9}) \cdot e^{\left(2416 \cdot \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right)} \cdot \left((0.87 \cdot (3 - \lambda_i)) + (2.95 \cdot (\lambda_i - 2))\right) & (2 > \lambda_i \leq 3) \\ (1 \cdot 10^{-9}) \cdot e^{\left(2416 \cdot \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right)} \cdot \left((2.95 \cdot (4 - \lambda_i)) + (1.642454 \cdot (\lambda_i - 3))\right) & (3 > \lambda_i \leq 4) \\ (1 \cdot 10^{-9}) \cdot e^{\left(2416 \cdot \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right)} \cdot \left((2.563 \cdot (0.33 - \lambda_i)) + (0.0264 \cdot \lambda_i^2) - (0.000671 \cdot \lambda_i^3)\right) & (\lambda_i > 4) \end{cases} \quad (\text{E3.53})$$

Un coefficient d'ajustement a été appliqué à cette relation afin de faire correspondre le comportement dynamique de la membrane avec les expérimentations réalisées dans le Chapitre 1. Ce coefficient ajoute une différence de vitesse d'échange entre l'absorption et la sorption de l'eau.

$$K_i = \begin{cases} k_i \times (1 \cdot 10^{-4}) & (\lambda > \lambda_i) \\ k_i \times (20 \cdot 10^{-4}) & (\lambda < \lambda_i) \end{cases} \quad (\text{E3.54})$$

### 5.5.4 La rétrodiffusion

La rétrodiffusion est le troisième phénomène de transport d'eau modélisé dans la membrane. Elle caractérise les échanges tendant à ramener les deux parties de la membrane dans un état d'équilibre (avoir la même quantité d'eau dans les deux parties). Les échanges sont exprimés suivant :

$$J_m = \frac{\Delta\lambda_x \cdot k_m}{\frac{EW}{\rho_m} \cdot ep_m} \quad (\text{E3.55})$$

Le coefficient  $k_m$  est le coefficient cinétique de la rétrodiffusion. La valeur numérique utilisée a été ajustée dans ce travail de thèse pour que le comportement fluide du modèle corresponde mieux aux résultats des expériences réalisées. La valeur numérique du coefficient est donnée dans le Tableau 6.



### 5.5.5 Equation électrique de la membrane

La conductivité de la membrane dépend directement de sa charge en eau et de sa température :

$$S = \left( (0.5139 \cdot \lambda - 0.326) \cdot e^{\left[ 1268 \cdot \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right]} \right) / A \quad \text{(E3.56)}$$

La valeur numérique du coefficient d'ajustement est donnée dans le Tableau 6.

## 6 Montage d'une cellule et d'un stack avec DYMOLA

La modélisation développée est présentée dans la section précédente est symbolique et modulaire. Des modèles unitaires de cellules peuvent ainsi ensuite être assemblés. Les éléments de base peuvent correspondre à une cellule unique de PAC ou à un groupe équivalent à plusieurs cellules. Pour former un stack, il est nécessaire d'avoir trois éléments / segments de base au minimum, deux aux extrémités et un central. La Figure 14 représente un assemblage de trois cellules (ou groupes de cellules) dans l'environnement DYMOLA. Une charge électrique est connectée aux extrémités de l'empilement global et va appliquer le profil de courant souhaité. Les alimentations en gaz réactifs se font aux extrémités de la PAC ainsi modélisée. Les blocs d'alimentations sont identiques à ceux présentés plus haut. La Figure 15 détaille les couches graphiques des sous-modèles présents dans chacun des trois segments de la pile.

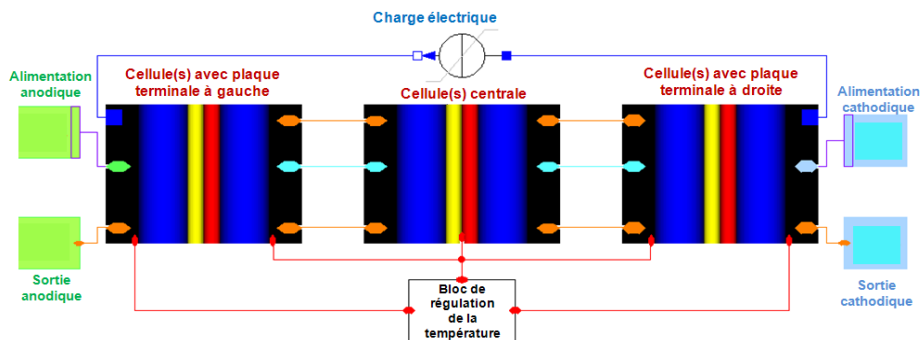


Figure 14 : Modèle graphique multi-cellule dans l'environnement DYMOLA

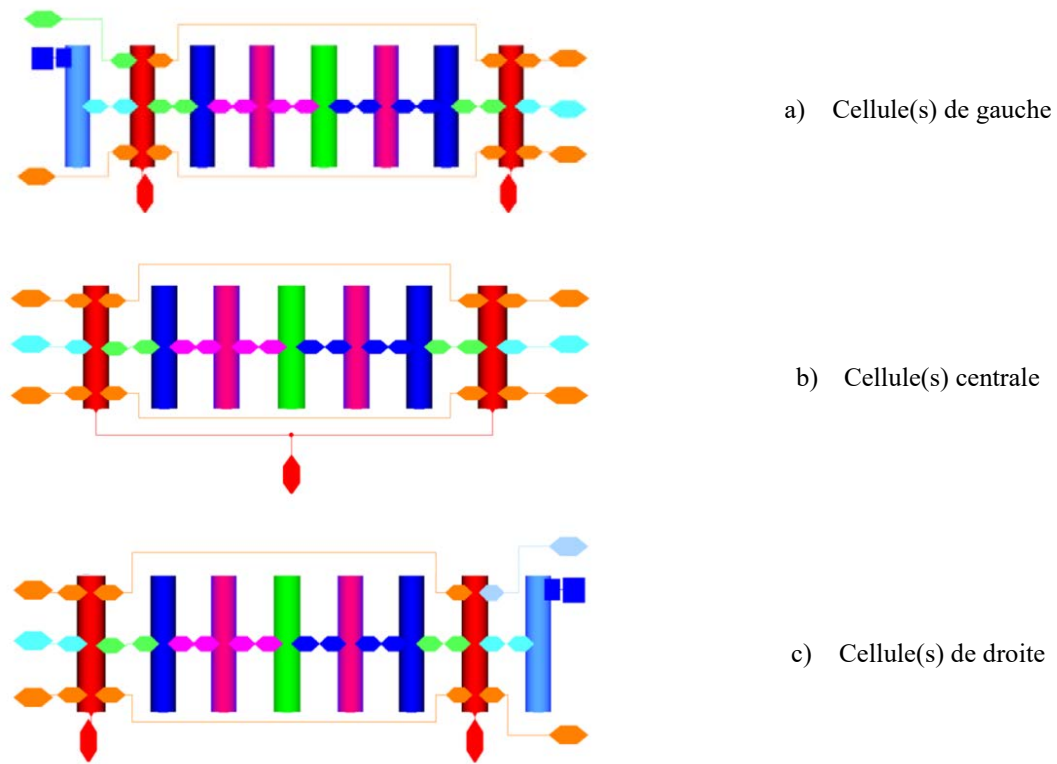


Figure 15 : Modèles graphiques des couches des sous-modèles de la pile à trois segments présentée sur la figure précédente.

## 7 Mise en œuvre du simulateur

Dans cette partie, nous présentons des résultats de simulation obtenus à partir du modèle de cellule développé. Nous précisons tout d'abord la procédure de simulation adoptée et montrons alors comment nous avons confronté notre modélisation avec les essais expérimentaux présentés dans le Chapitre 1. Dans la suite de la section, nous présentons des simulations supplémentaires pour mettre en avant quelques potentialités offertes par notre simulateur.

### 7.1 Procédure de simulation

Le type de modélisation choisie (acausale) nécessite de mettre en place une procédure de simulation suivant un profil de courant particulier (Figure 16). Le but de ce profil est de faire accéder le modèle à un état de performances initiales stabilisées, avant d'appliquer la séquence de caractérisation retenue, pour les différentes combinaisons de conditions opératoires possibles. Sans cette procédure, il serait nécessaire de disposer d'une base de données relative à l'état initial du modèle pour toutes les combinaisons de paramètres opératoires ; les valeurs initiales des variables seraient chargées dans le modèle avant chaque simulation. L'inconvénient principal de cette approche réside dans le fait qu'à chaque modification ou évolution du comportement du modèle, il devient obligatoire de régénérer cette base de données correspondant à l'état initial du modèle.

La procédure de simulation adoptée se décompose en quatre phases principales. La première correspond à la phase de démarrage du modèle. La PAC est amenée à sa température de consigne et les gaz sont introduits dans les plaques bipolaires suivant les conditions choisies. Après une vingtaine

de secondes, le courant de charge désiré est appliqué à la pile suivant une rampe d'une centaine de secondes.

Après cette phase de démarrage, une période de stabilisation est nécessaire pour laisser la possibilité aux phénomènes les plus lents de se stabiliser (exemple : charge en eau dans la membrane).

Une fois le modèle stabilisé, le profil de courant est appliqué à la PAC (intervalle « Profil souhaité » de la Figure 16). Dans notre cas, il s'agit du profil utilisé lors des expérimentations présentées dans le Chapitre 1, mais il pourrait aussi s'agir d'un profil présentant une autre forme.

Enfin, une phase dite d'observation est laissée en fin de cycle afin notamment de vérifier que la PAC retourne dans un état stable après la perturbation liée à la séquence de caractérisation.

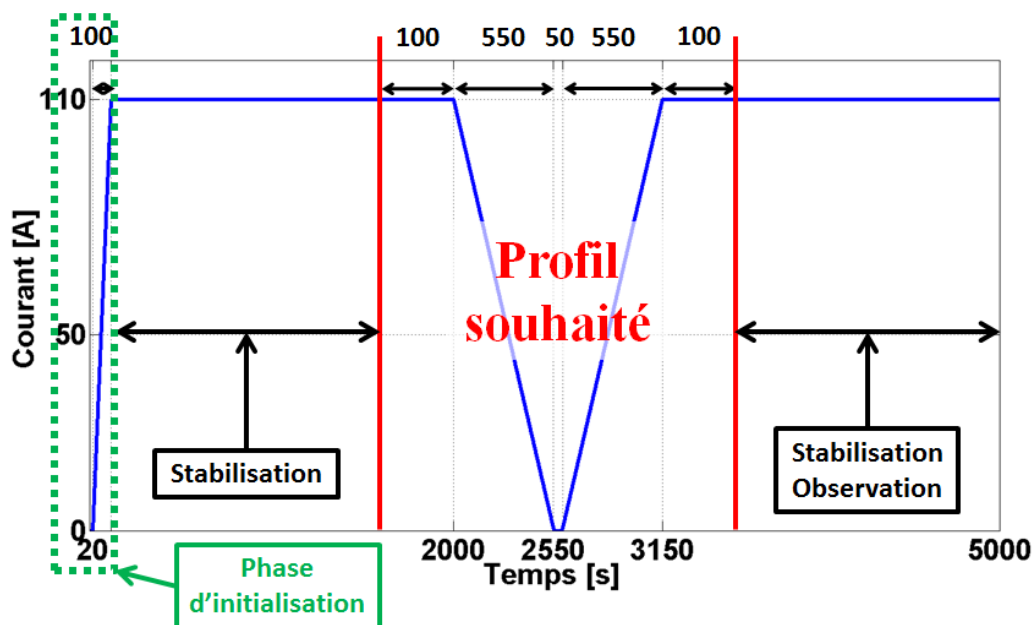


Figure 16 : Schéma de la procédure de simulation retenue : pour placer le modèle dans les conditions initiales relatives à l'expérience considérée, pour procéder à la séquence de caractérisation, et pour s'assurer de la stabilité des performances du modèle en fin de cycle.

## 7.2 Confrontation avec l'expérimentation - Simulations temporelles

Dans cette section, des premiers résultats de simulation sont présentés pour illustrer les possibilités offertes par le modèle de PAC développé : l'impact de paramètres opératoires sur le comportement électrique de la PAC est étudié sur des cycles temporels (profils de courant imposés par la charge électrique associée à la pile).

La température de la PAC est choisie ici comme paramètre d'étude car elle affecte fortement la gestion de l'eau dans l'ensemble de la pile. La cellule est modélisée avec les paramètres physiques donnés dans le Tableau 7 (qui correspondent aux dimensions principales de la cellule) dans les conditions opératoires nominales indiquées au sein du Tableau 8. La pile modélisée a des caractéristiques proches des PEMFC développées par le CEA LITEN de Grenoble, dédiées à des applications automobiles, et expérimentée sur la plateforme PAC de Belfort (essais décrits dans le Chapitre 1).

Tableau 7 : Rappel des caractéristiques principales de la cellule investiguée.

Paramètres	Valeur	Unités
Surface active	0.022	m <sup>2</sup>
Epaisseur de la membrane	$30 \cdot 10^{-6}$	m
Epaisseur des électrodes	$50 \cdot 10^{-6}$	m
Epaisseur des GDL	$180 \cdot 10^{-6}$	m
Epaisseur des plaques bipolaires	$1 \cdot 10^{-3}$	m

Tableau 8 : Rappel des conditions opératoires nominales.

Paramètres	Valeur	Unités
Température de la cellule	80	°C
Température des gaz d'entrée	80	°C
Pression en entrée de stack	1.5	Bar abs
Coefficient de stœchiométrie cathodique	2	[-]
Coefficient de stœchiométrie anodique	1.5	[-]
Humidité relative à l'anode et la cathode (pour une température de 80°C)	50	%

Le profil du courant de charge utilisé pour la simulation, représenté Figure 17, a donc également été appliqué lors de la campagne d'essais décrite dans le Chapitre 1. Pour mémoire, la durée à l'OCV (Open Circuit Voltage) a été limitée à 50 secondes pour ne pas endommager la pile lors des tests. La dynamique du profil, relativement lente, a été imposée par le banc d'essai et en particulier par ses organes de régulation de pression.

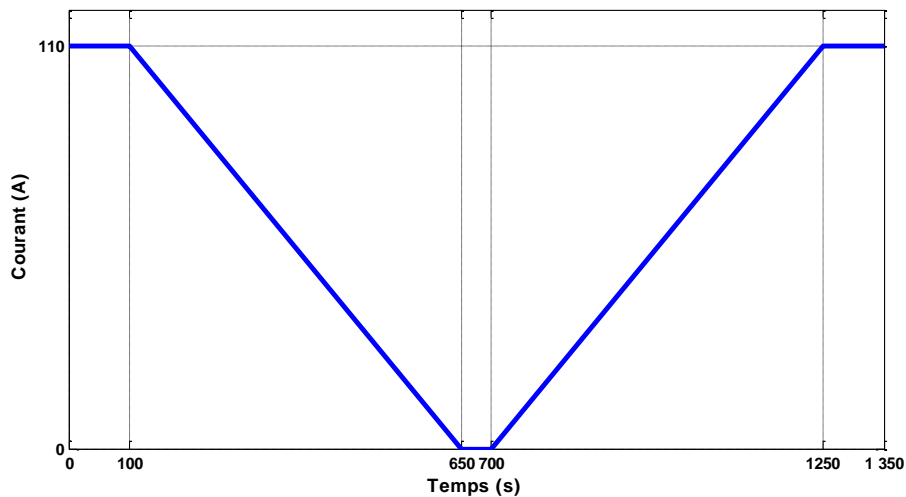


Figure 17 : Profil de courant de charge appliqué lors des simulations et des expérimentations.

La Figure 18 représente la variation de température à la cathode simulée durant le cycle de courant pour deux températures de cellule (75 et 80°C, la température est asservie par le circuit de refroidissement et est mesurée en sortie de pile). Les évolutions de la température sont liées d'une

part à la génération de chaleur due à la réaction chimique dans l'électrode cathodique et d'autre part au refroidissement de la cellule qui est réalisé dans les plaques bipolaires. De plus, les diminutions et augmentations de la température sur les courbes de la Figure 18 sont liées aux diminutions et augmentations du courant de charge. La régulation de la température de la cellule est fixe mais la pile génère moins de chaleur pour les faibles valeurs de courant et, inversement, plus de chaleur pour les courants élevés. La chaleur produite se diffuse de la cathode jusqu'aux plaques bipolaires en traversant les autres couches de la pile. Un gradient de température d'environ 1°C peut être observé entre le cœur de pile et les plaques bipolaires.

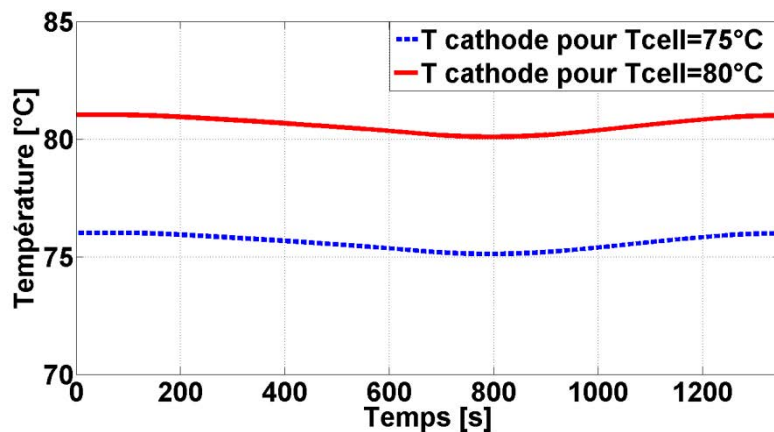


Figure 18 : Courbes de température de la cathode calculée pour deux températures de pile (régulée dans le modèle en sortie de pile par le circuit de refroidissement).

L'évolution de la tension de la cellule suivant le profil de courant est représentée Figure 19 pour les deux niveaux de températures considérés (75 et 80°C). Les hautes températures conduisent à des tensions à vide plus élevées (moins de perte d'activation) alors qu'à 110A, les tensions les plus élevées sont obtenues pour la température basse, 75°C (à 80°C, les performances de la cellule sont limitées dans ce cas par l'augmentation de la résistance de la membrane). Un comportement similaire peut être observé sur la Figure 20 qui représente l'évolution de la tension moyenne des cellules mesurée aux bornes du stack expérimenté dans les mêmes conditions opératoires.

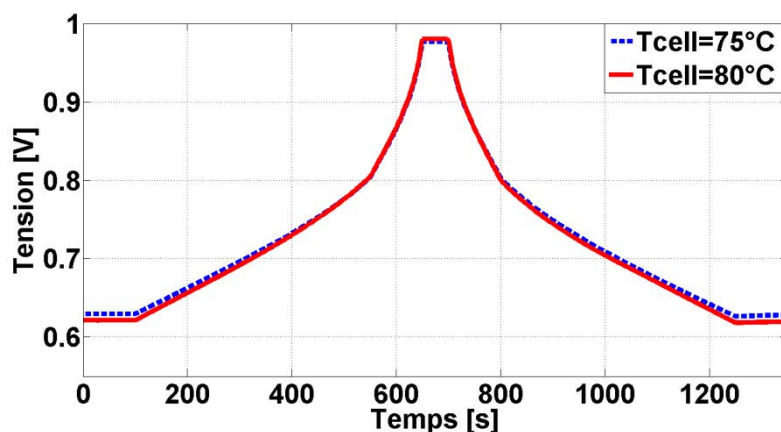


Figure 19 : Tensions de la cellule simulées pour deux températures de fonctionnement.

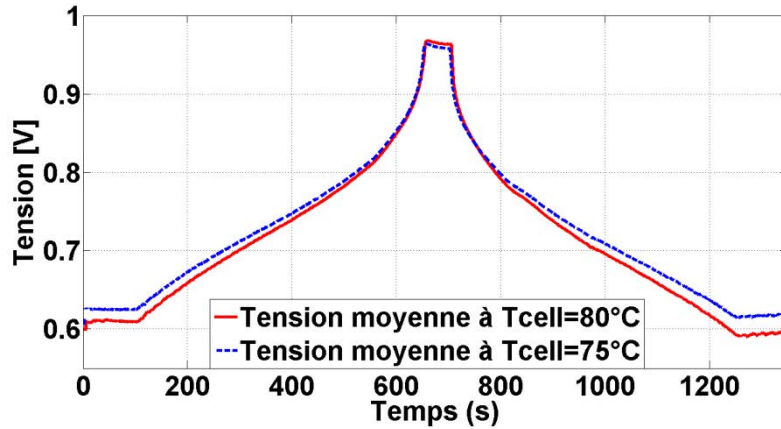


Figure 20 : Tensions moyenne des cellules de la PAC expérimentée pour deux températures de fonctionnement.

La Figure 21 représente l'évolution de la résistance de la membrane. Une température de cellule élevée conduit à une teneur en eau dans l'électrolyte plus faible et donc à une augmentation de la résistance protonique. Ce résultat est corrélé (du moins, d'un point de vue qualitatif) par les expériences réalisées sur le stack CEA de 8 cellules testé dans les conditions de la simulation. La Figure 22 représente l'évolution de l'impédance de la membrane mesurée pour deux températures opératoires à 1kHz avec un milliohmètre Agilent (Agilent 4338B).

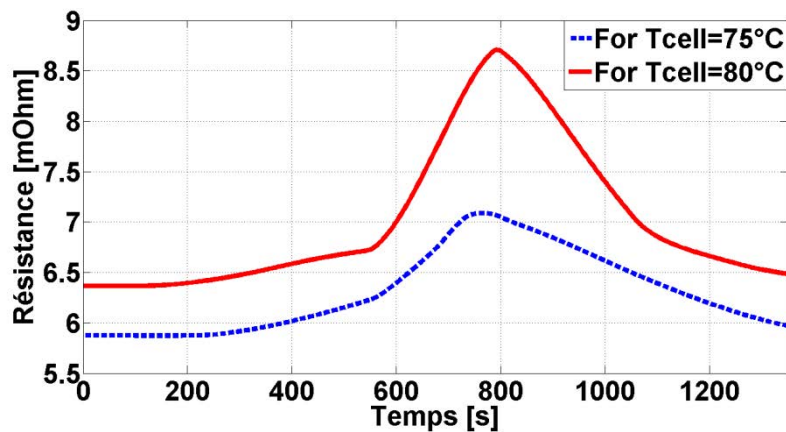


Figure 21 : Résistance ohmique simulée pour un stack de 8 cellules et pour deux températures.

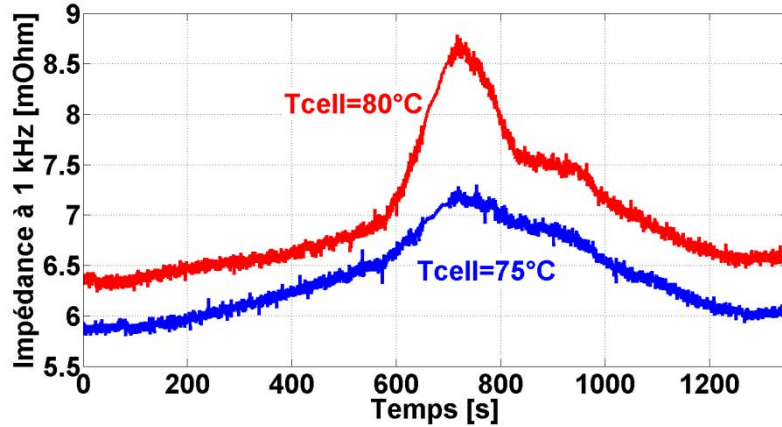


Figure 22 : Impédance mesurée à haute fréquence sur le stack 8 cellules étudié.

### 7.3 Potentialités du simulateur

Dans cette section, des exemples de simulation vont être présentés de manière à illustrer les possibilités offertes par le modèle de connaissance développé. Les simulations sont réalisées sur la base de variations de paramètres opératoires.

#### 7.3.1 Variation de l'humidité relative

Le modèle permet d'observer l'effet de la variation de paramètres physiques sur le comportement électrique du stack. L'effet de la variation de l'Humidité Relative (HR) des gaz en entrée de pile peut par exemple être observé. Le cycle de courant de la Figure 23 est appliqué dans ces nouvelles simulations. La Figure 24 représente l'évolution de la tension de la cellule sur le cycle de courant pour différentes valeurs d'humidités relatives anodiques et cathodiques.

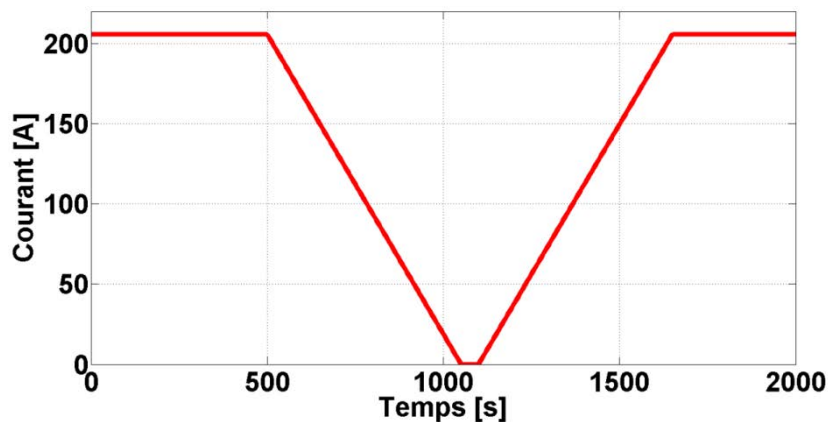


Figure 23 : Profil de courant demandé à la pile durant les simulations relatives à la variation d'humidités des réactifs.

La tension la plus élevée est obtenue lorsque les gaz d'entrées sont humidifiés à l'anode et à la cathode (HR = 50% à l'anode et à la cathode, valeurs correspondant aux conditions nominales). Ce résultat pourra être expliqué par la plus faible valeur de résistance électrique de la membrane (Figure 25).

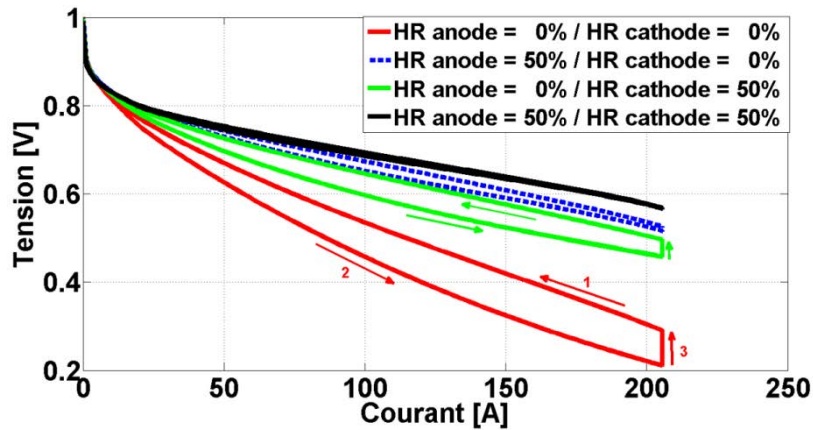


Figure 24 : Tension de cellule en fonction du courant pour différentes humidités relatives des gaz en entrées de PAC.

Un cycle d'hystérésis de plus en plus prononcé est provoqué par un déséquilibre anode / cathode (ou une absence) d'humidification des gaz. Lorsque les deux côtés de la pile sont humidifiés avec HR = 50%, l'hystérésis et la valeur moyenne de la résistance de la membrane sont les plus faibles (Figure 25) ; c'est donc dans ces conditions que les performances de la pile sont les meilleures.

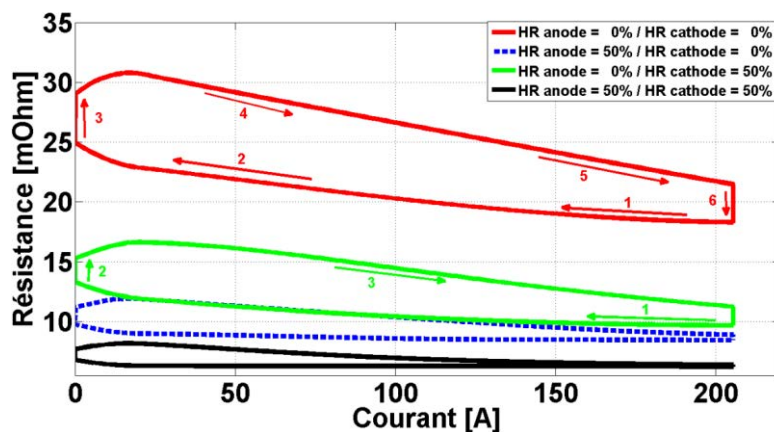


Figure 25 : Résistance de la membrane de la cellule en fonction du courant pour différentes humidités relatives des gaz en entrées de PAC.

Les échanges complexes au cœur de la pile et plus particulièrement dans la membrane peuvent être observés sur la Figure 26 relative à une simulation réalisée pour HR anode = 0% et HR cathode = 50%. Sur cette figure, on peut distinguer deux phases principales : l'assèchement (de  $t \approx 650s$  à  $t \approx 1100s$ )



et l'hydratation (de  $t \approx 1100s$  à  $t \approx 2000s$ ). Ces différentes phases se produisent en fonction du profil de courant (Figure 23). Lors de la diminution du courant, la pile ne produit plus assez d'eau pour hydrater suffisamment la membrane et comme la température de la pile est régulée à  $80^{\circ}C$ , la membrane s'assèche. Durant cette période, on observe une augmentation de la quantité d'eau coté anodique. Cela est dû à la diminution de l'électro-osmose qui devient plus faible pour les valeurs de courant basses et au fait que le phénomène de rétrodiffusion ramène une partie de l'eau présente à la cathode du côté anodique.

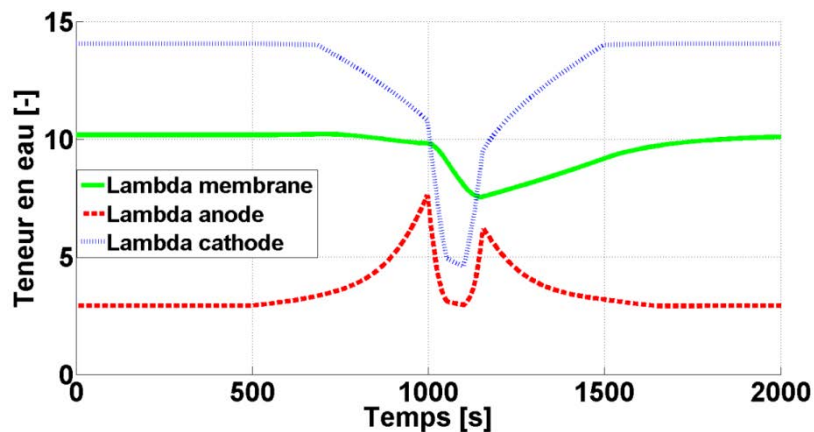


Figure 26 : Teneur en eau dans la membrane, dans les électrodes en fonction du temps.

Quand les quantités d'eau présentes à la cathode deviennent plus faibles que celles présentes dans la membrane, on observe une diminution rapide de la teneur en eau de la membrane (pour  $1000s < t < 1100s$ ). Ce phénomène est lié à la chaleur de la pile qui tend à vider la membrane de sa charge en eau et qui évapore l'eau liquide alors présente dans les électrodes.

Lorsque la pile recommence à débiter du courant et donc à produire de l'eau (à partir de  $t = 1100s$ ), on observe une phase de réhydratation de la membrane et de l'anode, puis un assèchement de l'anode car la rétrodiffusion devient moins importante que l'électro-osmose. Remarque : la membrane retourne à son état d'hydratation initial moins rapidement que dans le cas où les gaz sont humidifiés à l'anode et la cathode. Comme le montre la Figure 25, l'hystérésis est d'ailleurs plus faible lorsque les deux réactifs de la PAC sont humidifiés avec  $HR = 50\%$ . Dans le cas où seul l'hydrogène est humidifié avec  $HR = 50\%$ , la résistance de la membrane est plus faible car la membrane est hydratée plus uniformément sur chacun de ses côtés, grâce à l'eau produite coté cathode et à celle injectée coté anode.

### 7.3.2 Variation du coefficient de stœchiométrie cathodique

Un autre exemple de variation de paramètre opératoire est présenté ici. Le paramètre considéré est le coefficient de stœchiométrie cathodique. La variation du coefficient de stœchiométrie cathodique a notamment pour effet de modifier le courant limite de diffusion (Figure 29).

Le cycle de courant appliqué lors des simulations est similaire à celui de la Figure 23 mais les courants maximum dépendent de la stœchiométrie (Figure 27). L'augmentation de la stœchiométrie permet

d'accroître le flux d'oxygène arrivant à l'électrode, ainsi que la pression partielle d'oxygène à la cathode (Figure 28) et donc la limite de diffusion.

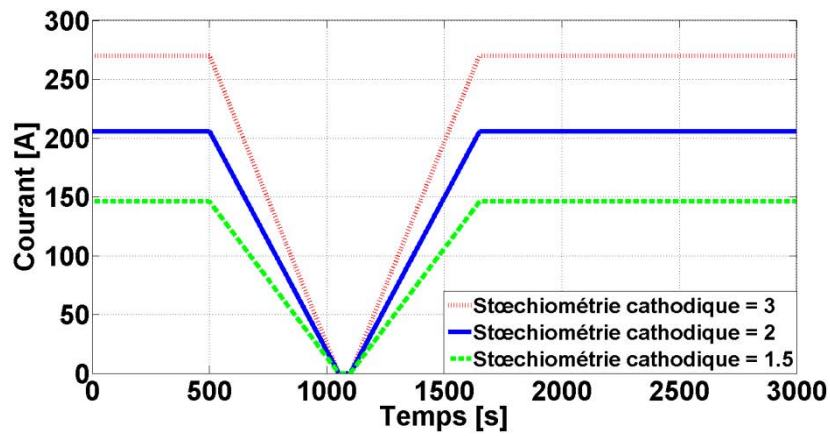


Figure 27 : Tension de la cellule en fonction du courant pour trois valeurs de stœchiométrie cathode. Le courant demandé atteint quasiment la valeur limite de diffusion.

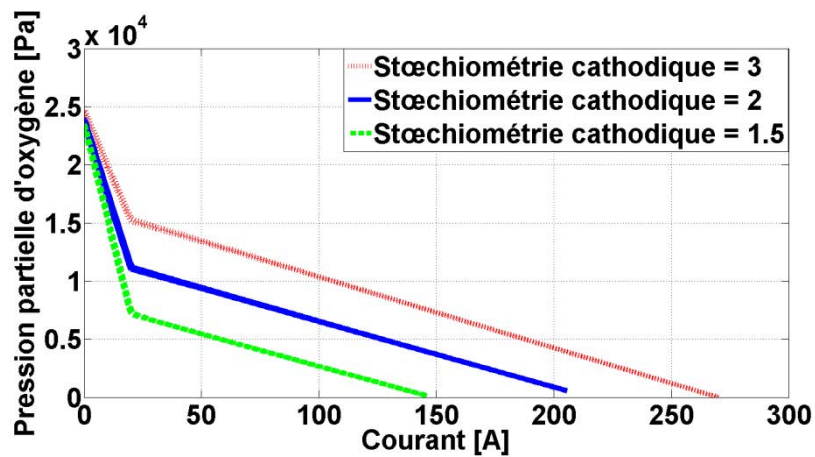


Figure 28 : Evolution de la pression partielle d'oxygène dans l'électrode cathodique en fonction du courant pour trois niveaux de stœchiométrie cathodique.

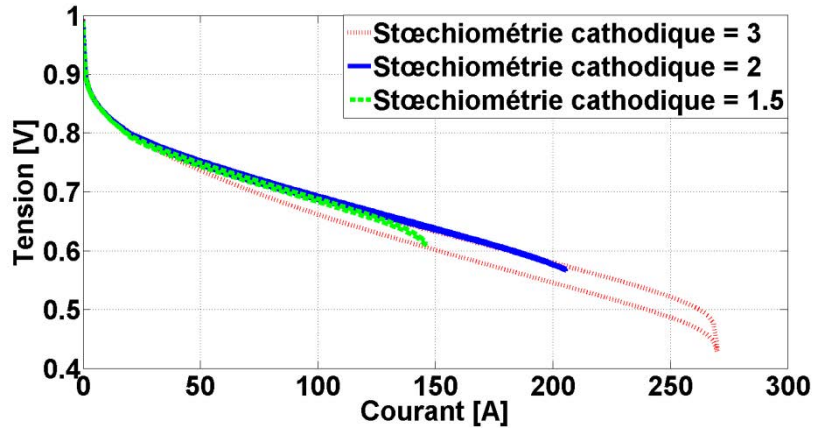


Figure 29 : Tension de la cellule en fonction du courant pour trois valeurs de stœchiométrie cathode.

L'hystérésis présente sur la courbe de tension (Figure 29), et plus prononcée pour une stœchiométrie cathodique de 3, est liée à la valeur du courant limite de diffusion atteint ainsi qu'à la dynamique du profil du courant imposé. La Figure 30 représente la résistance de la membrane simulée pour les trois coefficients de stœchiométrie cathodique. On constate que les hystérésis sur la courbe de tension sont dues en partie à la différence entre les valeurs de résistance observées entre le début et la fin du cycle de courant.

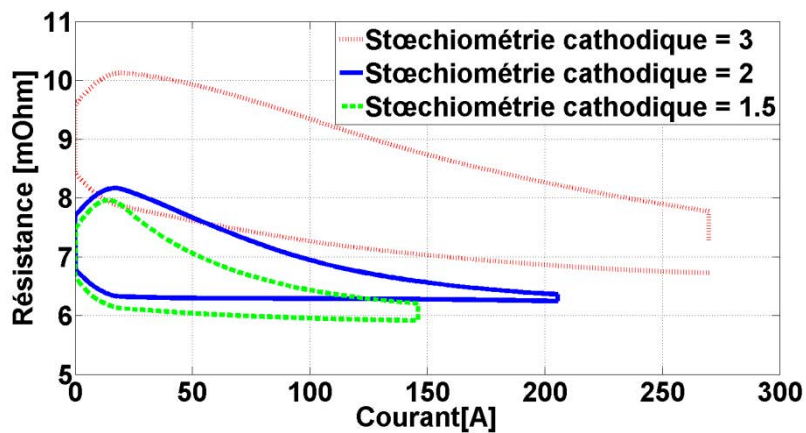


Figure 30 : Courbe de résistance de la membrane en fonction du courant pour trois stœchiométries cathodiques.

La Figure 31 représente la température de l'électrode cathodique pour les trois valeurs de coefficient de stœchiométrie. Les niveaux de courant plus élevés, atteints pour les stœchiométries les plus fortes, donnent lieu à de plus grands dégagements de chaleur dans le cœur de pile, ce qui entraîne des températures plus élevées dans l'électrode.

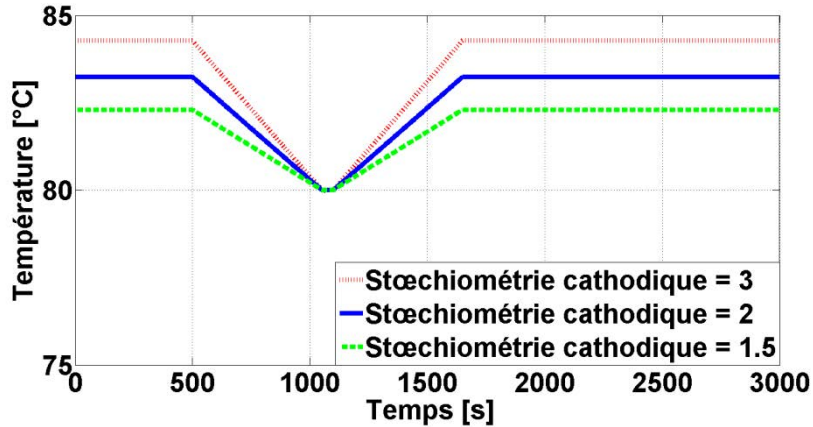


Figure 31 : Température de la cathode en fonction du temps pour trois valeurs de stœchiométrie cathode.

## 8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons d'abord donné des éléments de méthodes sur les différentes manières de modéliser un système en général. Nous avons plus particulièrement décrit l'environnement de modélisation et de simulation choisis (MODELICA et DYMOLA) et indiqué les spécificités, l'originalité de la modélisation de la PAC dans DYMOLA (par exemple : programmation orientée objet, acausalité dans l'écriture des équations physiques, bilatéralité des échanges d'informations à travers les connecteurs reliant deux sous-modèles, création de bibliothèques de modèles de composants).

Nous avons ensuite décrit le modèle de connaissance que nous avons développé, modèle sur lequel s'appuiera notre méthode visant à fournir une aide à l'évaluation de la fiabilité d'une PAC (Chapitre 4). Le modèle est relatif à une cellule complète de PAC de type PEMFC alimentée en air et en hydrogène humides. Les phénomènes physiques présents dans chacun des composants de la cellule ont été décrits et représentés sous forme mathématique. Nous avons aussi montré qu'une cellule élémentaire ainsi modélisée pouvait être assemblée avec d'autres modèles similaires pour former un modèle de stack avec des cellules ou groupes de cellules aux comportements potentiellement hétérogènes.

Le modèle de pile proposé permet de retrouver par la simulation l'évolution temporelle des variables présentes dans chaque composant de l'empilement. Une fois les structures de base du modèle établies, la modélisation acausale adoptée permet une prise en compte relativement aisée de phénomènes et de paramètres physiques supplémentaires.

Dans la septième partie du chapitre, nous avons confronté des résultats de simulations et d'essais d'une pile PEMFC destinée à des applications automobiles et transports. Les possibilités du modèle ont été mises en avant. Il est notamment capable de restituer l'évolution temporelle de grandeurs physiques (tension de pile, résistance de membrane, pressions partielles dans les électrodes, températures dans le cœur de pile, ...) fortement liées aux échanges d'eau complexes dans la PAC soumise à différentes conditions opératoires (profil de courant, humidités relatives et facteurs de stœchiométries des réactifs, ...). Le modèle « simple » présenté dans le Chapitre 2 ne permet évidemment pas de retranscrire une gamme aussi large de phénomènes physiques, ni de prendre en compte autant de paramètres qu'ils soient intrinsèques, opératoires ou semi-empiriques.

Sur le développement du modèle de pile, nous pouvons proposer un certain nombre de perspectives et de pistes de travaux pour son amélioration :

- Exploiter davantage les nombreuses possibilités offertes par le modèle en termes de simulation. Etudier par exemple l'impact de la variation d'autres paramètres de différentes natures dans un cadre phénoménologique. Etudier le comportement du modèle sur des cycles de courant de charge plus complexes tels que ceux issus des profils de missions applicatifs (transport, stationnaire, nomade).
- Elargir le domaine de validité du modèle ; évaluer par exemple le comportement du modèle sur une gamme de température plus large et mettre en place les essais correspondant pour la validation des simulations.
- Introduire des modèles de vieillissement sur des composants de la pile ou des paramètres afin d'évaluer les conséquences en termes de variation dans le temps des performances et de la fiabilité.
- Exploiter le modèle multi-cellule et évaluer par la simulation l'intérêt de différentes architectures de pile autorisant une montée en puissance, une plus grande disponibilité de la source d'énergie correspondante.
- Mettre à profit les capacités du modèle dans une optique diagnostic ; introduire des défauts dans les composants, par exemple modéliser la perméation des réactifs à travers la membrane.
- Prise en compte de phénomènes et de contraintes mécaniques. Faire par exemple le lien entre la charge en eau dans la membrane, ses phases de gonflement et de rétractation ; évaluer l'impact de cette contrainte sur les couches voisines de la membrane, par exemple sur la porosité des GDL [20] [21].
- Dans un contexte de développements autour de phénomènes mécaniques : prise en compte des résistances électriques de contact présentes par exemple entre les électrodes, les GDL et les plaques bipolaires [22].
- Le modèle n'est pas destiné en premier lieu à calculer la répartition spatiale des variables dans les éléments. Leur discrétisation serait toutefois possible pour accéder à ces informations.

Le prochain chapitre est consacré à des études d'introduction d'incertitudes sur un paramètre du modèle de pile développé. L'objectif est d'étudier leurs effets sur le niveau de performance de la pile et sur sa fiabilité.

## 9 Références

- [1] S. Furic, « *Simulation au niveau « système » : vers une approche acausale* ». Présentation de la société Imagine disponible en ligne (dernière consultation le 13/04/2015) :  
[http://www.scicos.org/ScicosModelica/Formation/Documentation/causal\\_acausal.pdf](http://www.scicos.org/ScicosModelica/Formation/Documentation/causal_acausal.pdf)
- [2] J.P. Poirot-Crouvezier, « *Modélisation de la réponse énergétique d'une pile à combustible et du groupe électrogène associé* ». Thèse INPG réalisée au CEA Grenoble (2000) pour PSA Peugeot Citroën.
- [3] P. Schott, J.P Poirot-Crouvezier, P. Baurens, « *Modélisation et simulation de la source d'énergie à pile à combustible du véhicule hydro-gen* ». Colloque Piles à Combustible et Interfaces pour les transports – 9 et 10 novembre 2000 à Belfort.
- [4] P. Schott, P. Baurens. « *Fuel cell operation characterization using simulation* ». FDFC'04 France Deutschland Fuel Cell Conference, pp. 383-388, Belfort (France), 2004.
- [5] P. Noiying, M. Hinaje, P. Thounthong, S. Raël, et B. Davat, « *Using electrical analogy to describe mass and charge transport in PEM fuel cell* », Renewable Energy, Vol. 44, n° 0, p. 128–140, août 2012.
- [6] P. Noiying. « *Modélisation locale d'une cellule de pile à combustible pour l'étude de systèmes électrique* ». Thèse de l'Université de Lorraine, laboratoire GREEN, soutenue le 11 janvier 2013.
- [7] M. Boillot. « *Validation expérimentale d'outils de modélisation d'une pile à combustible de type PEM* ». Thèse INPL laboratoires LEMTA et LSGC, soutenue le 26 octobre 2005.
- [8] J. Ramousse, J. Deseure, O. Lottin, S. Didierjean, et D. Maillet, « *Modelling of heat, mass and charge transfer in a PEMFC single cell* », Journal of Power Sources, Vol. 145, n° 2, p. 416-427, août 2005.
- [9] J. Ramousse. « *Transferts couples masse-charge-chaleur dans une cellule de pile à combustible à membrane polymère* ». Thèse INPL laboratoires LEMTA, soutenue le 21 novembre 2005.
- [10] Y. Bouayad. « *Etude statique et dynamique du conditionnement des fluides réactifs alimentant un système pile à combustible* ». Rapport de stage de Masters Recherche et Prof. PROTEE. Mars 2005 – juillet 2005. Soutenance au L2ES Belfort le 19/07/2005.
- [11] G. Fontès. « *Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques* ». Thèse INP de Toulouse et du laboratoire LAPLACE, soutenue le 16 septembre 2005.
- [12] O. Rallières. « *Modélisation et caractérisation de Piles A Combustible et Electrolyseurs de PEM* ». Thèse INP de Toulouse et du laboratoire LAPLACE, soutenue le 14 novembre 2011.
- [13] V. Hilaire, « *Introduction à OpenModelica* ». UTBM/IRTES-SET/IMSI, disponible en ligne (dernière consultation 13/04/2015) :  
[http://www.multiagent.fr/images/OpenModelica\\_VincentHilaire\\_November2013.pdf](http://www.multiagent.fr/images/OpenModelica_VincentHilaire_November2013.pdf)
- [14] OpenModelica System Documentation - Version 2013-01-28 for OpenModelica 1.9.0 Beta3.
- [15] Unit Checking and Quantity Conservation - Dynasim AB - Congrès Modelica 2008.
- [16] Manuel utilisateur de DYMOLA volume 1.
- [17] J. Nam, P. Chippar, W. Kim, H. Ju. « *Numerical analysis of gas crossover effects in polymer electrolyte fuel cells (PEFCs)* ». Applied Energy, Vol. 87 (2010), pp. 3699–3709.

- [18] W. Yuan, Y. Tang, M. Pan, Z. Li, B. Tang. « *Model prediction of effects of operating parameters on proton exchange membrane fuel cell performance* », *Renewable Energy*, Vol. 35, n°1, mars 2010, pp. 656-666.
- [19] J.C. Amphlett, R.M. Baumert, R.F. Mann, B.A. Peppley, P.R. Roberge, T.J. Harris, « *Performance modeling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell – Mechanistic Model Development. Technical papers* » – Electrochemical science and technology. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, n°1, Janvier 1995.
- [20] T. Akiki (2011). « *Modélisation de la dégradation de la production de puissance d'une PAC suite aux sollicitations mécanique* ». Thèse UTBM, soutenue le 3 mars 2011. 192 pages.
- [21] W Charon, M-C Iltchev, J-F Blachot. « *Mechanical simulation of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell stack using representative elementary volumes of stamped metallic bipolar plates* ». *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol 39, n°25, 22 août 2014, pp. 13195 – 13205.
- [22] Z. Zhang, « *Modélisation mécanique des interfaces multi-contacts dans une pile à combustible* ». Thèse de l'Université d'Every-Val d'Essonne, soutenue le 30 novembre 2010.

## **Chapitre IV : Etude de l'influence des incertitudes sur la réponse électrique du modèle développé**

---

Introduction.....	128
1 Rappels sur la méthode d'intégration d'incertitudes – Application au modèle de connaissance développé.....	129
2 Exemple d'analyse statistique et fiabiliste : incertitude sur la porosité d'une GDL.....	130
2.1 Génération des distributions sur les paramètres d'entrée .....	131
2.2 Confrontation modèle « simple » / modèle de connaissance .....	133
2.3 Interprétation physique de la forme de la distribution de sortie .....	133
2.4 Propagation des incertitudes dans les couches du modèle .....	134
2.5 Modélisation de la réponse statistique et estimation d'une fiabilité .....	137
3 Etude stochastique menée grâce à un plan d'expérience numérique.....	138
3.1 Structure du plan d'expérience .....	138
3.2 Analyse graphique des effets des facteurs sur la tension .....	139
3.3 Modèle polynomial de la réponse en fonction des paramètres étudiés .....	143
3.4 Graphes des coefficients de variation (type Mawardi et al. [6]).....	143
3.5 Analyse graphique des effets des facteurs sur la résistance de la membrane .....	146
4 Conclusion .....	149
5 Références.....	151



## Introduction

A la base de ce chapitre, nous considérons le modèle de connaissance développé dans ces travaux de thèse et décrit dans le chapitre 3. Il s'agit d'un modèle permettant la simulation du comportement de la pile au cours du temps à partir de paramètres déterminés et constants. Nous y intégrons maintenant des incertitudes sur les paramètres sous forme de distributions statistiques et une analyse statistique des résultats. Tout ceci permet de développer la méthodologie déjà présentée dans le chapitre 2 et appliquée à un modèle de PAC « simple », une loi courant – tension statique et semi-empirique.

Ce chapitre, correspondant à cette nouvelle étude, comprend 5 sections.

Dans la section 1, nous rappelons brièvement la démarche générale adoptée et évoquons des différences susceptibles d'être observées dans les résultats de simulation issus des deux types de modélisation.

La section 2 correspond à un exemple d'analyse statistique et fiabiliste dans laquelle l'incertitude introduite sur un paramètre du modèle de connaissance correspond à une variation de la porosité des couches de diffusion cathodique. Ce paramètre constitue un exemple intéressant : les variations introduites sur ses valeurs sont susceptibles d'être engendrées par des contraintes mécaniques qui pourront faire l'objet de modélisations dans des travaux futurs évoqués en perspective dans la section 4 [1] [2] [3].

Dans la troisième section du chapitre, nous étudions à travers un plan d'expériences numériques l'impact d'une incertitude (toujours relative à la porosité cathodique) sur les performances de la PAC et dans différentes conditions opératoires.

La section 4 correspond à la fois à une conclusion et à une ouverture sur des travaux futurs pouvant être menés en utilisant le modèle de connaissance développé et en appliquant la démarche préconisée pour intégrer et analyser des incertitudes dans une modélisation de PAC.

# 1 Rappels sur la méthode d'intégration d'incertitudes – Application au modèle de connaissance développé

Nous reprenons dans cette section la méthode d'intégration et d'analyse des incertitudes qui a été décrite dans le deuxième chapitre. Nous montrons comment mettre en œuvre le modèle de connaissance développé par simulations et analyses statistiques consécutives. Préalablement à la simulation, des tirages aléatoires suivant la méthode de Monte-Carlo (cf. chapitre 2) sont réalisés pour initialiser les paramètres probabilisés. Le paragraphe suivant décrit le type d'analyse stochastique mise en œuvre et apporte des précisions sur la façon dans sont effectués les tirages.

Le modèle construit permet de faire varier un paramètre selon des lois de distributions statistiques et d'observer les effets de ces distributions sur la réponse électrique de la cellule par exemple. Le paramètre considéré peut être qualifié d'opérationnel, d'intrinsèque ou de semi-empirique, conformément à la typologie adoptée pour la classification des types de paramètres dans le chapitre 2. Des variations réalisées simultanément sur plusieurs paramètres sont également possibles.

Après chaque tirage, la simulation peut être lancée à partir d'un état particulier de la PAC comme les conditions nominales de fonctionnement de la cellule. La combinaison de tous les tirages sera mise à profit pour analyser l'effet de l'introduction de l'incertitude considérée sur la ou les réponses choisies (Figure 1). Les tirages sont réalisés conformément à des lois statistiques variées : normale, uniforme, log-normale, Pareto, exponentielle, uniforme circulaire, Beta, Weibull, Poisson, Erlang. Dans les conditions classiques de fonctionnement de la PAC (i.e. conditions assez proches des nominales ; pas de prise compte de modes dégradés), on se trouve dans le cas de l'hypothèse optimiste décrite dans le Chapitre 2 - Section 3. La loi normale est alors utilisée pour générer la dispersion du paramètre d'entrée. Pour les cas plus complexes (par exemple les modes dégradés), toutes les lois mentionnées précédemment peuvent être appliquées spécifiquement afin de représenter au mieux les différents groupes de paramètres (paramètres physiques, de fonctionnement ou coefficients semi-empiriques des sous-modèles). Afin de définir des distributions statistiques, 2 000 simulations peuvent être exécutées ; ce nombre a été choisi pour obtenir un bon compromis entre le temps de simulation et la précision des résultats. Les distributions sur le(s) paramètre(s) d'entrée(s) donnent lieu à des distributions statistiques sur les sorties étudiées (Figure 1).

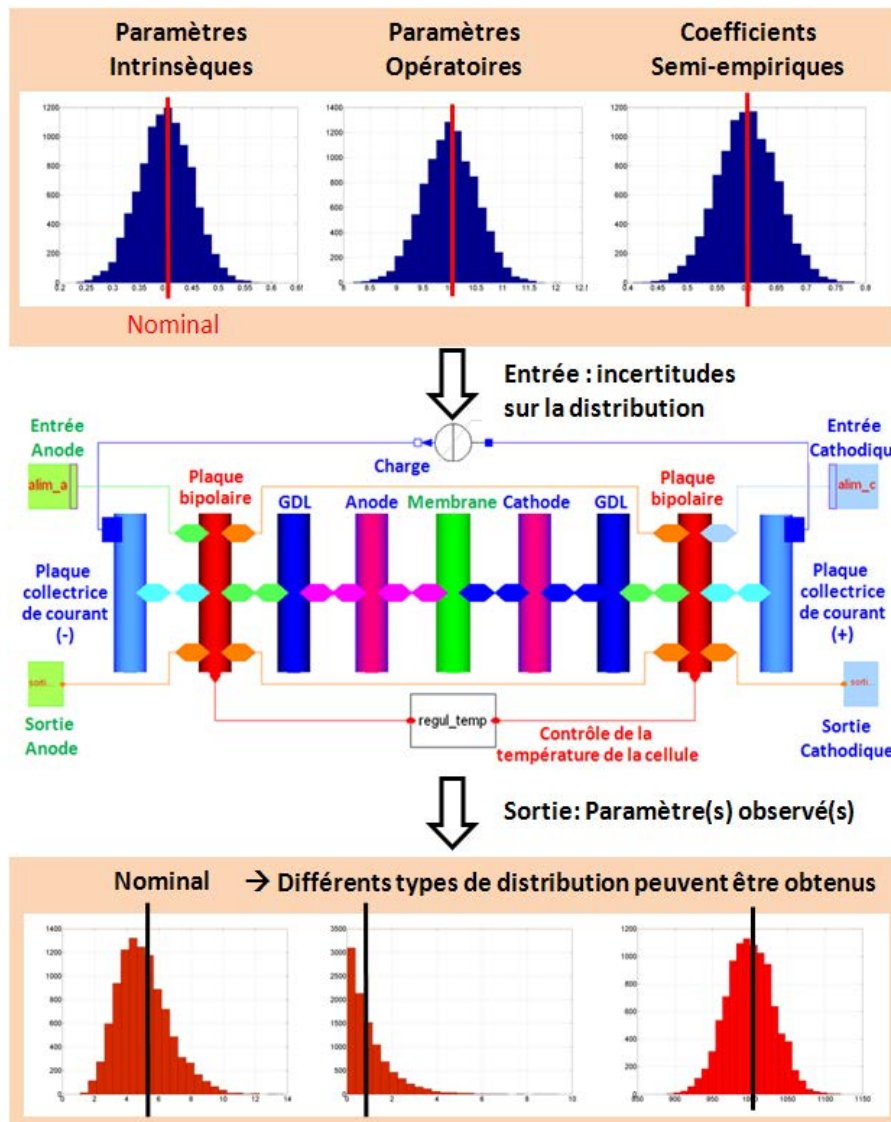


Figure 1 : Représentation schématique de la procédure d'intégration des incertitudes dans le modèle de connaissance développé sous DYMO [4].

Après avoir décrit la méthode permettant d'intégrer une ou plusieurs incertitudes dans notre modèle de PAC, nous procédons à une analyse statistique d'une réponse donnée par le modèle à travers un exemple de tirage.

## 2 Exemple d'analyse statistique et fiabiliste : incertitude sur la porosité d'une GDL

Dans cet exemple de tirage, le paramètre considéré comme incertain est la porosité de la GDL côté cathode. L'incertitude représente ici les imperfections de la fabrication et/ou des dégradations mineures n'altérant que modérément les performances (pas de blocage des réactifs, pas de

perforations dans la GDL). La distribution gaussienne est bien adaptée pour représenter ce type d'incertitude (cf. Chapitre 2 - Section 3). Une distribution de Gauss (ou Normale) est décrite par les deux paramètres de formes suivants : une valeur nominale de la variable étudiée (appelée moyenne  $m$ ) et le pourcentage de la dispersion de la variable étudiée (appelé coefficient de variation  $CoV$ ). Ce dernier est défini comme suit :

$$CoV = \frac{\sigma}{m} \quad (\text{E4.1})$$

avec  $\sigma$  qui est l'écart-type de la variable étudiée.

## 2.1 Génération des distributions sur les paramètres d'entrée

Nous considérons ici une dispersion maximum ni élevée ni faible, égale à 10% [5]. Pour générer la distribution statistique sur la porosité de la GDL cathodique, 2000 valeurs ont été tirées. Ce nombre correspondant à un compromis temps de simulation / précision des résultats.

Les caractéristiques de forme de la distribution d'entrée ont tout d'abord été observées, l'objectif étant de garantir la nature gaussienne de la distribution. Les valeurs obtenues sur les descripteurs de la distribution ont été comparées aux valeurs souhaitées (Tableau 1). L'algorithme générant la distribution a été relancé autant de fois que nécessaire.

Tableau 1 : Caractéristiques de la distribution d'entrée (porosité de la GDL).

Paramètres	Valeur voulue	Valeur obtenue
Moyenne	0.6	0.6008
Ecart-type	0.06	0.0596
Coefficient de variation (%)	10	9.93
Aplatissement	3	3.1846
Asymétrie	0	-0.1175

Pour la distribution de sortie, la précision des résultats est estimée en suivant la méthode proposée par Mawardi et al. dans [6] et brièvement décrite ci-dessous.

La qualité de l'analyse statistique est directement liée à la précision obtenue sur les paramètres de forme décrivant la distribution statistique de la réponse. D'un point de vue purement théorique, un nombre infini de tirages est nécessaire pour aboutir à une moyenne et à un écart-type stables. Dans la pratique, pour limiter la durée des simulations, on se limite à un certain nombre de tirages et on procède à une analyse de convergence de la variable de sortie. La Figure 2 représente la moyenne de la tension de pile en fonction du nombre de tirages utilisés dans la simulation stochastique. On observe une convergence de la valeur moyenne pour un peu moins de 2000 tirages.

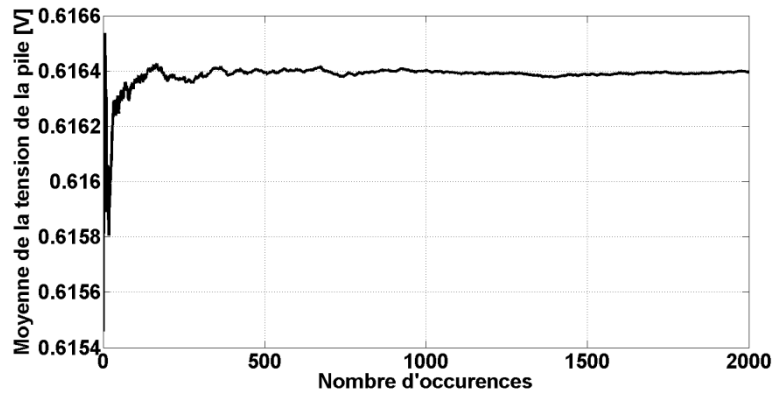


Figure 2 : Analyse de convergence pour déterminer le nombre minimal d'échantillons / tirages nécessaires pour obtenir une tension de pile stable.

Chaque tirage correspond à une simulation temporelle menée sur 1000 secondes (temps de calcul réel compris entre 1 et 2 secondes), un intervalle de temps qui permet d'accéder à une stabilisation des variables du modèle. Le temps réel de calcul nécessaire pour réaliser les simulations à partir d'une série de 2000 tirages est compris entre 33 et 66 minutes, en fonction du pas d'intégration, du solveur choisi et de la précision souhaitée. Les caractéristiques de l'ordinateur utilisé pour les calculs sont les suivantes :

- Intel® Xeon® E5345, CPU @ 2.33 GHz, RAM : 12 GO.

Les distributions obtenues sur le paramètre d'entrée (porosité de la GDL cathodique) et sur la réponse du modèle (tension de pile) sont représentées sur la Figure 3.

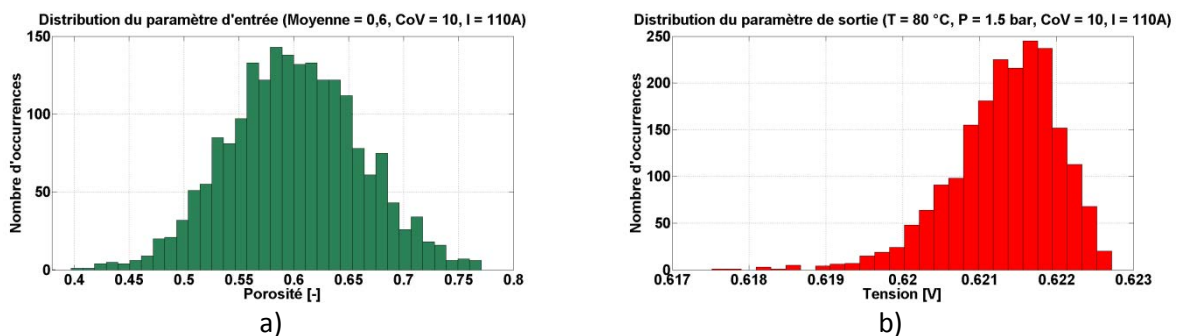
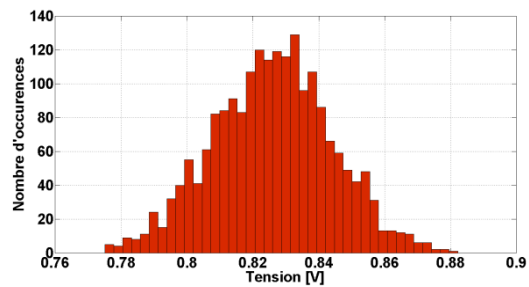
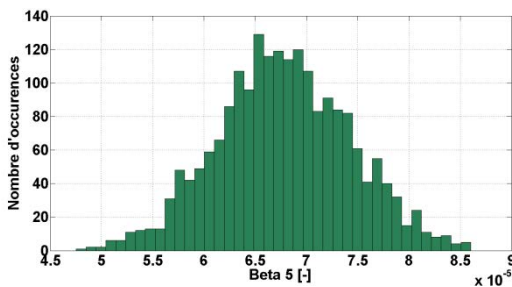


Figure 3 : Distributions obtenues après 2000 tirages :  
a) sur le paramètre d'entrée, la porosité de la GDL cathodique,  
b) sur la réponse, la tension de la cellule.

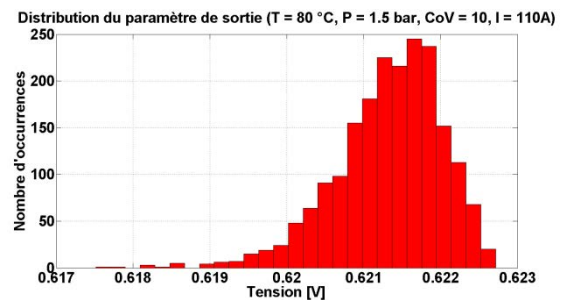
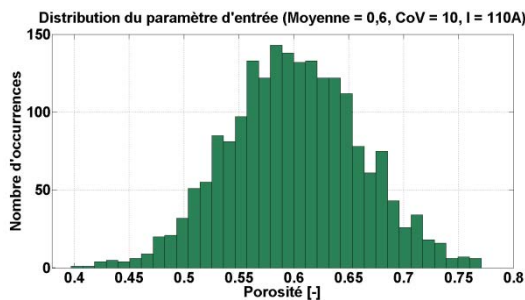
En observant la forme de la distribution de la réponse obtenue pour une incertitude de 10% sur la porosité (Figure 3 b)), on constate une dispersion d'une nature particulière. D'après la théorie des surfaces de probabilités de K. Pearson [7], cette dispersion peut être représentée par une loi de type Gamma inversée.

## 2.2 Confrontation modèle « simple » / modèle de connaissance

Dans le chapitre 2, nous avons vu que le modèle « simple » donnait des résultats qui ne faisaient pas apparaître d'effets complexes entre l'entrée et la sortie du modèle (Figure 4 a)). Une distribution gaussienne appliquée à un paramètre d'entrée se traduisait à nouveau par une distribution de type gaussienne sur la réponse. La Figure 4 b), relative au modèle de connaissance, met quant à elle en évidence la nature non linéaire des phénomènes modélisés. La distribution des réponses (tension de PAC) n'a plus la même nature que la distribution appliquée sur le paramètre d'entrée (porosité des GDL cathodiques) ; la distribution gaussienne fait place à une loi gamma inverse.



a) Modèle « simple » :  
distributions sur le paramètre d'entrée (à gauche) et sur la réponse (à droite).



b) Modèle de connaissance :  
distributions sur le paramètre d'entrée (à gauche) et sur la réponse (à droite).

Figure 4 : Comparaison entre des résultats  
issus du modèle « simple » (a)) et du modèle de connaissance (b)).

## 2.3 Interprétation physique de la forme de la distribution de sortie

Dans cette section, nous apportons des premiers éléments susceptibles d'expliquer la forme de la distribution observée à partir des tirages. Les commentaires physiques fournis reposent sur la modélisation adoptée. Des explications complémentaires seront données dans la Section 2.4.

Dans les mêmes conditions opératoires, on constate que l'augmentation de la dispersion d'entrée (coefficient de variation allant de 1 à 5 puis 10%) conduit à une distribution de sortie dont la forme se rapproche de plus en plus d'une loi de type gamma inverse (Figure 5). L'augmentation de la porosité de la couche de diffusion va faciliter la diffusion des gaz des plaques à canaux vers l'électrode. La perte de charge dans la GDL s'en trouve diminuée, la pression de l'oxygène dans l'électrode sera plus

élevée, ce qui se traduira par une tension de pile plus haute. Toutefois, cette amélioration des performances électriques sera limitée par le passage des réactifs dans la GDL (saturation des débits à travers ses pores) et / ou dans l'électrode qui elle-même viendra imposer une limite de diffusion. Ce phénomène de seuil, de limite de diffusion de gaz, explique la limite supérieure qui apparaît sur la tension. Le changement de forme affectant la distribution de la tension de PAC (évolution d'une gaussienne vers une loi gamma inverse) est donc physiquement lié à la limite qu'impose la diffusion des réactifs dans le cœur de pile.

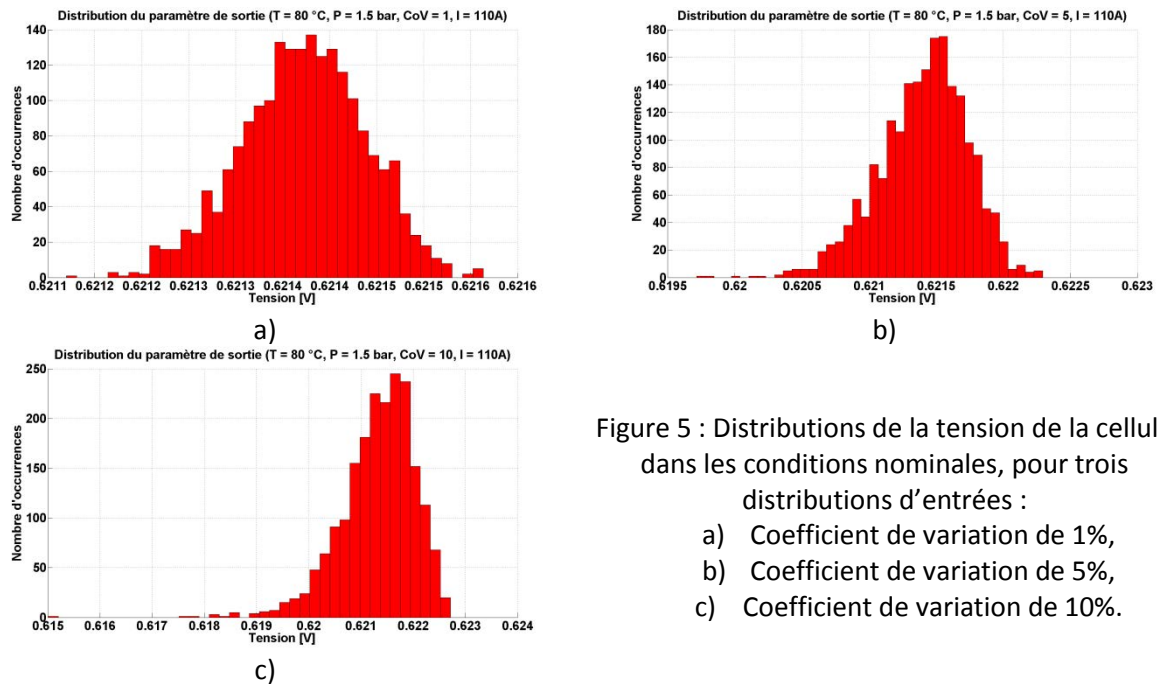


Figure 5 : Distributions de la tension de la cellule dans les conditions nominales, pour trois distributions d'entrées :  
a) Coefficient de variation de 1%,  
b) Coefficient de variation de 5%,  
c) Coefficient de variation de 10%.

## 2.4 Propagation des incertitudes dans les couches du modèle

Dans cette section, nous montrons la propagation de l'effet de l'incertitude sur un paramètre physique (la porosité des GDL) dans les différentes couches de la pile modélisée. Nous donnons une interprétation physique de la manière dont s'effectue la propagation, en nous référant à la modélisation adoptée.

Comme nous l'avons expliqué dans la Section 2.2 de ce chapitre, la dispersion sur la porosité a un effet sur la tension de la PAC. Cette influence de l'incertitude sur la tension peut s'expliquer par l'effet de la dispersion sur la pression partielle d'oxygène dans l'électrode. Sur la Figure 6 a), on observe que la distribution de la pression partielle d'oxygène présente une forme similaire à celle de la distribution de la tension de PAC simulée (cf. Figure 5). L'augmentation de la porosité des couches de diffusion autorise une meilleure diffusion des gaz jusqu'aux couches catalytiques, ce qui permet d'augmenter la pression partielle d'oxygène à l'électrode (Figure 6 a)). Cette augmentation de la pression d'oxygène est en partie limitée par l'électrode (qui a sa propre limite de diffusion, comme cela a été évoqué dans la Section 2.2).

Par rapport aux autres dispersions (pressions partielles d'oxygène et d'azote, respectivement Figure 6 a) et b)), la forme de la distribution de la pression partielle de vapeur d'eau est particulière. Cela s'explique par le fait que la vapeur est à la fois introduite en entrée de pile et produite dans le cœur de pile par la réaction électrochimique. Contrairement à l'oxygène et à l'azote, la vapeur d'eau n'est donc pas uniquement apportée à la cathode, elle y est aussi produite. Les variations de sa pression partielle vont alors avoir des évolutions opposées à celles des deux autres espèces. Ces différents sens de variation vont se traduire par des formes que l'on pourrait qualifier de « complémentaires » sur les distributions. En d'autres mots : à pression totale constante dans la cathode, la vapeur d'eau produite va occuper l'espace non pris par les deux autres gaz. Lorsque l'oxygène et l'azote diffusent moins bien à travers la GDL (des plaques bipolaires vers l'électrode), ils laissent davantage de place à l'eau gazeuse (à pression totale constante, celle-ci verra donc sa pression partielle augmenter).

La valeur de la pression partielle de vapeur est également limitée par la pression de vapeur saturante : une fois cette valeur dépassée, une partie de la vapeur d'eau va se condenser pour former de l'eau liquide. Sur la Figure 6 c), on peut constater que la pression partielle de vapeur d'eau présente une distribution à la forme de loi gamma.

Quant à la pression totale, elle varie très peu, de quelques dizaines de Pascal (Figure 6 d)). La forme de cette pression semble suivre la même loi que les pressions d'oxygène et d'azote.

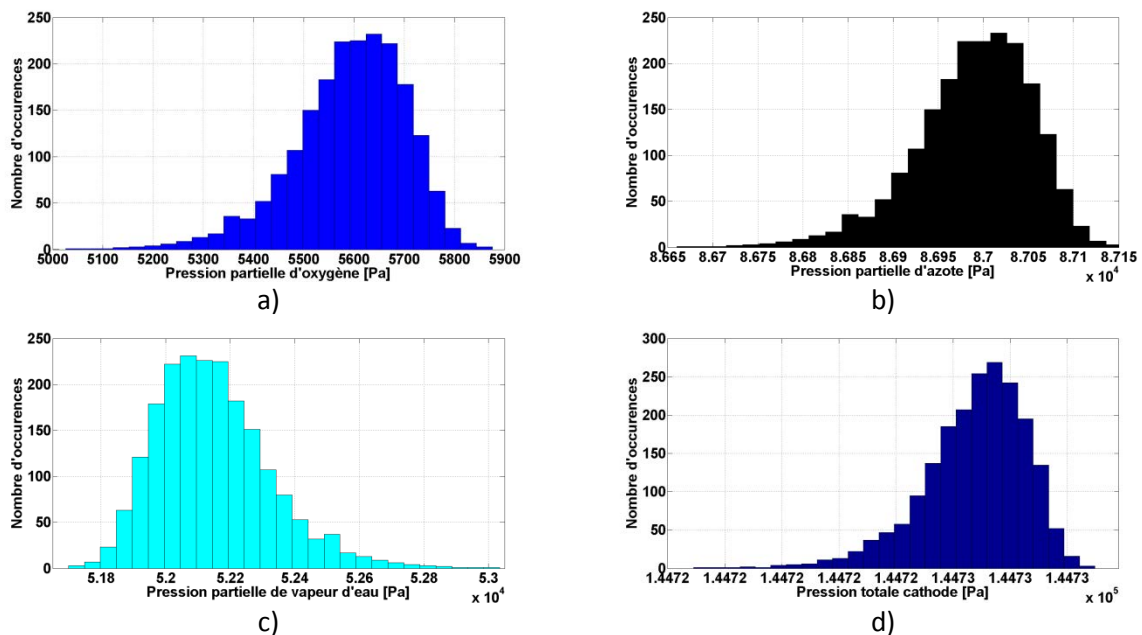


Figure 6 : Dispersion des pressions dans l'électrode côté cathode.

- a) Pression partielle d'oxygène.
- b) Pression partielle d'azote.
- c) Pression partielle de vapeur d'eau.
- d) Pression totale.

Les pressions partielles dans la couche de diffusion (Figure 7) semblent avoir un comportement similaire à celui des pressions des électrodes, à l'exception de la pression totale (Figure 7 d)) qui semble suivre une loi statistique semblable à celle de la pression partielle de vapeur (Figure 7 c)). On



constate que la moyenne de la pression partielle d'oxygène (Figure 7 a)) est beaucoup plus importante dans la couche de diffusion que dans l'électrode. Les pressions partielles d'azote dans l'électrode et dans la GDL ont le même ordre de grandeur (Figure 7 b)).

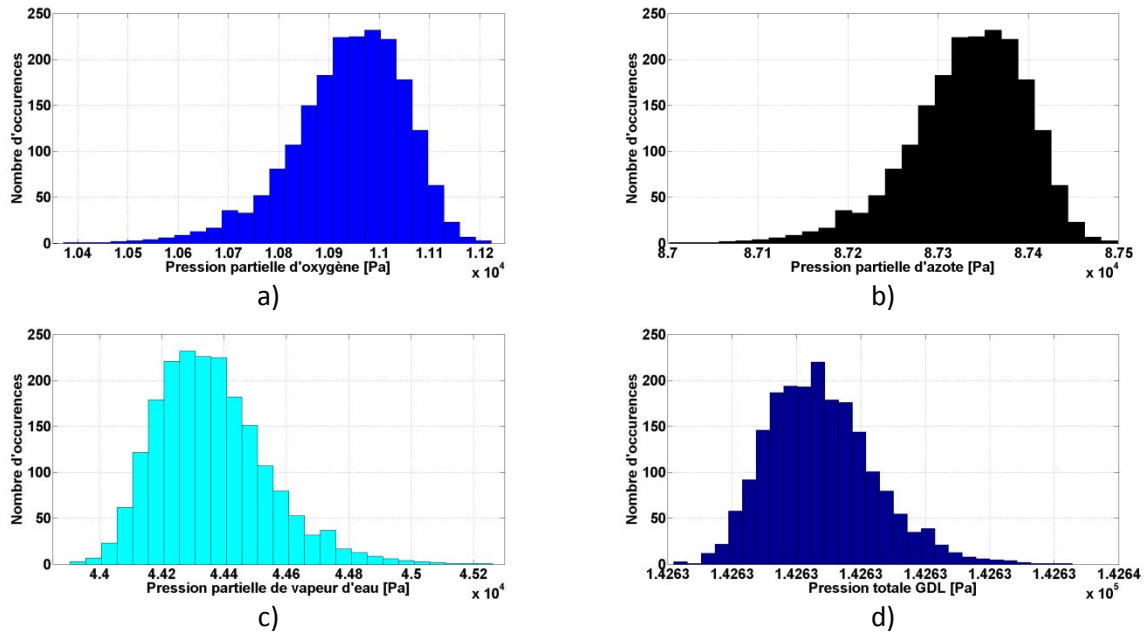


Figure 7 : Dispersion des pressions dans la couche de diffusion côté cathode.

- a) Pression partielle d'oxygène.
- b) Pression partielle d'azote.
- c) Pression partielle de vapeur d'eau.
- d) Pression totale.

Dans le paragraphe suivant, nous procédons à une modélisation de la réponse obtenue représentée sous la forme de distributions statistiques.

## 2.5 Modélisation de la réponse statistique et estimation d'une fiabilité

La distribution des réponses observées en sortie du modèle de connaissance peut être modélisée d'un point de vue statistique ou probabiliste. Dans cette optique, nous effectuons tout d'abord une symétrie de cette dispersion afin de pouvoir utiliser comme modèle une loi Gamma classique.

La Figure 8 montre l'adéquation d'une distribution de type Gamma sur la dispersion de la tension de pile. Cette adéquation est évaluée par un test statistique de type KHI2 avec un niveau de reproductibilité de 99% ; un test de Kolmogorov-Smirnov pour un échantillon supérieur à 30 confirme également un niveau de reproductibilité de 99% [7]. Les caractéristiques de la dispersion de la tension inversée obtenue sont les suivantes :

- Moyenne = 0.001868
- Ecart-type  $\sigma = 0.0001696$
- Coefficient de variation = 0.41
- $\alpha = 14315$
- $\rho = 5.895$

Pour mémoire, les coefficients de formes de la loi gamma ont été décrits dans le Chapitre 2.

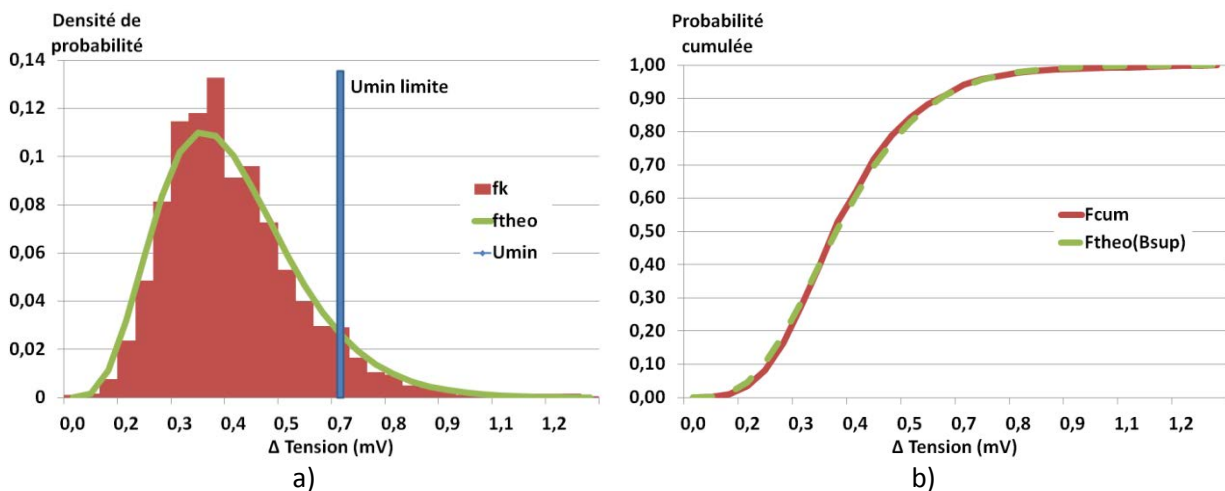


Figure 8 : Comparaison entre la densité de probabilité de sortie théorique et simulée.  
a) Densité de probabilité de sortie inversée (fk) et théorique (ftheo).  
b) Densité de probabilité cumulée de sortie (Fcum) et théorique (Ftheo(Bsup)).

Cette modélisation de la distribution de sortie est utilisée afin de déterminer un pourcentage de fiabilité pour les performances de la PAC. Ici, la fiabilité peut être définie comme étant la probabilité pour que la pile fournisse un minimum de tension  $U_{\min}$  (ou de puissance  $P_{\min}$  à un courant donné). L'analyse de sensibilité permet de lier le niveau de cette probabilité avec le niveau de variation du paramètre considéré comme incertain en entrée du modèle.

Nous pouvons évaluer la fiabilité prévisionnelle de la pile par la probabilité suivante, associée à un exemple numérique correspondant à l'introduction d'une incertitude aux conditions nominales, pour une dispersion de 10% :

$$P_{(U < U_{min})} = 91.2\% \quad (\text{E4.2})$$

avec  $U$  la tension de pile et  $U_{min} = U_{moy} + (1.5 \times \sigma)$ .

Des analyses de ce type peuvent être réalisées pour différents paramètres incertains (opératoires, intrinsèques ou semi-empiriques, cf. Chapitre 2 - Section 2) et dans différentes conditions de fonctionnement pour la PAC.

Dans la suite du chapitre, la méthode d'introduction des incertitudes dans le modèle de connaissance développé est appliquée en mettant en œuvre un plan d'expérience relatif à différentes conditions opératoires.

### **3 Etude stochastique menée grâce à un plan d'expérience numérique**

L'objectif de l'étude décrite dans cette section est de déterminer l'incidence de différentes dispersions de porosité dans la GDL coté cathode sur les performances de la PAC (tension et impédance de la pile) placée dans différentes conditions opératoires. Cette étude est menée en mettant en œuvre un plan d'expérience numérique conduisant à un ensemble de simulations menées avec le modèle déterministe, de connaissance développé dans le Chapitre 3.

Nous présentons dans le paragraphe suivant le plan d'expérience choisi.

#### **3.1 Structure du plan d'expérience**

Nous suivons les étapes de la « démarche plan d'expérience » décrite dans le Chapitre 1 – Section 4.3.2 pour mener à bien notre étude. L'objectif de l'étude a été précisé au début de la Section 3.

Les facteurs considérés sont les suivants :

- la température  $T$  de la pile (moyenne des températures calculées dans les plaques de distribution des réactifs) avec deux modalités,
- la pression  $P$  dans la pile (pressions totales des réactifs calculées et régulées en entrées de pile) avec deux modalités,
- les coefficients de variation  $CoV$  de l'incertitude sur la porosité de la couche de diffusion cathodique, avec trois modalités,
- le courant de charge  $I$  de la PAC avec 4 modalités.

Les modalités des différents facteurs sont indiquées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Modalités des facteurs du plan d'expériences numérique.

	Facteurs			
	Température [°C]	<i>T</i>	75	80
Pression [bar abs.]	<i>P</i>	1.3	1.5	
Coefficient de variation de la porosité [-]	<i>CoV</i>	1	5	10
Courant [A]	<i>I</i>	70	110	150 170

Nous avons recours à un plan complet [8] [9] pour réaliser les expériences (nombre total d'expériences : 48) ; chaque expérience donne lieu à 2000 tirages ou simulations temporelles (pour le plan complet, le temps de calcul réel de l'ordre de 24 heures par courant). Le plan d'expérience relatif à une seule modalité de courant est donné dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Plan d'expériences pour 110 A.

N°	<i>T</i>	<i>P</i>	<i>CoV</i>	<i>I</i>
1	75	1.3	1	110
2	80	1.3	1	110
3	75	1.5	1	110
4	80	1.5	1	110
5	75	1.3	5	110
6	80	1.3	5	110
7	75	1.5	5	110
8	80	1.5	5	110
9	75	1.3	10	110
10	80	1.3	10	110
11	75	1.5	10	110
12	80	1.5	10	110

Les réponses étudiées sont la tension de pile et la résistance de la membrane. Les paramètres pouvant être observés correspondent aux descripteurs de forme des distributions de sorties : la moyenne, l'écart-type, l'aplatissement, l'asymétrie et les paramètres de forme propres aux distributions de la loi gamma (*a* et *p*).

L'étude peut être menée avec les différents outils liés à la méthode des plans d'expériences. Dans la section ci-dessous, nous mettons à profit les graphes des effets et des interactions pour étudier l'impact des facteurs (conditions opératoires + dispersion de la porosité) sur les réponses (tension de pile).

### 3.2 Analyse graphique des effets des facteurs sur la tension

Pour différents courants de pile, nous étudions les effets des facteurs (*T*, *P*, *CoV*) et des interactions entre deux facteurs (*P* \* *T*, *CoV* \* *T*, *CoV* \* *P*) sur deux paramètres de formes (moyenne *M* et écart-

type  $E$ ) de la distribution statistique des réponses en tension du modèle développé. Cette étude est menée en traçant les graphes des effets et des interactions (Tableau 4 ; les effets et interactions significatifs apparaissent sur un fond vert). La méthode permettant d'aboutir à la construction de ces graphes a été présentée dans le Chapitre 1 – Section 4.4.1.

Concernant les graphes des effets liés à la moyenne  $M$  (colonne de gauche du Tableau 4), nous pouvons faire les observations suivantes :

- La température  $T$  a un effet négatif sur la moyenne de la distribution de la tension ; une augmentation de la température de la pile de 75°C à 80°C conduit à une baisse sensible des performances de la PAC (environ -20 mV sur la tension de cellule).  
Le modèle « simple » décrit à la fin du Chapitre 2 avait également été utilisé pour analyser l'effet de la température sur les performances électriques. Un effet contraire avait été observé ; une augmentation des performances avait été observée pour le niveau de température le plus haut. Cela s'expliquait par la diminution des surtensions d'activations de la loi courant – tension utilisée dans le modèle « simple » ; la résistance de l'électrolyte avait une valeur constante et n'était donc pas impactée par la température. Dans le modèle de connaissance, le paramètre température joue des rôles dans de nombreux sous-modèles / couches de la cellule. La température a une influence sur les surtensions d'activation mais aussi sur l'hydratation de la membrane et donc sur sa résistance.  
Le modèle de connaissance nous permet de retrouver des comportements de la pile et des effets de la température similaires à ceux observés dans les expérimentations décrites dans le Chapitre 1.
- Une élévation de la pression  $P$  a un effet positif sur la moyenne de la distribution de la tension ; une augmentation de la pression de 1.3 à 1.5 bar abs. génère un gain en tension de l'ordre d'une quarantaine de mV sur la tension de la cellule. Ce résultat était attendu ; il avait déjà été constaté lors des essais et dans l'analyse des effets des paramètres menée à partir du modèle « simple ». L'augmentation de la pression diminue les surtensions d'activations et se traduit par une augmentation de la tension globale. Dans le modèle de connaissance, et dans la pile réelle, la pression joue un rôle dans les échanges d'eau. Nous verrons dans l'analyse des effets calculés sur la moyenne de la distribution de la résistance de la membrane que la pression plus élevée favorise l'hydratation de l'électrolyte.
- Une modification de la dispersion sur la porosité de la GDL cathodique a un effet très faible, par rapport aux autres paramètres, sur la valeur moyenne de la distribution de la tension. Cela semble logique dans la mesure où les dispersions d'entrée choisies n'engendrent que des dispersions très faibles sur la distribution de sortie en tension (écart-type dans un ordre de grandeur d'environ 0.1 et 1 mV).
- L'interaction  $P * T$  est celle qui est la plus significative. Le modèle de connaissance fait appel à de nombreuses expressions mathématiques dans lesquelles les paramètres  $T$  et  $P$  interviennent ensemble (exemples : loi des gaz parfaits, équation de la pression de vapeur saturante, lois de diffusion de Stephan-Maxwell et Knudsen etc.).  
Dans l'analyse des essais expérimentaux, nous avons décelé une légère incidence de l'interaction  $P * T$  sur les performances de la pile (Chapitre 1 – Tableau 6). Le modèle de connaissance permet de retrouver la présence et le sens de cette interaction. Nous

retrouvons les effets des paramètres décrits ci-dessus lorsque nous considérons tour à tour leurs niveaux bas et hauts.

- Des analyses de la variance ont montré que seuls les facteurs  $T$ ,  $P$ ,  $CoV$  et l'interaction  $T * P$  pouvaient être considérées comme significatifs statistiquement (cf. annexe 1).

Concernant les graphes des effets liés à l'écart-type  $E$  (colonne de droite du Tableau 4), nous pouvons faire les observations suivantes :

- Dans le domaine d'étude considéré, les facteurs  $T$  et  $P$  n'ont pas d'incidence sur l'écart-type de la distribution de la tension. Ces paramètres opératoires ont des niveaux bas et haut fixes (pas de dispersions introduites en entrées sur  $T$  et  $P$ ) ; ils ne modifient donc pas la forme de la distribution appliquée en entrée du modèle. Des observations analogues ont pu être faite dans l'analyse des effets réalisée à partir du modèle « simple » (cf. fin du Chapitre 2).
- La dispersion introduite sur le paramètre porosité se retrouve en sortie sur la distribution de la tension. Une analyse de la variance (ANOVA) a montré que cet effet était significatif d'un point de vue statistique (cf. annexe 1). Une augmentation de la dispersion sur la porosité occasionne une augmentation de l'écart-type sur la distribution de sortie (tension). Sur les distributions en sorties, nous ne sommes pas loin de retrouver les coefficients de variations appliqués en entrée sur la porosité (1%, 5% et 10%).
- Les interactions  $P * T$ ,  $T * V$  et  $V * P$  n'apparaissent pas significatives d'un point de vue statistique. Il est difficile d'apporter des explications sur la nature de ces interactions.

De manière globale, à 110A, le Tableau 4 nous laisse penser que des paramètres qui conduisent à une augmentation de la moyenne entraînent également une diminution de l'écart-type.

Tableau 4 : Tableau des effets et des interactions des paramètres sur la tension à 110A.

	Sur la moyenne [V] de la distribution	Sur l'écart-type [V] de la distribution
$T$		
$P$		
$CoV$		
$P * T$		
$CoV * T$		
$CoV * P$		

### 3.3 Modèle polynomial de la réponse en fonction des paramètres étudiés

Les calculs des effets et des interactions ayant été réalisés, il est possible de proposer un modèle statistique, polynomial des réponses issues du plan d'expérience présenté précédemment. Nous allons donner l'équation d'un tel modèle dans le cas de la moyenne de tension  $M_{U_{pile}}$  (à 110 A). Les trois paramètres ayant le plus d'influence sur la moyenne de la tension (à savoir :  $T$ ,  $P$  et  $P^*T$ ) seront pris en compte dans cette modélisation. Le modèle aura la forme suivante :

$$\begin{aligned}
 M_{U_{pile}} = & M + [E_{T(-1)} \quad E_{T(+1)}] \cdot [T] + [E_{P(-1)} \quad E_{P(+1)}] \cdot [P] \\
 & + [E_{CoV(-1)} \quad E_{CoV(0)} \quad E_{CoV(+1)}] \cdot [CoV] \\
 & + [T]^t \cdot \begin{bmatrix} I_{T(-1)P(-1)} & I_{T(-1)P(+1)} \\ I_{T(+1)P(-1)} & I_{T(+1)P(+1)} \end{bmatrix} \cdot [P]
 \end{aligned} \tag{E4.3}$$

$$\begin{aligned}
 M_{U_{pile}} = & 0.603 + [1.19 \cdot 10^{-2} \quad -1.19 \cdot 10^{-2}] \cdot [T] + [-2.1 \cdot 10^{-2} \quad 2.1 \cdot 10^{-2}] \cdot [P] \\
 & + [3 \cdot 10^{-5} \quad 9.1 \cdot 10^{-6} \quad -3.91 \cdot 10^{-5}] \cdot [CoV] \\
 & + [T]^t \cdot \begin{bmatrix} 9.62 \cdot 10^{-3} & -9.62 \cdot 10^{-3} \\ -9.62 \cdot 10^{-3} & 9.62 \cdot 10^{-3} \end{bmatrix} \cdot [P]
 \end{aligned} \tag{E4.4}$$

Il est possible de réaliser le même type de modélisation pour les autres paramètres de formes étudiés (l'écart-type par exemple) et pour d'autres paramètres de sortie, comme la résistance de la membrane. Les modèles générés permettent de présenter de manière simple et très synthétique des résultats obtenus après plusieurs heures de calculs liés au modèle de connaissance. Les modèles polynomiaux pourraient par la suite être mis en œuvre facilement dans le cadre d'études fiabilistes.

### 3.4 Graphes des coefficients de variation (type Mawardi et al. [6])

Pour compléter cette analyse graphique des effets des facteurs sur la tension, nous pouvons nous intéresser à des évolutions de descripteurs des distributions de sortie en fonction de paramètres opératoires. Nous pouvons par exemple étudier l'évolution du coefficient de variation de la distribution de sortie sur la tension ( $CoV$  sortie) en fonction du courant demandé à la PAC et pour différents coefficients de variation introduits sur la distribution d'entrée liée à la porosité de la GDL cathodique ( $CoV$  d'entrée). Pour mémoire, le coefficient de variation correspond au rapport entre l'écart-type et la moyenne arithmétique.

Sur la Figure 9, nous constatons que la dispersion de sortie augmente avec le courant, d'abord relativement lentement entre 70 et 150A, puis plus fortement entre 150 et 170A pour les trois  $CoV$  d'entrée considérés. Quel que soit le courant de pile, une augmentation de la dispersion sur la porosité conduit à une plus grande dispersion sur la réponse en tension. Nous avons déjà noté dans les commentaires du Tableau 4, lié à la figure présentant l'écart-type en fonction du  $CoV$  d'entrée que la dispersion introduite sur le paramètre porosité se retrouvait en sortie sur la distribution de la



tension. On note aussi sur la Figure 9 que le rapport entre deux niveaux de  $CoV$  d'entrée est égal au rapport entre les deux  $CoV$  de sortie. Par exemple, à 110A, pour des  $CoV$  d'entrée égaux à 1 et 5%, on a des  $CoV$  de sortie respectivement égaux à 0.011 et 0.059%, soit environ un rapport 5 entre ces deux valeurs.

Nous pouvons fournir une explication physique globale sur la forme des courbes présentées Figure 9.

Quand le courant de pile augmente, la consommation en oxygène dans l'électrode devient plus forte. Le débit d'oxygène traversant la GDL s'accroît également. Des variations sur la porosité de la GDL vont se traduire par une variation de pression partielle d'oxygène au niveau de l'électrode et donc par une dispersion de la tension à la cathode. Par conséquent, plus la variation de la porosité de la GDL augmente, plus la variation de la tension sera forte.

On peut également penser que l'augmentation du courant (qui conduit à une augmentation du débit d'oxygène dans la GDL) amplifie, au niveau de l'électrode, l'effet de la dispersion de la porosité sur la pression d'oxygène et donc sur la tension cathodique.

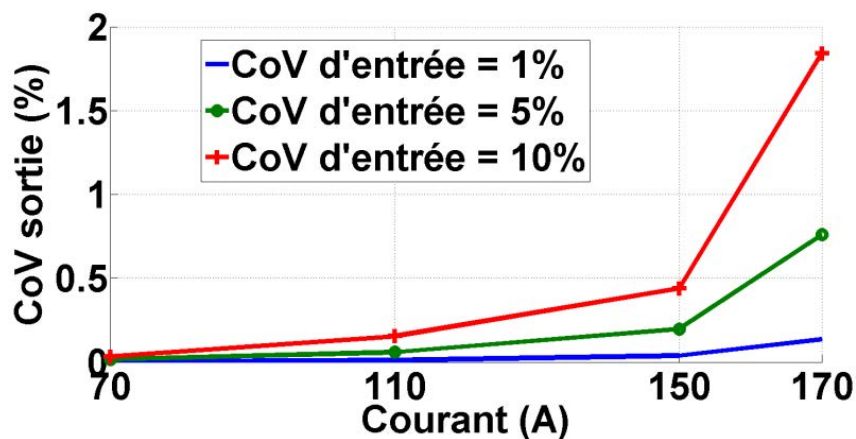


Figure 9 : Evolution du coefficient de variation de sortie ( $CoV$  sortie) en fonction du courant et de la dispersion d'entrée sur la porosité ( $CoV$  d'entrée).

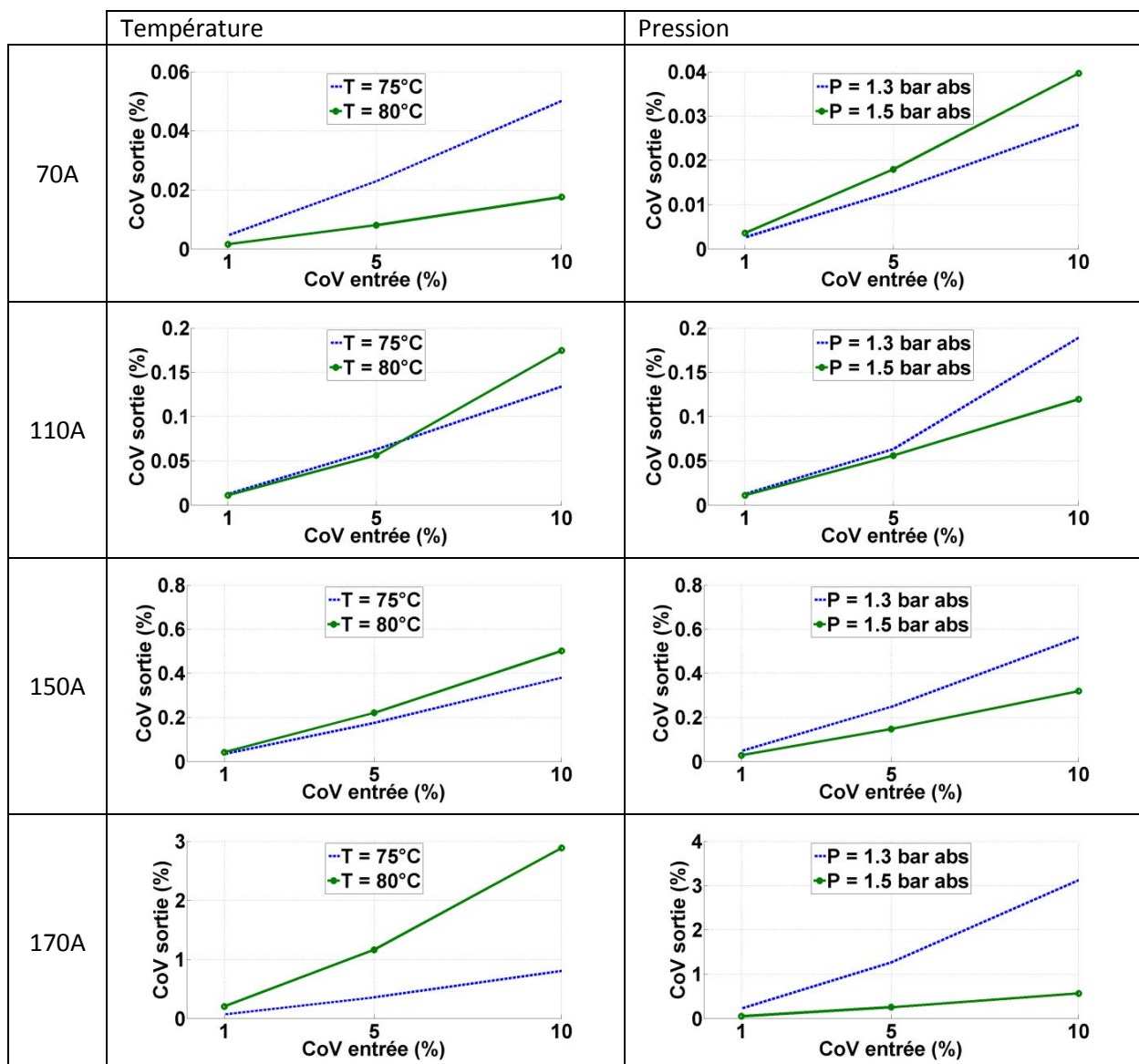
Ce type de figure nous conduit à proposer des graphes tels que ceux présents dans l'article de Mawardi et al. [6] représentant les coefficients de variation des réponses en fonction des coefficients de variation des paramètres d'entrée. Nous montrons donc dans le Tableau 5 des graphes des coefficients de variation de sortie de la tension en fonction du coefficient de variation d'entrée (porosité GDL cathodique), pour différents niveaux de paramètres opératoires ( $T$ ,  $P$  et  $I$ ).

Ce type de représentation graphique correspond à une manière alternative d'étudier les graphes des effets de la variation de la porosité sur la dispersion de la tension. On observe en fait à travers ces nouveaux graphes, et le  $CoV$  de sortie, une combinaison des réponses observées dans le Tableau 4 (moyenne et écart-type). Par ailleurs, dans le Tableau 5, l'analyse peut être faite pour différents niveaux de courants.

Ainsi, dans le Tableau 5, à 110A, la figure relative à la température ressemble fort à celle de l'effet de l'interaction  $CoV * T$  sur l'écart-type du Tableau 4.

Le Tableau 5 peut être mis à profit pour déterminer les paramètres opératoires  $T$  et  $P$  conduisant aux  $CoV$  de sortie les plus faibles (moyennes les plus élevées et écarts-types les plus bas). Par exemple, à 110A, une pression de 1.5 bar abs. conduit à un  $CoV$  sur la tension plus bas.

Tableau 5 : Coefficient de variation de sortie (tension) en fonction du coefficient de variation d'entrée (porosité GDL) pour différents niveaux de paramètres opératoires ( $T$ ,  $P$  et  $I$ ).



Dans la section suivante, une étude similaire est menée dans le but de déterminer l'impact des facteurs en entrée (conditions opératoires + dispersion de la porosité) sur la réponse liée à la résistance de la membrane.

### 3.5 Analyse graphique des effets des facteurs sur la résistance de la membrane

L'observation de l'effet des distributions d'entrées (porosité) gaussiennes (Figure 10 a)) sur l'impédance de la membrane met en évidence des comportements similaires à ceux observés sur les dispersions de la tension de pile. Les distributions de sortie sur l'impédance correspondent en effet également à des lois de type gamma inverse (Figure 10 b)).

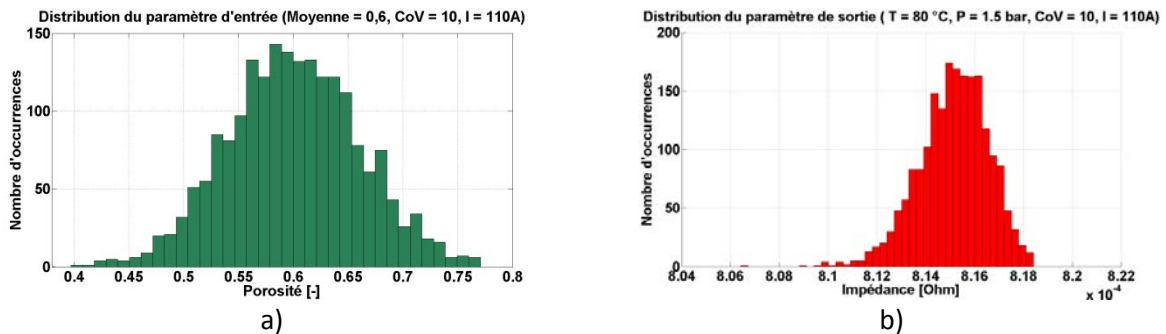


Figure 10 : Distributions obtenues après 2000 tirages :  
a) sur le paramètre d'entrée, la porosité de la GDL cathodique,  
b) sur la réponse, l'impédance de la membrane.

Pour différents courants de pile, nous étudions donc les effets des facteurs ( $T$ ,  $P$ ,  $CoV$ ) et des interactions entre deux facteurs ( $T * P$ ,  $CoV * T$ ,  $CoV * P$ ) sur deux paramètres de formes (moyenne  $M$  et écart-type  $E$ ) de la distribution statistique de la résistance de la membrane calculée par le modèle développé. Cette étude est menée à partir des graphes des effets et des interactions (Tableau 6).

Concernant les graphes des effets liés à la moyenne  $M$  (colonne de gauche du Tableau 6), nous pouvons faire les observations suivantes :

- La température  $T$  a un effet sur la moyenne de la distribution de la résistance : une augmentation de la température de la pile de 75°C à 80°C se traduit par une baisse sensible des performances de la PAC.  
Le modèle « simple » décrit à la fin du Chapitre 2 ne permet évidemment pas de mener une telle analyse, la résistance de la membrane étant modélisée par une valeur constante. Le modèle de connaissance nous permet quant à lui de retrouver des comportements de la pile et des effets de la température similaires à ceux observés dans les essais décrits dans le Chapitre 1.
- Une élévation de la pression  $P$  a un effet sur la moyenne de la distribution de la résistance : une augmentation de la pression de 1.3 à 1.5 bar abs. génère une diminution de la résistance de l'ordre de 0.2 mOhm. Ce résultat est logique d'un point de vue physique ; il avait déjà été constaté lors des essais. L'augmentation de la pression totale permet de retenir davantage d'humidité dans la pile, ce qui favorise l'hydratation de l'électrolyte.

- Par rapport aux autres paramètres, une modification de la dispersion sur la porosité de la GDL cathodique n'a pas d'effet sur la moyenne de la distribution de la résistance. Il n'y avait pas d'effet non plus sur la moyenne de la tension.
- L'interaction  $P * T$  est celle qui est la plus significative. On constate que, dans les résultats du modèle, pour une pression de 1.5 bar abs. (niveau haut pour  $P$ ), la température n'a pas d'influence sur la résistance. A plus haute pression, la membrane demeure bien hydratée quelle que soit la température (75 ou 80°C). Dans les essais décrits au Chapitre 1, la température avait un effet léger sur la résistance même à 1.5 bar abs.

Concernant les graphes des effets liés à l'écart-type  $E$  (colonne de droite du Tableau 6), les observations suivantes peuvent être faites :

- Dans le domaine d'étude considéré, les facteurs  $T$  et  $P$  ont une légère incidence sur l'écart-type de la distribution de la résistance. Les effets vont dans le même sens que ceux observés sur la moyenne : une résistance plus élevée en moyenne correspond à une résistance dont la valeur est plus instable.
- Comme pour la distribution de la tension, la dispersion introduite sur le paramètre porosité se retrouve en sortie sur la distribution de la résistance. Une analyse de la variance (ANOVA) a montré que cet effet était significatif d'un point de vue statistique (cf. annexe 1). Une augmentation de la dispersion sur la porosité occasionne une augmentation de l'écart-type sur la distribution de sortie (résistance).
- Les interactions  $P * T$ ,  $T * V$  et  $V * P$  n'apparaissent pas significatives d'un point de vue statistique (cf. annexe 1).

De manière globale, à 110A, le Tableau 6 montre que les niveaux des paramètres  $T$  et  $P$  qui conduisent à une diminution de la moyenne de la résistance entraînent également une baisse de l'écart-type.

Tableau 6 : Tableau des effets et des interactions des paramètres sur l'impédance à 110A.

	Sur la moyenne [Ohm] de la distribution	Sur l'écart-type [Ohm] de la distribution
<i>T</i>	<p>Graph showing Mean Impedance (M) in Ohm (x 10<sup>-4</sup>) versus Variable T (-1 = 75°C, 1 = 80°C). The mean impedance increases from approximately 8.2 x 10<sup>-4</sup> Ohm at T = -1 to 9.8 x 10<sup>-4</sup> Ohm at T = 1. The global mean (Moy. globale) is indicated by a horizontal dashed line at approximately 9.0 x 10<sup>-4</sup> Ohm.</p>	<p>Graph showing Standard Deviation (E) in Ohm (x 10<sup>-6</sup>) versus Variable T (-1 = 75°C, 1 = 80°C). The standard deviation increases from approximately 1.5 x 10<sup>-6</sup> Ohm at T = -1 to 3.8 x 10<sup>-6</sup> Ohm at T = 1. The global mean (Moy. globale) is indicated by a horizontal dashed line at approximately 2.0 x 10<sup>-6</sup> Ohm.</p>
<i>P</i>	<p>Graph showing Mean Impedance (M) in Ohm (x 10<sup>-4</sup>) versus Variable P (-1 = 1.3 bar abs, 1 = 1.5 bar abs). The mean impedance decreases from approximately 10.0 x 10<sup>-4</sup> Ohm at P = -1 to 8.2 x 10<sup>-4</sup> Ohm at P = 1. The global mean (Moy. globale) is indicated by a horizontal dashed line at approximately 9.0 x 10<sup>-4</sup> Ohm.</p>	<p>Graph showing Standard Deviation (E) in Ohm (x 10<sup>-6</sup>) versus Variable P (-1 = 1.3 bar abs, 1 = 1.5 bar abs). The standard deviation decreases from approximately 3.5 x 10<sup>-6</sup> Ohm at P = -1 to 1.0 x 10<sup>-6</sup> Ohm at P = 1. The global mean (Moy. globale) is indicated by a horizontal dashed line at approximately 2.0 x 10<sup>-6</sup> Ohm.</p>
<i>CoV</i>	<p>Graph showing Mean Impedance (M) in Ohm (x 10<sup>-4</sup>) versus Variable CoV (-1 = 1%, 0 = 5%, 1 = 10%). The mean impedance is constant at approximately 9.0 x 10<sup>-4</sup> Ohm across all CoV levels. The global mean (Moy. globale) is indicated by a horizontal dashed line at approximately 9.0 x 10<sup>-4</sup> Ohm.</p>	<p>Graph showing Standard Deviation (E) in Ohm (x 10<sup>-6</sup>) versus Variable CoV (-1 = 1%, 0 = 5%, 1 = 10%). The standard deviation increases from approximately 1.0 x 10<sup>-6</sup> Ohm at CoV = -1 to 4.5 x 10<sup>-6</sup> Ohm at CoV = 1. The global mean (Moy. globale) is indicated by a horizontal dashed line at approximately 2.0 x 10<sup>-6</sup> Ohm.</p>
<i>P*T</i>	<p>Graph showing Mean Impedance (M) in Ohm (x 10<sup>-4</sup>) versus Variable P (-1 = 1.3 bar abs, 1 = 1.5 bar abs) for interaction with Temperature (T). Two lines are shown: T = 1 (decreasing from ~11.5 x 10<sup>-4</sup> Ohm at P = -1 to ~8.2 x 10<sup>-4</sup> Ohm at P = 1) and T = -1 (decreasing from ~8.5 x 10<sup>-4</sup> Ohm at P = -1 to ~8.2 x 10<sup>-4</sup> Ohm at P = 1). The global mean (Moy. globale) is indicated by a horizontal dashed line at approximately 9.0 x 10<sup>-4</sup> Ohm.</p>	<p>Graph showing Standard Deviation (E) in Ohm (x 10<sup>-6</sup>) versus Variable P (-1 = 1.3 bar abs, 1 = 1.5 bar abs) for interaction with Temperature (T). Two lines are shown: T = 1 (decreasing from ~6.5 x 10<sup>-6</sup> Ohm at P = -1 to ~1.5 x 10<sup>-6</sup> Ohm at P = 1) and T = -1 (decreasing from ~1.0 x 10<sup>-6</sup> Ohm at P = -1 to ~1.0 x 10<sup>-6</sup> Ohm at P = 1). The global mean (Moy. globale) is indicated by a horizontal dashed line at approximately 2.0 x 10<sup>-6</sup> Ohm.</p>
<i>CoV*T</i>	<p>Graph showing Mean Impedance (M) in Ohm (x 10<sup>-4</sup>) versus Variable CoV (-1 = 1%, 0 = 5%, 1 = 10%) for interaction with Temperature (T). Two horizontal lines are shown: T = 1 (constant at ~9.8 x 10<sup>-4</sup> Ohm) and T = -1 (constant at ~8.2 x 10<sup>-4</sup> Ohm). The global mean (Moy. globale) is indicated by a horizontal dashed line at approximately 9.0 x 10<sup>-4</sup> Ohm.</p>	<p>Graph showing Standard Deviation (E) in Ohm (x 10<sup>-6</sup>) versus Variable CoV (-1 = 1%, 0 = 5%, 1 = 10%) for interaction with Temperature (T). Two lines are shown: T = 1 (increasing from ~1.0 x 10<sup>-6</sup> Ohm at CoV = -1 to ~9.0 x 10<sup>-6</sup> Ohm at CoV = 1) and T = -1 (decreasing from ~1.0 x 10<sup>-6</sup> Ohm at CoV = -1 to ~1.0 x 10<sup>-6</sup> Ohm at CoV = 1). The global mean (Moy. globale) is indicated by a horizontal dashed line at approximately 2.0 x 10<sup>-6</sup> Ohm.</p>
<i>CoV*P</i>	<p>Graph showing Mean Impedance (M) in Ohm (x 10<sup>-4</sup>) versus Variable CoV (-1 = 1%, 0 = 5%, 1 = 10%) for interaction with Pressure (P). Two horizontal lines are shown: P = -1 (constant at ~9.8 x 10<sup>-4</sup> Ohm) and P = 1 (constant at ~8.2 x 10<sup>-4</sup> Ohm). The global mean (Moy. globale) is indicated by a horizontal dashed line at approximately 9.0 x 10<sup>-4</sup> Ohm.</p>	<p>Graph showing Standard Deviation (E) in Ohm (x 10<sup>-6</sup>) versus Variable CoV (-1 = 1%, 0 = 5%, 1 = 10%) for interaction with Pressure (P). Two lines are shown: P = -1 (increasing from ~1.0 x 10<sup>-6</sup> Ohm at CoV = -1 to ~8.0 x 10<sup>-6</sup> Ohm at CoV = 1) and P = 1 (decreasing from ~1.0 x 10<sup>-6</sup> Ohm at CoV = -1 to ~1.0 x 10<sup>-6</sup> Ohm at CoV = 1). The global mean (Moy. globale) is indicated by a horizontal dashed line at approximately 2.0 x 10<sup>-6</sup> Ohm.</p>

## 4 Conclusion

Le modèle de connaissance, déterministe développé et décrit dans le chapitre 3, a été utilisé en suivant la méthodologie, présentée dans le chapitre 2, visant à l'intégration et à l'analyse des incertitudes dans une modélisation de PAC de type PEM.

Après avoir rappelé la démarche générale adoptée, nous avons indiqué des différences susceptibles d'être observées dans les résultats de simulation issus des deux types de modélisation (« simple » et de connaissance) : dans le modèle de connaissance, une distribution gaussienne sur un paramètre d'entrée comme la porosité d'une GDL peut donner lieu à une distribution en réponse (tension de pile ou impédance de la membrane) à la forme plus complexe (de type gamma inverse par exemple). La différence de formes entre les distributions d'entrée et de sortie traduit de fortes non-linéarités et complexités des phénomènes pris en compte dans le modèle présenté Chapitre 3.

Un exemple d'analyse statistique et fiabiliste a été présenté au sein de la section 2 de ce chapitre. Nous avons choisi à titre d'exemple une variation de la porosité des couches de diffusion cathodique comme incertitude à introduire dans le modèle de connaissance. Nous avons tout d'abord détaillé la méthode de génération de la distribution d'entrée en précisant notamment le nombre de tirages (2000) à effectuer pour obtenir des résultats autorisant une convergence de la variable de sortie (la tension et l'impédance), le temps de simulation (1000s simulées) nécessaire pour obtenir une stabilité de la sortie, le temps de calcul global pour réaliser une série de 2000 tirages (compris entre 33 et 66 minutes). Nous avons cherché à fournir une explication physique à la forme de la distribution de sortie observée : une loi gamma inverse avec un phénomène de seuil sur la tension que nous avons mis en relation avec une limite de diffusion des réactifs dans le cœur de pile. La propagation dans le modèle de l'influence de l'incertitude introduite a également été observée et discutée. Nous avons ensuite proposé une modélisation de la distribution de sortie et introduit la fiabilité comme la probabilité pour que la pile fournisse un minimum de tension  $U_{\min}$ . Nous avons donné un exemple de calcul pour déterminer cette probabilité dans des conditions d'usage données pour la pile. Dans les conditions nominales, le taux de fiabilité prévisionnel (probabilité pour que le modèle de la cellule de pile fournisse un minimum de tension de 0.68V) a été estimé à 91% avec un coefficient de variation d'entrée à 10%.

Dans la troisième partie du chapitre, la méthode d'introduction des incertitudes dans le modèle de connaissance a été appliquée en mettant en œuvre un plan d'expériences pour étudier l'impact d'une incertitude (toujours relative à la porosité cathodique) sur les performances de la PAC dans différentes conditions opératoires. Nous avons suivi les étapes de la « démarche plan d'expérience » décrite dans le Chapitre 1 pour mener à bien notre étude. L'ensemble des 48 distributions relatives d'une part à la tension de pile et d'autre part à son impédance a été analysé grâce à des outils statistiques (graphes des effets) et des diagrammes confrontant les coefficients de variation des distributions en entrée et en sortie (diagrammes utilisés par Mawardi et al. dans leurs travaux sur les PEMFC). Les graphes des effets ont été comparés à ceux déjà présentés dans les Chapitres 1 et 2 respectivement relatifs aux essais expérimentaux et aux résultats issus de la modélisation « simple ». Les graphes des effets affichés à partir des résultats issus du modèle de connaissance (et les modélisations polynomiales associées) permettent de retrouver qualitativement les influences des paramètres opératoires ( $T$  et  $P$ ) sur la tension de pile et sur son impédance. Ils témoignent de la prise en compte dans la modélisation proposée de la complexité des phénomènes relatifs à la gestion de

l'eau et des différentes espèces gazeuses. Nous avons également constaté que le coefficient de variation lié à la porosité de la GDL cathodique n'avait, par rapport aux autres paramètres considérés et aux intervalles de variation retenus, que peu d'influence sur la moyenne des distributions de sortie. La dispersion introduite sur la porosité impacte cependant leurs formes (effet significatif sur l'écart-type).

Le plan d'expérience numérique réalisé permet, pour différents niveaux de courant de pile, de déterminer les niveaux des paramètres opératoires (ici la température et la pression) qui limitent l'impact de l'incertitude d'entrée (porosité de la GDL cathodique) sur la réponse étudiée (tension ou impédance de cellule). Dans la même optique, il serait possible de déterminer chacun des taux de fiabilité prévisionnels (relatifs à une même tension de seuil minimale) pour les différents cas du plan d'expériences numériques réalisé puis de procéder à une optimisation : recherche des paramètres d'entrées du plan aboutissant aux taux de fiabilité les plus élevés.

Il serait aussi possible d'aborder la problématique du vieillissement de la GDL en choisissant une loi de dégradation pour ce composant à l'instar des travaux de L. Placca et al. [10] [11]. On pourrait pour cela par exemple indexer le coefficient de variation de la porosité sur le temps de fonctionnement de la PAC. Les résultats que nous avons obtenus pourraient être mis à profit pour choisir des paramètres opératoires variables au cours du temps, susceptibles de minimiser la dispersion au niveau de la réponse et de maintenir des taux de fiabilité élevés. On voit ainsi que notre modèle et notre démarche pourraient s'inscrire dans un cadre plus large de maintenance prévisionnelle.

Le modèle de connaissance développé et la démarche préconisée pour intégrer, analyser des incertitudes dans une modélisation de PAC pourraient aussi être mis à profit pour de futurs travaux :

- Prise en compte des facteurs stœchiométriques anode et cathode dans le plan d'expérience numérique présenté dans ce Chapitre (Cf. Annexe 2).
- Introduction d'incertitudes sur d'autres types de paramètres (opératoires ou semi-empiriques). Observation d'autres réponses (exemple : températures).
- Utilisation d'autres outils statistiques pour l'analyse des résultats (RSB ?).
- Introduction de différents types de distributions statistiques en entrée du modèle.
- Utilisation d'autres descripteurs de formes pour l'analyse des distributions (asymétrie, aplatissement, ...).
- Introduction simultanée de plusieurs incertitudes.
- Mise en œuvre des plans fractionnaires pour réduire le temps de calcul global lié aux simulations des tirages.

## 5 Références

- [1] W Charon, M-C Iltchev, J-F Blachot. « *Mechanical simulation of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell stack using representative elementary volumes of stamped metallic bipolar plates* ». International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 39, n°25, 22 août 2014, pp. 13195 – 13205.
- [2] T. Akiki (2011). « *Modélisation de la dégradation de la production de puissance d'une PAC suite aux sollicitations mécaniques* ». Thèse UTBM, soutenue le 3 mars 2011. 192 pages.
- [3] Z. Zhang, « *Modélisation mécanique des interfaces multi-contacts dans une pile à combustible* ». Thèse de l'Université d'Every-Val d'Essonne, soutenue le 30 novembre 2010.
- [4] N. Noguier, D. Candusso, R. Kouta, F. Harel, W. Charon, G. Coquery, « *A PEMFC multi-physical model to evaluate the consequences of parameter uncertainty on the fuel cell performance* ». International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 40, n°10, 16 mars 2015, pp. 3968-3980.
- [5] M. Bosomoiu, G. Tsotridis, T. Bednarek, « *Study of effective transport properties of fresh and aged gas diffusion layers* ». Journal of Power Sources, Vol. 285, 1er juillet 2015, pp. 568-579.
- [6] A. Mawardi, R. Pitchumani, « *Effects of parameter uncertainty on the performance variability of proton exchange membrane (PEM) fuel cells* ». Journal of Power Sources, Vol. 160, n°1, Sept. 2006, pp. 232-245.
- [7] J-L. Norman, S. Kotz, N. Balakrishnan, « *Continuous Univariate Distributions* », A Wiley-Interscience Publication, 1994, 791 pages. ISBN: 978-0-471-58495-7.
- [8] M. Pillet, « *Les plans d'expériences par la méthode Taguchi* », Paris : Les Ed. d'Organisation, 1999, c1997, ISBN : 2-7081-2031-X.
- [9] J. Goupy, « *La méthode des plans d'expériences : optimisation du choix des essais & de l'interprétation des résultats* », Paris : Dunod, c1988, ISBN : 2-04-018732-4.
- [10] L. Placca, R. Kouta, J-F. Blachot, W. Charon. « *Effects of temperature uncertainty on the performance of a degrading PEM fuel cell model* ». Journal of Power Sources, Vol. 194, n°1, 20 oct. 2009, pp. 313-327.
- [11] L. Placca (2010). « *Impact des incertitudes sur le fonctionnement des piles à combustible par approche fiabiliste* ». Thèse UTBM / CEA, soutenue le 17 décembre 2010. 224 pages.





## Conclusion générale

---

A travers les informations données sur le fonctionnement et sur la constitution d'un générateur à PAC, sur ses principaux modes de défaillances, le chapitre 1 a permis de mettre en évidence le besoin d'accéder à une plus grande fiabilité de la pile PEM. Celle-ci passe assurément par une meilleure connaissance des impacts sur les performances électriques des incertitudes des paramètres opératoires, des paramètres liés à la conception et à la fabrication de la PAC. L'impact des incertitudes sur le contrôle de nombreuses variables opératoires a aussi été mis en avant dans la description d'une campagne expérimentale visant à caractériser une PEMFC en adoptant une démarche du type plan d'expériences. Les essais réalisés ont en effet montré la variabilité des performances d'une PEMFC (en termes de tension, d'impédance) fonctionnant sous différentes conditions opératoires et ils ont suggéré l'importance d'une meilleure compréhension et évaluation de la propagation des incertitudes dans le fonctionnement de la PAC. Dans la conclusion du chapitre 1, des pistes de travaux relatifs aux analyses du plan d'expériences ont été proposées (problématique de la prise en compte du caractère dynamique des contrôles de paramètres et des réponses en résultant, problématique de la présence d'une dégradation des performances au cours de la campagne d'essais).

Dans le chapitre 2, nous avons donné des éléments méthodologiques utiles pour l'analyse des réponses d'un modèle déterministe soumis à une ou des propagations d'incertitudes paramétriques stochastiques. La notion d'incertitude a été précisée et une typologie des incertitudes rencontrées dans le domaine des PEMFC a été proposée : incertitudes liées aux paramètres opératoires, celles liées aux design / matériaux mis en œuvre dans la PAC (qualifiées d'intrinsèques) et celles inhérentes à la modélisation des piles (utilisation de paramètres semi-empiriques). Nous avons montré comment il était possible de représenter, d'intégrer, de modéliser et d'analyser des incertitudes dans un modèle numérique : d'une part en évoquant des travaux issus de la littérature scientifique (travaux de A. Mawardi et al., thèse de L. Placca), d'autre part en appliquant notre démarche à un modèle « simple » basé sur une expression statique et semi-empirique de la relation courant de charge - tension de pile. Des incertitudes ont été introduites sur des coefficients semi-empiriques de ce modèle via des distributions gaussiennes. La sortie du modèle (la tension de la cellule) a été analysée en considérant les distributions des réponses issues des tirages de Monte-Carlo. Des pistes de travaux basés sur l'utilisation de ce modèle ont été mises en avant : mise à profit de cette modélisation pour l'étude de la fiabilité d'empilements multi-cellules voire d'architectures multi-stacks, étude de vieillissement d'une PAC où les facteurs de forme des distributions introduites sur les paramètres d'entrée seraient indexés sur le temps de fonctionnement. Les limites de cette première modélisation « simple » de PAC ont aussi été soulignées, ainsi que l'intérêt de développer un modèle de connaissance capable à la fois de mieux traduire la complexité des échanges d'eau dans le cœur de pile et de s'inscrire dans une démarche physico-fiabiliste pertinente.

La méthode globale développée visant à fournir une aide à l'évaluation de la fiabilité d'une PAC s'appuie sur le développement d'un modèle de connaissance. Le chapitre 3 a été consacré à la description de ce modèle correspondant à une cellule complète de PAC de type PEMFC alimentée en air et en hydrogène humidifiés. Le modèle permet de retrouver par la simulation l'évolution temporelle des variables physiques présentes dans chaque élément de l'empilement électrochimique. La modélisation proposée repose sur la prise en compte de nombreux paramètres physiques intrinsèques à la pile, tels que la porosité des couches de diffusion, et elle permet potentiellement d'observer l'effet de ces paramètres sur la réponse électrique temporelle de la pile. Après avoir donné des informations d'ordre méthodologique sur les différentes manières de modéliser un système en général, puis sur les spécificités de la modélisation dans l'environnement MODELICA – DYMOLA (originalité et intérêt de la modélisation acausale et symbolique), la description du modèle a été réalisée : en précisant les phénomènes physiques considérés et les représentations mathématiques adoptées pour chacune des différentes zones physiques de la cellule de pile. Le comportement du modèle a ensuite été confronté en simulation aux essais présentés dans le chapitre 1. Des résultats de simulation complémentaires ont finalement été donnés de manière à illustrer les potentialités du nouveau modèle, relatives en particulier à la représentation des phénomènes et des réponses dynamiques liés aux échanges d'eau complexes entre les couches du modèle.

Dans le Chapitre 4, nous avons montré comment le modèle de connaissances développé pouvait être utilisé en suivant la méthodologie, présentée dans le chapitre 2, visant à l'intégration et à l'analyse des incertitudes dans une modélisation de PAC de type PEM. A titre d'exemple, nous avons choisi une variation de la porosité des couches de diffusion cathodique comme incertitude à introduire dans le modèle déterministe. Nous avons tout d'abord détaillé la méthode de génération de la distribution d'entrée, puis nous avons observé et discuté la forme de la distribution de sortie observée (une loi gamma inverse avec un phénomène de seuil sur la tension que nous avons mis en rapport avec une limite de diffusion des réactifs dans le cœur de pile) ainsi que la propagation dans le modèle de l'influence de l'incertitude introduite. Une modélisation de la distribution de sortie a alors été proposée dans le but de calculer un taux de fiabilité défini comme la probabilité que la pile fournisse un minimum de tension. Dans la suite du chapitre, la méthode d'introduction des incertitudes dans le modèle de connaissance a été appliquée en mettant en œuvre un plan d'expériences numériques pour étudier l'impact d'une incertitude (toujours relative à la porosité cathodique) sur les performances de la PAC dans différentes conditions opératoires. Dans cette étude, nous avons à nouveau suivi les étapes de la démarche des plans d'expériences. Des graphes des effets ainsi que des diagrammes confrontant les coefficients de variation des distributions en entrée et en sortie du modèle ont permis l'analyse des distributions relatives à la tension de pile et à son impédance. Les graphes des effets ont été comparés à ceux déjà présentés dans les Chapitres 1 et 2 respectivement relatifs aux essais expérimentaux et aux résultats issus de la modélisation « simple ». Les graphes des effets affichés à partir des résultats issus du modèle de connaissance (et les modélisations polynomiales associées) permettent de retrouver qualitativement les influences des paramètres opératoires sur les réponses électriques, ce qui témoigne de la prise en compte dans la modélisation proposée de la complexité des phénomènes relatifs à la gestion de l'eau et des différentes espèces gazeuses. Nous avons également constaté que la dispersion introduite sur la porosité impactait les formes des distributions de sortie (effet significatif sur l'écart-type). Nous

avons finalement indiqué que le modèle de connaissance développé et la démarche préconisée pour intégrer, analyser des incertitudes dans une modélisation de PAC pourraient être mis à profit pour de futurs travaux essentiellement liés :

- d'une part à la valorisation du modèle de connaissance par des études supplémentaires liées à d'autres paramètres opératoires ou semi-empiriques, liées à d'autres réponses du modèle.
- d'autre part à l'exploitation d'autres outils de la méthode des plans d'expériences.

La figure suivante offre une synthèse de la méthodologie proposée pour l'intégration et l'analyse des incertitudes dans une modélisation de PAC.

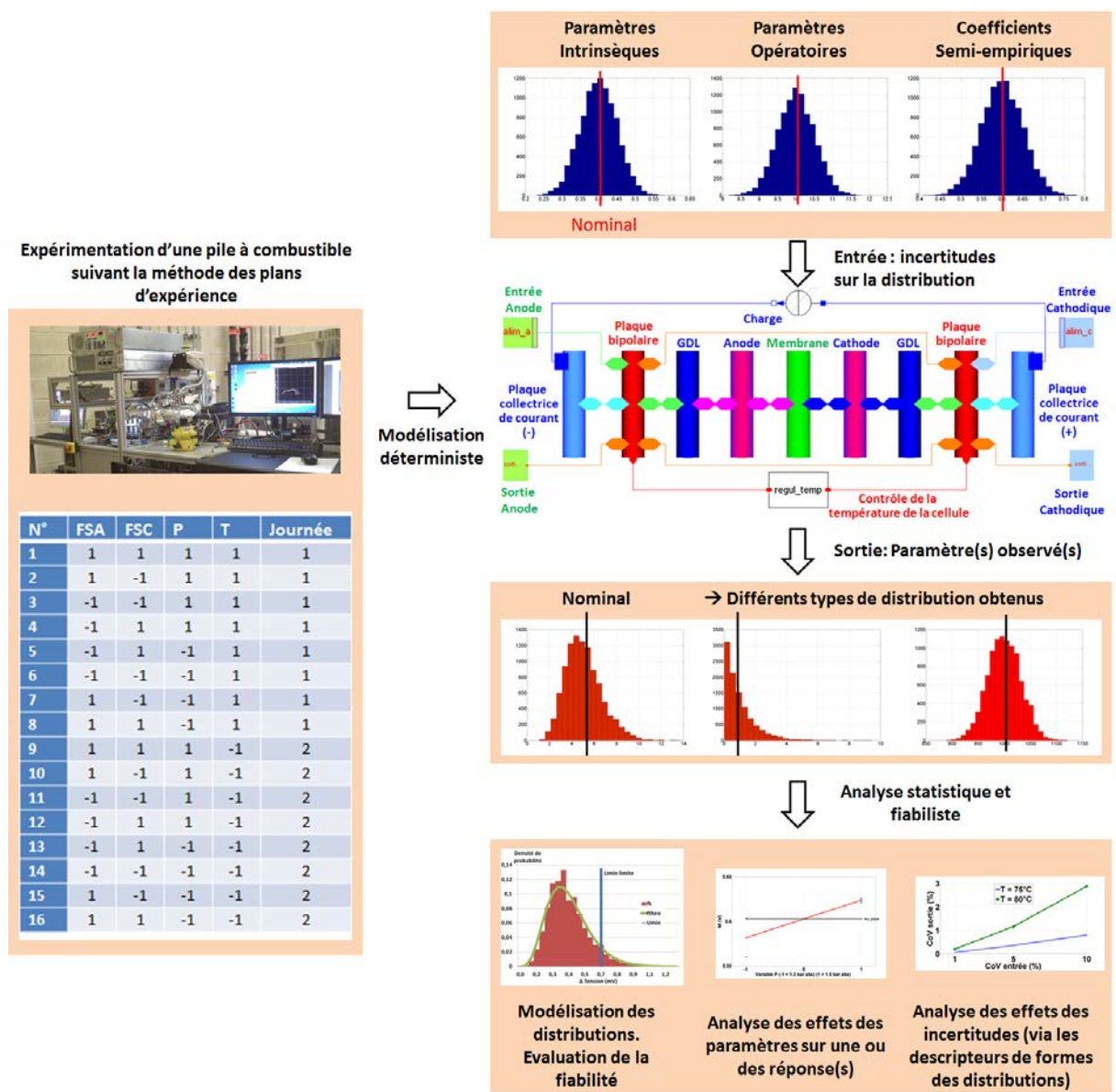


Figure : diagramme de synthèse présentant la méthodologie proposée pour l'intégration et l'analyse des incertitudes dans une modélisation de PAC.

Nous profitons finalement de cette conclusion générale pour mentionner des perspectives plus globales aux travaux menés dans cette thèse :

- l'exploitation des nombreuses possibilités du modèle de connaissances développé. Avec des objectifs de différentes natures : études phénoménologiques, études fiabilistes, voire conception de nouvelles architectures d'empilement électrochimique.
- le développement du modèle de pile de manière à accéder à une plus grande plage de validité des simulations, à des descriptions plus précises et/ou alternatives des phénomènes physiques considérés.
- le développement de méthodes, d'outils permettant l'analyse statistique, fiabiliste des entrées et sorties du modèle de connaissance.

# Annexe

---

1	RAPPORT SIGNAL BRUIT (RSB). RAPPELS.....	158
2	PLAN NUMERIQUE T, P ET COV .....	158
2.1	ANOVA DU PLAN NUMERIQUE POUR UN COURANT DE 70A .....	158
2.2	ANOVA DU PLAN NUMERIQUE POUR UN COURANT DE 110A .....	160
2.3	ANOVA DU PLAN NUMERIQUE POUR UN COURANT DE 150A .....	161
2.4	ANOVA DU PLAN NUMERIQUE POUR UN COURANT DE 170A .....	162
3	PLAN D'EXPERIENCES NUMERIQUES FSC, FSA, P, T ET COV REALISE SUR LA VERSION DU MODELE DE PAC DATANT DU 01/04/2015.....	164
3.1	FACTEURS ET MODALITES DU PLAN .....	164
3.2	ANOVA POUR LA TENSION U POUR UN COURANT DE 30A .....	164
3.3	ANOVA POUR LA TENSION POUR UN COURANT DE 70A.....	167
3.4	ANOVA POUR LA TENSION POUR UN COURANT DE 110A .....	170
3.5	GRAPHES DES EFFETS SIMPLES ET DES INTERACTIONS DES PARAMETRES SUR U POUR UN COURANT DE 110A.....	173
3.6	ANOVA POUR L'IMPEDANCE Z POUR UN COURANT DE 30A .....	175
3.7	ANOVA POUR L'IMPEDANCE POUR UN COURANT DE 70A.....	178
3.8	ANOVA POUR L'IMPEDANCE POUR UN COURANT DE 110A.....	181
3.9	GRAPHES DES EFFETS SIMPLES ET DES INTERACTIONS DES PARAMETRES SUR Z POUR UN COURANT DE 110A .....	184

# 1 Rapport Signal Bruit (RSB). Rappels

Pour concevoir un système robuste, il est nécessaire de le rendre aussi insensible aux bruits que possible. Un système sera considéré comme d'autant plus robuste que les dispersions de fonctionnement induites par les bruits seront faibles. Il est possible d'optimiser la réponse du système pour avoir la meilleure réponse moyenne, pour avoir la plus faible dispersion due au bruit, ou pour présenter les deux qualités à la fois. Pour cela, il est important d'étudier l'effet des différents paramètres et des bruits sur la réponse du système.

Le rapport signal/bruit (RSB) est un rapport entre la moyenne de la réponse et la dispersion de la réponse provoquée par le bruit. Ce rapport permet de déterminer la combinaison de paramètres permettant d'optimiser les pertes liées aux bruits. On cherche toujours le rapport donnant le maximum. En effet, les pertes seront d'autant plus faibles que le RSB sera grand.

Plusieurs optimisations sont possibles. Ci-dessous, les trois manières de calculer le RSB.

- L'optimum de la réponse est un minimum :  $\eta_i = -10 \log \left( \left( \frac{1}{r} \right) \cdot \sum Y_{ij}^2 \right)$
- L'optimum de la réponse est un maximum :  $\eta_i = -10 \log \left( \left( \frac{1}{r} \right) \cdot \sum \frac{1}{Y_{ij}^2} \right)$
- L'optimum de la réponse est un nominal :  $\eta_i = 10 \log \left( \frac{Y_i^2}{\sigma_i^2} \right)$

## 2 Plan numérique T, P et CoV

### 2.1 ANOVA du plan numérique pour un courant de 70A

Exp	T (°C)	P (bar)	CoV	M	E	CoVu	RSB max
1	75	1,3	1	6,76E-01	3,00E-05	4,45E-05	-3,41
2	80	1,3	1	6,23E-01	4,89E-06	7,84E-06	-4,11
3	75	1,5	1	6,95E-01	3,31E-05	4,76E-05	-3,16
4	80	1,5	1	6,89E-01	1,69E-05	2,45E-05	-3,24
5	75	1,3	5	6,76E-01	1,50E-04	2,21E-04	-3,41
6	80	1,3	5	6,23E-01	2,36E-05	3,79E-05	-4,11
7	75	1,5	5	6,95E-01	1,64E-04	2,37E-04	-3,16
8	80	1,5	5	6,89E-01	8,46E-05	1,23E-04	-3,24
9	75	1,3	10	6,76E-01	3,28E-04	4,85E-04	-3,41
10	80	1,3	10	6,23E-01	4,62E-05	7,41E-05	-4,11
11	75	1,5	10	6,95E-01	3,58E-04	5,15E-04	-3,16
12	80	1,5	10	6,89E-01	1,91E-04	2,77E-04	-3,24
moyenne				6,71E-01	1,19E-04	1,75E-04	-3,48
ST				9,58E-03	1,63E-07	3,44E-07	1,68

NB : la notation CoVu correspond au coefficient de variation de la tension de pile.

M	T	P	CoV	TV	PV	TP	RES
effet (-1)	1,46E-02	-2,12E-02	1,26E-05	5,88E-06	-3,30E-06	1,16E-02	
effet (0)			6,88E-06	3,37E-06	-1,85E-06		
effet (1)	-1,46E-02	2,12E-02	-1,95E-05	-9,26E-06	5,15E-06	-1,16E-02	
S*	2,55E-03	5,41E-03	2,34E-09	5,27E-10	1,63E-10	1,62E-03	1,23E-10
<b>%</b>	<b>26,6</b>	<b>56,5</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>16,9</b>	<b>0,0</b>
ddl	1	1	2	2	2	1	2
V	2,55E-03	5,41E-03	1,17E-09	2,63E-10	8,17E-11	1,62E-03	6,17E-11
Fsexp (0.9)	4,13E+07	8,77E+07	1,89E+01	4,27E+00	1,32E+00	2,63E+07	
Fsthéo	8,5	8,5	9,0	9,0	9,0	8,5	
test	OK	OK	OK	NON	NON	OK	

E	T	P	CoV	TV	PV	TP	RES
effet (-1)	5,80E-05	-2,22E-05	-9,80E-05	-4,77E-05	1,84E-05	1,41E-05	
effet (0)			-1,36E-05	-6,56E-06	3,21E-06		
effet (1)	-5,80E-05	2,22E-05	1,12E-04	5,42E-05	-2,16E-05	-1,41E-05	
S*	4,04E-08	5,89E-09	8,89E-08	2,10E-08	3,27E-09	2,39E-09	1,42E-09
<b>%</b>	<b>24,7</b>	<b>3,6</b>	<b>54,5</b>	<b>12,9</b>	<b>2,0</b>	<b>1,5</b>	<b>0,9</b>
ddl	1	1	2	2	2	1	2
V	4,04E-08	5,89E-09	4,44E-08	1,05E-08	1,63E-09	2,39E-09	
Fsexp (0.9)	28,36	4,14	31,24	7,38	1,15	1,68	
Fsthéo	8,5	8,5	9,0	9,0	9,0	8,5	
test	OK	NON	OK	NON	NON	NON	

CoVu	T	P	CoV	TV	PV	TP	RES
effet (-1)	8,39E-05	-2,94E-05	-1,43E-04	-6,89E-05	2,45E-05	2,13E-05	
effet (0)			-1,99E-05	-9,55E-06	4,41E-06		
effet (1)	-8,39E-05	2,94E-05	1,63E-04	7,85E-05	-2,89E-05	-2,13E-05	
S*	8,44E-08	1,04E-08	1,91E-07	4,40E-08	5,82E-09	5,45E-09	3,25E-09
<b>%</b>	<b>24,5</b>	<b>3,0</b>	<b>55,4</b>	<b>12,8</b>	<b>1,7</b>	<b>1,6</b>	<b>0,9</b>
ddl	1	1	2	2	2	1	2
V	8,44E-08	1,04E-08	9,53E-08	2,20E-08	2,91E-09	5,45E-09	
Fsexp (0.9)	2,60E+01	3,20E+00	2,94E+01	6,78E+00	8,97E-01	1,68E+00	
Fsthéo	8,5	8,5	9,0	9,0	9,0	8,5	
test	OK	NON	OK	NON	NON	NON	

RSBmax	T	P	CoV	TV	PV	TP	RES
effet (-1)	1,94E-01	-2,79E-01	1,60E-04	7,51E-05	-3,99E-05	1,57E-01	
effet (0)			8,75E-05	4,31E-05	-2,25E-05		
effet (1)	-1,94E-01	2,79E-01	-2,48E-04	-1,18E-04	6,24E-05	-1,57E-01	
S*	4,51E-01	9,31E-01	3,78E-07	8,60E-08	2,40E-08	2,95E-01	2,13E-08
<b>%</b>	<b>26,9</b>	<b>55,5</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>17,6</b>	<b>0,0</b>
ddl	1	1	2	2	2	1	2
V	4,51E-01	9,31E-01	1,89E-07	4,30E-08	1,20E-08	2,95E-01	
Fsexp (0.9)	2,11E+07	4,37E+07	8,87E+00	2,02E+00	5,63E-01	1,38E+07	
Fsthéo	8,52631579	8,52631579	9	9	9	8,526315789	
test	OK	OK	NON	NON	NON	OK	



## 2.2 ANOVA du plan numérique pour un courant de 110A

Exp	T (°C)	P (bar)	CoV	M	E	CoVu	RSBmax
13	75	1,3	1	6,03E-01	8,07E-05	1,34E-04	-5,61
14	80	1,3	1	5,60E-01	6,60E-05	1,18E-04	-6,11
15	75	1,5	1	6,26E-01	7,24E-05	1,16E-04	-5,08
16	80	1,5	1	6,21E-01	6,59E-05	1,06E-04	-5,18
17	75	1,3	5	6,03E-01	4,07E-04	6,75E-04	-5,62
18	80	1,3	5	5,60E-01	3,29E-04	5,88E-04	-6,11
19	75	1,5	5	6,26E-01	3,65E-04	5,83E-04	-5,08
20	80	1,5	5	6,21E-01	3,33E-04	5,36E-04	-5,18
21	75	1,3	10	6,03E-01	8,68E-04	1,44E-03	-5,62
22	80	1,3	10	5,60E-01	1,31E-03	2,34E-03	-6,12
23	75	1,5	10	6,26E-01	7,75E-04	1,24E-03	-5,09
24	80	1,5	10	6,21E-01	7,15E-04	1,15E-03	-5,18
moyenne				6,03E-01	4,49E-04	7,52E-04	-5,50
ST				8,11E-03	1,70E-06	5,10E-06	1,99

M	T	P	CoV	TV	PV	TP	RES
effet (-1)	1,19E-02	-2,10E-02	3,00E-05	1,32E-05	-1,02E-05	9,62E-03	
effet (0)			9,10E-06	1,18E-05	-1,03E-05		
effet (1)	-1,19E-02	2,10E-02	-3,91E-05	-2,51E-05	2,05E-05	-9,62E-03	
S*	1,71E-03	5,29E-03	1,00E-08	3,77E-09	2,52E-09	1,11E-03	3,74E-09
%	<b>21,1</b>	<b>65,2</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>13,7</b>	<b>0,0</b>
ddl	1	1	2	2	2	1	2
V	1,71E-03	5,29E-03	5,01E-09	1,88E-09	1,26E-09	1,11E-03	1,87E-09
Fsexp (0.9)	9,15E+05	2,83E+06	2,68E+00	1,01E+00	6,75E-01	5,94E+05	
Fsthéo	8,5	8,5	9,0	9,0	9,0	8,5	
test	OK	OK	NON	NON	NON	OK	

E	T	P	CoV	TV	PV	TP	RES
effet (-1)	-2,09E-05	6,13E-05	-3,78E-04	2,62E-05	-5,92E-05	-3,73E-05	
effet (0)			-9,01E-05	4,84E-05	-5,16E-05		
effet (1)	2,09E-05	-6,13E-05	4,68E-04	-7,46E-05	1,11E-04	3,73E-05	
S*	5,25E-09	4,51E-08	1,48E-06	3,44E-08	7,38E-08	1,67E-08	4,68E-08
%	<b>0,3</b>	<b>2,6</b>	<b>87,0</b>	<b>2,0</b>	<b>4,3</b>	<b>1,0</b>	<b>2,8</b>
ddl	1	1	2	2	2	1	2
V	5,25E-09	4,51E-08	7,39E-07	1,72E-08	3,69E-08	1,67E-08	
Fsexp (0.9)	0,11	0,96	15,80	0,37	0,79	0,36	
Fsthéo	8,5	8,5	9,0	9,0	9,0	8,5	
test	NON	NON	OK	NON	NON	NON	

CoVu	T	P	CoV	TV	PV	TP	RES
effet (-1)	-5,44E-05	1,30E-04	-6,33E-04	6,08E-05	-1,23E-04	-7,83E-05	
effet (0)			-1,56E-04	8,79E-05	-9,42E-05		
effet (1)	5,44E-05	-1,30E-04	7,89E-04	-1,49E-04	2,17E-04	7,83E-05	
S*	3,55E-08	2,04E-07	4,20E-06	1,34E-07	2,84E-07	7,35E-08	1,70E-07
%	<b>0,7</b>	<b>4,0</b>	<b>82,3</b>	<b>2,6</b>	<b>5,6</b>	<b>1,4</b>	<b>3,3</b>
ddl	1	1	2	2	2	1	2
V	3,55E-08	2,04E-07	2,10E-06	6,71E-08	1,42E-07	7,35E-08	
Fsexp (0.9)	2,09E-01	1,20E+00	1,23E+01	3,95E-01	8,36E-01	4,32E-01	
Fsthéo	8,5	8,5	9,09	9,0	9,0	8,5	
test	NON	NON	OK	NON	NON	NON	

RSBmax	T	P	CoV	TV	PV	TP	RES
effet (-1)	1,77E-01	-3,06E-01	4,33E-04	1,88E-04	-1,34E-04	1,45E-01	
effet (0)			1,28E-04	1,73E-04	-1,46E-04		
effet (1)	-1,77E-01	3,06E-01	-5,60E-04	-3,61E-04	2,80E-04	-1,45E-01	
S*	3,77E-01	1,12E+00	2,07E-06	7,83E-07	4,72E-07	2,52E-01	7,86E-07
<b>%</b>	<b>21,5</b>	<b>64,1</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>14,4</b>	<b>0,0</b>
ddl	1	1	2	2	2	1	2
V	3,77E-01	1,12E+00	1,03E-06	3,91E-07	2,36E-07	2,52E-01	
Fsexp (0.9)	4,79E+05	1,42E+06	1,32E+00	4,98E-01	3,00E-01	3,20E+05	
Fsthéo	8,5	8,5	9	9	9	8,5	
test	OK	OK	NON	NON	NON	OK	

### 2.3 ANOVA du plan numérique pour un courant de 150A

Exp	T (°C)	P (bar)	CoV	M	E	CoVu	RSBmax
25	75	1,3	1	5,24E-01	1,95E-05	3,72E-05	-4,39
26	80	1,3	1	4,95E-01	1,55E-05	3,12E-05	-5,03
27	75	1,5	1	5,57E-01	5,85E-06	1,05E-05	-4,07
28	80	1,5	1	5,51E-01	1,56E-05	2,83E-05	-4,13
29	75	1,3	5	5,24E-01	9,88E-05	1,89E-04	-4,39
30	80	1,3	5	4,95E-01	7,94E-05	1,61E-04	-5,03
31	75	1,5	5	5,57E-01	2,92E-05	5,25E-05	-4,07
32	80	1,5	5	5,51E-01	7,95E-05	1,44E-04	-4,13
33	75	1,3	10	5,24E-01	2,11E-04	4,02E-04	-4,39
34	80	1,3	10	4,94E-01	1,68E-04	3,40E-04	-5,03
35	75	1,5	10	5,57E-01	5,65E-05	1,01E-04	-4,07
36	80	1,5	10	5,51E-01	1,70E-04	3,08E-04	-4,13
		moyenne		5,32E-01	7,90E-05	1,50E-04	-4,41
		ST		7,29E-03	5,38E-08	1,99E-07	1,75

M	T	P	CoV	TV	PV	TP	RES
effet (-1)	8,75E-03	-2,23E-02	1,70E-04	-3,54E-05	5,42E-05	5,75E-03	
effet (0)			3,80E-05	-1,30E-05	1,69E-05		
effet (1)	-8,75E-03	2,23E-02	-2,08E-04	4,83E-05	-7,11E-05	-5,75E-03	
S*	9,18E-04	5,98E-03	2,96E-07	1,50E-08	3,31E-08	3,97E-04	9,33E-09
<b>%</b>	<b>12,6</b>	<b>82,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>5,4</b>	<b>0,0</b>
ddl	1	1	2	2	2	1	2
V	9,18E-04	5,98E-03	1,48E-07	7,51E-09	1,66E-08	3,97E-04	4,67E-09
Fsexp (0.9)	1,97E+05	1,28E+06	3,17E+01	1,61E+00	3,55E+00	8,51E+04	
Fsthéo	8,5	8,5	9,0	9,0	9,0	8,5	
test	OK	OK	OK	NON	NON	OK	

E	T	P	CoV	TV	PV	TP	RES
effet (-1)	-8,92E-06	1,96E-05	-6,49E-05	7,49E-06	-1,63E-05	1,99E-05	
effet (0)			-7,27E-06	1,22E-06	-2,25E-06		
effet (1)	8,92E-06	-1,96E-05	7,22E-05	-8,71E-06	1,85E-05	-1,99E-05	
S*	9,56E-10	4,63E-09	3,79E-08	5,34E-10	2,45E-09	4,76E-09	2,55E-09
<b>%</b>	<b>1,8</b>	<b>8,6</b>	<b>70,5</b>	<b>1,0</b>	<b>4,6</b>	<b>8,9</b>	<b>4,7</b>
ddl	1	1	2	2	2	1	2
V	9,56E-10	4,63E-09	1,90E-08	2,67E-10	1,23E-09	4,76E-09	
Fsexp (0.9)	0,37	1,81	7,42	0,10	0,48	1,86	
Fsthéo	8,5	8,5	9,0	9,0	9,0	8,5	
test	NON	NON	NON	NON	NON	NON	

CoV_u	T	P	CoV	TV	PV	TP	RES
effet (-1)	-1,83E-05	4,29E-05	-1,24E-04	1,53E-05	-3,55E-05	3,44E-05	
effet (0)			-1,39E-05	2,40E-06	-4,80E-06		
effet (1)	1,83E-05	-4,29E-05	1,38E-04	-1,77E-05	4,03E-05	-3,44E-05	
S*	4,02E-09	2,21E-08	1,38E-07	2,22E-09	1,16E-08	1,42E-08	7,62E-09
<b>%</b>	<b>2,0</b>	<b>11,1</b>	<b>69,0</b>	<b>1,1</b>	<b>5,8</b>	<b>7,1</b>	<b>3,8</b>
ddl	1	1	2	2	2	1	2
V	4,02E-09	2,21E-08	6,88E-08	1,11E-09	5,82E-09	1,42E-08	
Fsexp (0.9)	5,27E-01	2,90E+00	9,02E+00	1,46E-01	7,63E-01	1,86E+00	
Fsthéo	8,5	8,5	9,0	9,0	9,0	8,5	
test	NON	NON	OK	NON	NON	NON	

RSBmax	T	P	CoV	TV	PV	TP	RES
effet (-1)	1,47E-01	-3,67E-01	2,95E-03	-6,90E-04	1,08E-03	1,00E-01	
effet (0)			6,98E-04	-2,54E-04	3,41E-04		
effet (1)	-1,47E-01	3,67E-01	-3,65E-03	9,44E-04	-1,42E-03	-1,00E-01	
S*	2,60E-01	1,61E+00	9,02E-05	5,73E-06	1,32E-05	1,21E-01	3,73E-06
<b>%</b>	<b>13,0</b>	<b>80,9</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>6,0</b>	<b>0,0</b>
ddl	1	1	2	2	2	1	2
V	2,60E-01	1,61E+00	4,51E-05	2,86E-06	6,59E-06	1,21E-01	
Fsexp (0.9)	6,96E+04	4,32E+05	1,21E+01	7,67E-01	1,77E+00	3,23E+04	
Fsthéo	8,5	8,5	9	9	9	8,5	
test	OK	OK	OK	NON	NON	OK	

## 2.4 ANOVA du plan numérique pour un courant de 170A

Exp	T (°C)	P (bar)	CoV	M	E	CoVu	RSBmax
37	75	1,3	1	4,71E-01	4,28E-04	9,08E-04	-6,54
38	80	1,3	1	4,08E-01	1,45E-03	3,57E-03	-7,79
39	75	1,5	1	5,19E-01	2,25E-04	4,34E-04	-5,70
40	80	1,5	1	5,10E-01	2,72E-04	5,33E-04	-5,85
41	75	1,3	5	4,71E-01	2,28E-03	4,83E-03	-6,54
42	80	1,3	5	4,06E-01	8,30E-03	2,04E-02	-7,82
43	75	1,5	5	5,19E-01	1,19E-03	2,29E-03	-5,70
44	80	1,5	5	5,10E-01	1,44E-03	2,82E-03	-5,85
45	75	1,3	10	4,70E-01	5,17E-03	1,10E-02	-6,55
46	80	1,3	10	4,03E-01	2,07E-02	5,14E-02	-7,98
47	75	1,5	10	5,18E-01	2,61E-03	5,04E-03	-5,71
48	80	1,5	10	5,09E-01	3,19E-03	6,26E-03	-5,86
moyenne				4,76E-01	3,94E-03	9,13E-03	-6,49
ST				2,38E-02	3,66E-04	2,30E-03	8,79

M	T	P	CoV	TV	PV	TP	RES
effet (-1)	1,85E-02	-3,80E-02	6,70E-04	-4,15E-04	4,91E-04	1,41E-02	
effet (0)			2,86E-04	-1,69E-04	2,05E-04		
effet (1)	-1,85E-02	3,80E-02	-9,56E-04	5,84E-04	-6,96E-04	-1,41E-02	
S*	4,11E-03	1,73E-02	5,78E-06	2,17E-06	3,07E-06	2,38E-03	1,94E-06
<b>%</b>	<b>17,3</b>	<b>72,7</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>10,0</b>	<b>0,0</b>
ddl	1	1	2	2	2	1	2
V	4,11E-03	1,73E-02	2,89E-06	1,08E-06	1,53E-06	2,38E-03	9,71E-07
Fsexp (0.9)	4,23E+03	1,78E+04	2,98E+00	1,12E+00	1,58E+00	2,45E+03	
Fsthéo	8,5	8,5	9,0	9,0	9,0	8,5	
test	OK	OK	NON	NON	NON	OK	

E	T	P	CoV	TV	PV	TP	RES
effet (-1)	-1,96E-03	2,45E-03	-3,34E-03	1,69E-03	-2,10E-03	-1,81E-03	
effet (0)			-6,37E-04	3,87E-04	-4,64E-04		
effet (1)	1,96E-03	-2,45E-03	3,98E-03	-2,07E-03	2,57E-03	1,81E-03	
S*	4,59E-05	7,21E-05	1,10E-04	2,92E-05	4,50E-05	3,93E-05	2,53E-05
<b>%</b>	<b>12,5</b>	<b>19,7</b>	<b>29,9</b>	<b>8,0</b>	<b>12,3</b>	<b>10,7</b>	<b>6,9</b>
ddl	1	1	2	2	2	1	2
V	4,59E-05	7,21E-05	5,49E-05	1,46E-05	2,25E-05	3,93E-05	
Fsexp (0.9)	1,82	2,85	2,17	0,58	0,89	1,56	
Fsthéo	8,5	8,5	9,0	9,0	9,0	8,5	
test	NON	NON	NON	NON	NON	NON	

CoV_u	T	P	CoV	TV	PV	TP	RES
effet (-1)	-5,04E-03	6,23E-03	-7,76E-03	4,35E-03	-5,35E-03	-4,73E-03	
effet (0)			-1,53E-03	1,01E-03	-1,19E-03		
effet (1)	5,04E-03	-6,23E-03	9,30E-03	-5,37E-03	6,55E-03	4,73E-03	
S*	3,05E-04	4,66E-04	5,96E-04	1,95E-04	2,92E-04	2,69E-04	1,73E-04
<b>%</b>	<b>13,3</b>	<b>20,3</b>	<b>26,0</b>	<b>8,5</b>	<b>12,7</b>	<b>11,7</b>	<b>7,6</b>
ddl	1	1	2	2	2	1	2
V	3,05E-04	4,66E-04	2,98E-04	9,76E-05	1,46E-04	2,69E-04	
Fsexp (0.9)	1,76E+00	2,68E+00	1,72E+00	5,63E-01	8,41E-01	1,55E+00	
Fsthéo	8,5	8,5	9,0	9,0	9,0	8,5	
test	NON	NON	NON	NON	NON	NON	

RSBmax	T	P	CoV	TV	PV	TP	RES
effet (-1)	3,68E-01	-7,13E-01	2,14E-02	-1,65E-02	1,82E-02	2,93E-01	
effet (0)			1,21E-02	-9,80E-03	1,07E-02		
effet (1)	-3,68E-01	7,13E-01	-3,35E-02	2,63E-02	-2,89E-02	-2,93E-01	
S*	1,63E+00	6,11E+00	6,93E-03	4,24E-03	5,12E-03	1,03E+00	4,03E-03
<b>%</b>	<b>18,5</b>	<b>69,5</b>	<b>0,1</b>	<b>0,0</b>	<b>0,1</b>	<b>11,8</b>	<b>0,0</b>
ddl	1	1	2	2	2	1	2
V	1,63E+00	6,11E+00	3,46E-03	2,12E-03	2,56E-03	1,03E+00	
Fsexp (0.9)	4,04E+02	1,51E+03	8,58E-01	5,25E-01	6,35E-01	2,56E+02	
Fsthéo	8,5	8,5	9	9	9	8,5	
test	OK	OK	NON	NON	NON	OK	

### 3 Plan d'expériences numériques FSC, FSA, P, T et CoV réalisé sur la version du modèle de PAC datant du 01/04/2015

#### 3.1 Facteurs et modalités du plan

Facteurs	Unités	Symboles	Modalités		
Température	[°C]	T	75	80	
Pression	[bar abs.]	P	1.3	1.5	
Coefficient de stœchiométrie anodique	[-]	FSA	1.3	1.5	
Coefficient de stœchiométrie cathodique	[-]	FSC	1.5	2	
Coefficient de variation de la porosité	[-]	CoV	1	5	10
Courant	[A]	I	30	70	110

#### 3.2 ANOVA pour la tension U pour un courant de 30A

EXP	FSA	FSC	P	T	I	CoV	M	E	CoVu	RSBmax
1	1	1	1	1	1	1	7,38E-01	2,09E-05	2,84E-05	-2,64E+00
2	2	1	1	1	1	1	7,38E-01	2,08E-05	2,81E-05	-2,64E+00
3	1	2	1	1	1	1	7,60E-01	1,15E-05	1,52E-05	-2,38E+00
4	2	2	1	1	1	1	7,60E-01	1,14E-05	1,50E-05	-2,38E+00
5	1	1	2	1	1	1	7,50E-01	2,27E-05	3,02E-05	-2,50E+00
6	2	1	2	1	1	1	7,51E-01	2,24E-05	2,98E-05	-2,48E+00
7	1	2	2	1	1	1	7,74E-01	1,08E-05	1,39E-05	-2,22E+00
8	2	2	2	1	1	1	7,75E-01	1,06E-05	1,37E-05	-2,22E+00
9	1	1	1	2	1	1	7,35E-01	2,01E-05	2,74E-05	-2,67E+00
10	2	1	1	2	1	1	7,35E-01	1,82E-05	2,47E-05	-2,67E+00
11	1	2	1	2	1	1	7,52E-01	5,82E-06	7,74E-06	-2,47E+00
12	2	2	1	2	1	1	7,52E-01	5,69E-06	7,57E-06	-2,47E+00
13	1	1	2	2	1	1	7,51E-01	2,13E-05	2,83E-05	-2,49E+00
14	2	1	2	2	1	1	7,51E-01	2,10E-05	2,79E-05	-2,48E+00
15	1	2	2	2	1	1	7,73E-01	6,20E-06	8,03E-06	-2,24E+00
16	2	2	2	2	1	1	7,73E-01	6,57E-06	8,50E-06	-2,24E+00
17	1	1	1	1	1	2	7,38E-01	1,05E-04	1,43E-04	-2,64E+00
18	2	1	1	1	1	2	7,38E-01	1,05E-04	1,42E-04	-2,64E+00
19	1	2	1	1	1	2	7,60E-01	5,81E-05	7,64E-05	-2,38E+00
20	2	2	1	1	1	2	7,60E-01	5,76E-05	7,58E-05	-2,38E+00
21	1	1	2	1	1	2	7,50E-01	1,14E-04	1,52E-04	-2,49E+00
22	2	1	2	1	1	2	7,51E-01	1,13E-04	1,50E-04	-2,48E+00
23	1	2	2	1	1	2	7,74E-01	5,43E-05	7,02E-05	-2,22E+00

24	2	2	2	1	1	2	7,75E-01	5,33E-05	6,88E-05	-2,22E+00
25	1	1	1	2	1	2	7,35E-01	1,08E-04	1,47E-04	-2,67E+00
26	2	1	1	2	1	2	7,35E-01	9,18E-05	1,25E-04	-2,67E+00
27	1	2	1	2	1	2	7,52E-01	2,94E-05	3,90E-05	-2,47E+00
28	2	2	1	2	1	2	7,52E-01	2,87E-05	3,82E-05	-2,47E+00
29	1	1	2	2	1	2	7,51E-01	1,07E-04	1,43E-04	-2,49E+00
30	2	1	2	2	1	2	7,51E-01	1,06E-04	1,41E-04	-2,48E+00
31	1	2	2	2	1	2	7,73E-01	3,13E-05	4,05E-05	-2,24E+00
32	2	2	2	2	1	2	7,73E-01	3,31E-05	4,28E-05	-2,24E+00
33	1	1	1	1	1	3	7,38E-01	2,23E-04	3,02E-04	-2,64E+00
34	2	1	1	1	1	3	7,38E-01	2,21E-04	2,99E-04	-2,64E+00
35	1	2	1	1	1	3	7,60E-01	1,23E-04	1,61E-04	-2,38E+00
36	2	2	1	1	1	3	7,60E-01	1,22E-04	1,60E-04	-2,38E+00
37	1	1	2	1	1	3	7,50E-01	2,41E-04	3,21E-04	-2,50E+00
38	2	1	2	1	1	3	7,51E-01	2,38E-04	3,16E-04	-2,49E+00
39	1	2	2	1	1	3	7,74E-01	1,15E-04	1,48E-04	-2,22E+00
40	2	2	2	1	1	3	7,75E-01	1,12E-04	1,45E-04	-2,22E+00
41	1	1	1	2	1	3	7,35E-01	2,38E-04	3,24E-04	-2,67E+00
42	2	1	1	2	1	3	7,35E-01	1,96E-04	2,66E-04	-2,67E+00
43	1	2	1	2	1	3	7,52E-01	6,23E-05	8,28E-05	-2,47E+00
44	2	2	1	2	1	3	7,52E-01	6,09E-05	8,10E-05	-2,47E+00
45	1	1	2	2	1	3	7,51E-01	2,26E-04	3,02E-04	-2,49E+00
46	2	1	2	2	1	3	7,51E-01	2,23E-04	2,97E-04	-2,48E+00
47	1	2	2	2	1	3	7,73E-01	6,57E-05	8,50E-05	-2,24E+00
48	2	2	2	2	1	3	7,73E-01	6,96E-05	9,00E-05	-2,24E+00
<b>Moyenne</b>							<b>7,54E-01</b>	<b>8,26E-05</b>	<b>1,10E-04</b>	<b>-2,45E+00</b>
<b>ST</b>							<b>8,62E-03</b>	<b>2,65E-07</b>	<b>4,78E-07</b>	<b>1,14E+00</b>

M	T	P	FSA	FSC	CoV	T * CoV	P * CoV	T * P	FSA * P	RES
effet (-1)	1,52E-03	-7,91E-03	-1,72E-04	-1,06E-02	8,22E-06	4,21E-07	2,07E-07	1,13E-03	3,89E-05	
effet (0)					4,24E-06	2,67E-07	6,80E-08			
effet (1)	-1,52E-03	7,91E-03	1,72E-04	1,06E-02	-1,25E-05	-6,88E-07	-2,75E-07	-1,13E-03	-3,89E-05	
S*	1,11E-04	3,00E-03	1,42E-06	5,36E-03	3,85E-09	1,16E-11	1,98E-12	6,09E-05	7,26E-08	8,24E-05
%	<b>1,29</b>	<b>34,8</b>	<b>0,0</b>	<b>62,2</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,7</b>	<b>0,0</b>	<b>1,0</b>
ddl	1	1	1	1	2	2	2	1	2	2
V	1,11E-04	3,00E-03	1,42E-06	5,36E-03	1,92E-09	5,78E-12	9,88E-13	6,09E-05	3,63E-08	4,12E-05
Fsexp	2,69E+00	7,28E+01	3,43E-02	1,30E+02	4,67E-05	1,40E-07	2,40E-08	1,48E+00	2,09E+01	
Fsthéo	8,52	8,52	8,52	8,52	9	9	9	8,526	9	
test	NON	OK	NON	OK	NON	NON	NON	NON	OK	

E	T	P	FSA	FSC	CoV	T * CoV	P * CoV	T * P	FSC *CoV	RES
effet (-1)	8,39E-06	-1,70E-06	1,55E-06	3,50E-05	-6,79E-05	-6,76E-06	1,27E-06	5,00E-07	-2,88E-05	
effet (0)					-7,94E-06	-5,66E-07	-7,93E-08		-3,49E-06	
effet (1)	-8,39E-06	1,70E-06	-1,55E-06	-3,50E-05	7,58E-05	7,32E-06	-1,19E-06	-5,00E-07	3,23E-05	
S*	3,38E-09	1,39E-10	1,16E-10	5,87E-08	1,67E-07	1,59E-09	4,85E-11	1,20E-11	3,02E-08	3,47E-09
%	<b>1,28</b>	<b>0,1</b>	<b>0,0</b>	<b>22,2</b>	<b>63,0</b>	<b>0,6</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>11,4</b>	<b>1,3</b>
ddl	1	1	1	1	2	2	2	1	2	2
V	3,38E-09	1,39E-10	1,16E-10	5,87E-08	8,34E-08	7,97E-10	2,42E-11	1,20E-11	1,51E-08	1,74E-09
Fsexp	1,95E+00	8,02E-02	6,67E-02	3,38E+01	4,80E+01	4,59E-01	1,40E-02	6,91E-03	8,68E+00	
Fsthéo	8,52	8,52	8,52	8,52	9	9	9	8,52	9	
test	NON	NON	NON	OK	OK	NON	NON	NON	NON	

COVu	T	P	FSA	FSC	CoV	T * CoV	P * CoV	T * P	FSC *CoV	RES
effet (-1)	1,09E-05	-1,21E-06	2,14E-06	4,79E-05	-9,05E-05	-8,75E-06	8,17E-07	6,19E-07	-3,95E-05	
effet (0)					-1,06E-05	-7,19E-07	-2,10E-07		-4,78E-06	
effet (1)	-1,09E-05	1,21E-06	-2,14E-06	-4,79E-05	1,01E-04	9,47E-06	-6,06E-07	-6,19E-07	4,42E-05	
S*	5,68E-09	7,00E-11	2,20E-10	1,10E-07	2,97E-07	2,67E-09	1,73E-11	1,84E-11	5,66E-08	5,99E-09
%	<b>1,19</b>	<b>0,01</b>	<b>0,05</b>	<b>23,04</b>	<b>62,01</b>	<b>0,56</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>11,83</b>	<b>1,3</b>
ddl	1	1	1	1	2	2	2	1	2	2
V	5,68E-09	7,00E-11	2,20E-10	1,10E-07	1,48E-07	1,33E-09	8,63E-12	1,84E-11	2,83E-08	3,00E-09
Fsexp	1,89E+00	2,34E-02	7,33E-02	3,68E+01	4,95E+01	4,45E-01	2,88E-03	6,13E-03	9,44E+00	
Fsthéo	8,52	8,52	8,52	8,52	9	9	9	8,52	9	
test	NON	NON	NON	OK	OK	NON	NON	NON	OK	

RSBmax	T	P	FSA	FSC	CoV	T * CoV	P * CoV	T * P	FSC *CoV	RES
effet (-1)	1,75E-02	-9,10E-02	-1,98E-03	-1,21E-01	-2,34E-04	-2,62E-05	5,37E-06	1,31E-02	-1,00E-04	
effet (0)					1,01E-03	1,10E-04	-2,08E-05		4,33E-04	
effet (1)	-1,75E-02	9,10E-02	1,98E-03	1,21E-01	-7,74E-04	-8,38E-05	1,55E-05	-1,31E-02	-3,33E-04	
S*	1,47E-02	3,97E-01	1,88E-04	7,09E-01	2,67E-05	3,17E-07	1,12E-08	8,22E-03	4,94E-06	9,74E-03
%	<b>1,29</b>	<b>34,89</b>	<b>0,02</b>	<b>62,22</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,72</b>	<b>0,00</b>	<b>0,9</b>
ddl	1	1	1	1	2	2	2	1	2	2
V	1,47E-02	3,97E-01	1,88E-04	7,09E-01	1,34E-05	1,59E-07	5,62E-09	8,22E-03	2,47E-06	4,87E-03
Fsexp	3,02E+00	8,15E+01	3,87E-02	1,45E+02	2,74E-03	3,26E-05	1,15E-06	1,69E+00	5,07E-04	
Fsthéo	8,52	8,52	8,52	8,52	9	9	9	8,52	9	
test	NON	OK	NON	OK	NON	NON	NON	NON	NON	

### 3.3 ANOVA pour la tension pour un courant de 70A

EXP	FSA	FSC	P	T	I	CoV	M	E	CoVu	RSBmax
49	1	1	1	1	2	1	6,44E-01	9,45E-05	1,47E-04	-3,83E+00
50	2	1	1	1	2	1	6,44E-01	9,42E-05	1,46E-04	-3,82E+00
51	1	2	1	1	2	1	6,77E-01	3,09E-05	4,57E-05	-3,39E+00
52	2	2	1	1	2	1	6,77E-01	3,08E-05	4,54E-05	-3,38E+00
53	1	1	2	1	2	1	6,61E-01	8,12E-05	1,23E-04	-3,60E+00
54	2	1	2	1	2	1	6,62E-01	8,06E-05	1,22E-04	-3,59E+00
55	1	2	2	1	2	1	6,96E-01	2,77E-05	3,98E-05	-3,15E+00
56	2	2	2	1	2	1	6,96E-01	2,52E-05	3,61E-05	-3,15E+00
57	1	1	1	2	2	1	6,38E-01	9,31E-05	1,46E-04	-3,91E+00
58	2	1	1	2	2	1	6,38E-01	9,28E-05	1,45E-04	-3,91E+00
59	1	2	1	2	2	1	6,66E-01	4,01E-06	6,02E-06	-3,53E+00
60	2	2	1	2	2	1	6,66E-01	3,80E-06	5,70E-06	-3,53E+00
61	1	1	2	2	2	1	6,62E-01	7,46E-05	1,13E-04	-3,59E+00
62	2	1	2	2	2	1	6,62E-01	7,39E-05	1,12E-04	-3,58E+00
63	1	2	2	2	2	1	6,91E-01	3,13E-05	4,53E-05	-3,21E+00
64	2	2	2	2	2	1	6,91E-01	3,10E-05	4,48E-05	-3,20E+00
65	1	1	1	1	2	2	6,44E-01	4,77E-04	7,42E-04	-3,82E+00
66	2	1	1	1	2	2	6,44E-01	4,76E-04	7,39E-04	-3,81E+00
67	1	2	1	1	2	2	6,77E-01	1,56E-04	2,30E-04	-3,38E+00
68	2	2	1	1	2	2	6,77E-01	1,55E-04	2,29E-04	-3,38E+00
69	1	1	2	1	2	2	6,61E-01	4,10E-04	6,20E-04	-3,59E+00
70	2	1	2	1	2	2	6,62E-01	4,07E-04	6,15E-04	-3,58E+00
71	1	2	2	1	2	2	6,96E-01	1,69E-04	2,43E-04	-3,14E+00
72	2	2	2	1	2	2	6,96E-01	1,27E-04	1,82E-04	-3,14E+00
73	1	1	1	2	2	2	6,38E-01	4,70E-04	7,38E-04	-3,90E+00
74	2	1	1	2	2	2	6,38E-01	4,69E-04	7,35E-04	-3,90E+00
75	1	2	1	2	2	2	6,66E-01	2,07E-05	3,11E-05	-3,53E+00
76	2	2	1	2	2	2	6,66E-01	1,96E-05	2,95E-05	-3,53E+00
77	1	1	2	2	2	2	6,62E-01	3,77E-04	5,69E-04	-3,58E+00
78	2	1	2	2	2	2	6,62E-01	3,73E-04	5,64E-04	-3,57E+00
79	1	2	2	2	2	2	6,91E-01	1,58E-04	2,29E-04	-3,20E+00
80	2	2	2	2	2	2	6,91E-01	1,56E-04	2,26E-04	-3,20E+00
81	1	1	1	1	2	3	6,43E-01	1,02E-03	1,58E-03	-3,83E+00
82	2	1	1	1	2	3	6,44E-01	1,01E-03	1,57E-03	-3,83E+00
83	1	2	1	1	2	3	6,77E-01	3,31E-04	4,89E-04	-3,39E+00
84	2	2	1	1	2	3	6,77E-01	3,29E-04	4,86E-04	-3,39E+00
85	1	1	2	1	2	3	6,61E-01	8,70E-04	1,32E-03	-3,60E+00



86	2	1	2	1	2	3	6,62E-01	8,64E-04	1,31E-03	-3,59E+00
87	1	2	2	1	2	3	6,96E-01	3,80E-04	5,46E-04	-3,15E+00
88	2	2	2	1	2	3	6,96E-01	2,84E-04	4,08E-04	-3,15E+00
89	1	1	1	2	2	3	6,37E-01	1,00E-03	1,57E-03	-3,92E+00
90	2	1	1	2	2	3	6,38E-01	1,00E-03	1,57E-03	-3,91E+00
91	1	2	1	2	2	3	6,66E-01	4,76E-05	7,16E-05	-3,53E+00
92	2	2	1	2	2	3	6,66E-01	4,56E-05	6,85E-05	-3,53E+00
93	1	1	2	2	2	3	6,62E-01	8,02E-04	1,21E-03	-3,59E+00
94	2	1	2	2	2	3	6,62E-01	7,95E-04	1,20E-03	-3,58E+00
95	1	2	2	2	2	3	6,91E-01	3,35E-04	4,85E-04	-3,21E+00
96	2	2	2	2	2	3	6,91E-01	3,32E-04	4,80E-04	-3,21E+00
<b>Moyenne</b>							6,67E-01	3,07E-04	4,67E-04	-3,52E+00
<b>ST</b>							1,81E-02	4,70E-06	1,12E-05	3,06E+00

M	T	P	FSA	FSC	CoV	T * CoV	P * CoV	T * P	FSA * P	RES
effet (-1)	2,69E-03	-1,08E-02	-1,38E-04	-1,58E-02	3,24E-05	3,49E-06	-7,62E-07	1,64E-03	1,58E-05	
effet (0)					1,63E-05	1,30E-06	1,20E-07		8,70E-06	
effet (1)	-2,69E-03	1,08E-02	1,38E-04	1,58E-02	-4,86E-05	-4,79E-06	6,42E-07	-1,64E-03	-2,45E-05	
S*	3,47E-04	5,58E-03	9,10E-07	1,19E-02	5,89E-08	5,88E-10	1,61E-11	1,30E-04	1,47E-08	9,07E-05
%	<b>1,92</b>	<b>30,9</b>	<b>0,0</b>	<b>66,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,7</b>	<b>0,0</b>	<b>0,5</b>
ddl	1	1	1	1	2	2	2	1	2	2
V	3,47E-04	5,58E-03	9,10E-07	1,19E-02	2,94E-08	2,94E-10	8,05E-12	1,30E-04	7,37E-09	4,54E-05
Fsexp	7,65E+00	1,23E+02	2,01E-02	2,63E+02	6,49E-04	6,48E-06	1,78E-07	2,86E+00	1,45E-01	
Fsthéo	8,53	8,53	8,53	8,53	9,00	9,00	9,00	8,53	9,00	
test	NON	OK	NON	OK	NON	NON	NON	NON	NON	

E	T	P	FSA	FSC	CoV	T * CoV	P * CoV	T * P	FSC * CoV	RES
effet (-1)	2,33E-05	4,36E-06	3,84E-06	1,72E-04	-2,53E-04	-1,95E-05	-3,19E-06	1,56E-05	-1,41E-04	
effet (0)					-3,07E-05	-2,51E-06	-1,69E-07		-1,64E-05	
effet (1)	-2,33E-05	-4,36E-06	-3,84E-06	-1,72E-04	2,83E-04	2,21E-05	3,36E-06	-1,56E-05	1,57E-04	
S*	2,61E-08	9,11E-10	7,07E-10	1,43E-06	2,32E-06	1,40E-08	3,43E-10	1,16E-08	7,20E-07	1,02E-07
%	<b>0,56</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>30,3</b>	<b>49,4</b>	<b>0,3</b>	<b>0,0</b>	<b>0,2</b>	<b>15,3</b>	<b>2,2</b>
ddl	1	1	1	1	2	2	2	1	2	2
V	2,61E-08	9,11E-10	7,07E-10	1,43E-06	1,16E-06	7,00E-09	1,72E-10	1,16E-08	3,60E-07	5,09E-08
Fsexp	5,13E-01	1,79E-02	1,39E-02	2,80E+01	2,28E+01	1,37E-01	3,37E-03	2,29E-01	7,06E+00	
Fsthéo	8,53	8,53	8,53	8,53	9,00	9,00	9,00	8,53	9,00	
test	NON	NON	NON	OK	OK	NON	NON	NON	NON	

COVu	T	P	FSA	FSC	CoV	T * CoV	P * CoV	T * P	FSC * CoV	RES
effet (-1)	3,35E-05	1,53E-05	5,71E-06	2,71E-04	-3,84E-04	-2,81E-05	-1,20E-05	2,20E-05	-2,22E-04	
effet (0)					-4,67E-05	-3,58E-06	-1,16E-06		-2,58E-05	
effet (1)	-3,35E-05	-1,53E-05	-5,71E-06	-2,71E-04	4,31E-04	3,17E-05	1,32E-05	-2,20E-05	2,48E-04	
S*	5,39E-08	1,12E-08	1,57E-09	3,52E-06	5,37E-06	2,89E-08	5,09E-09	2,32E-08	1,78E-06	2,46E-07
%	<b>0,48</b>	<b>0,10</b>	<b>0,01</b>	<b>31,30</b>	<b>47,72</b>	<b>0,26</b>	<b>0,05</b>	<b>0,21</b>	<b>15,81</b>	<b>2,2</b>
ddl	1	1	1	1	2	2	2	1	2	2
V	5,39E-08	1,12E-08	1,57E-09	3,52E-06	2,68E-06	1,44E-08	2,55E-09	2,32E-08	8,89E-07	1,23E-07
Fsexp	4,39E-01	9,13E-02	1,27E-02	2,86E+01	2,18E+01	1,17E-01	2,07E-02	1,89E-01	7,23E+00	
Fsthéo	8,53	8,53	8,53	8,53	9,00	9,00	9,00	8,53	9,00	
test	NON	NON	NON	OK	OK	NON	NON	NON	NON	

RSBmax	T	P	FSA	FSC	CoV	T * CoV	P * CoV	T * P	FSC * CoV	RES
effet (-1)	1,75E-02	-9,10E-02	-1,98E-03	-1,21E-01	-2,34E-04	-2,62E-05	5,37E-06	1,31E-02	-1,00E-04	
effet (0)					1,01E-03	1,10E-04	-2,08E-05		4,33E-04	
effet (1)	-1,75E-02	9,10E-02	1,98E-03	1,21E-01	-7,74E-04	-8,38E-05	1,55E-05	-1,31E-02	-3,33E-04	
S*	1,47E-02	3,97E-01	1,88E-04	7,09E-01	2,67E-05	3,17E-07	1,12E-08	8,22E-03	4,94E-06	9,74E-03
%	<b>1,29</b>	<b>34,89</b>	<b>0,02</b>	<b>62,22</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,72</b>	<b>0,00</b>	<b>0,9</b>
ddl	1	1	1	1	2	2	2	1	2	2
V	1,47E-02	3,97E-01	1,88E-04	7,09E-01	1,34E-05	1,59E-07	5,62E-09	8,22E-03	2,47E-06	4,87E-03
Fsexp	3,02E+00	8,15E+01	3,87E-02	1,45E+02	2,74E-03	3,26E-05	1,15E-06	1,69E+00	5,07E-04	
Fsthéo	8,53	8,53	8,53	8,53	9,00	9,00	9,00	8,53	9,00	
test	OK	OK	NON	OK	NON	NON	NON	NON	NON	

### 3.4 ANOVA pour la tension pour un courant de 110A

EXP	FSA	FSC	P	T	I	CoV	M	E	CoVu	RSBmax
97	1	1	1	1	3	1	5,37E-01	4,42E-04	8,24E-04	-5,40E+00
98	2	1	1	1	3	1	5,37E-01	4,40E-04	8,20E-04	-5,40E+00
99	1	2	1	1	3	1	6,10E-01	7,23E-05	1,18E-04	-4,29E+00
100	2	2	1	1	3	1	6,11E-01	7,20E-05	1,18E-04	-4,29E+00
101	1	1	2	1	3	1	5,74E-01	2,58E-04	4,50E-04	-4,82E+00
102	2	1	2	1	3	1	5,74E-01	2,56E-04	4,46E-04	-4,82E+00
103	1	2	2	1	3	1	6,30E-01	8,71E-05	1,38E-04	-4,01E+00
104	2	2	2	1	3	1	6,30E-01	8,68E-05	1,38E-04	-4,01E+00
105	1	1	1	2	3	1	5,22E-01	5,77E-04	1,10E-03	-5,65E+00
106	2	1	1	2	3	1	5,23E-01	5,74E-04	1,10E-03	-5,64E+00
107	1	2	1	2	3	1	5,99E-01	8,27E-05	1,38E-04	-4,45E+00
108	2	2	1	2	3	1	5,99E-01	8,25E-05	1,38E-04	-4,45E+00
109	1	1	2	2	3	1	5,73E-01	2,98E-04	5,20E-04	-4,84E+00
110	2	1	2	2	3	1	5,73E-01	2,96E-04	5,16E-04	-4,83E+00
111	1	2	2	2	3	1	6,26E-01	6,62E-05	1,06E-04	-4,07E+00
112	2	2	2	2	3	1	6,26E-01	6,57E-05	1,05E-04	-4,07E+00
113	1	1	1	1	3	2	5,37E-01	2,27E-03	4,22E-03	-5,43E+00
114	2	1	1	1	3	2	5,37E-01	2,26E-03	4,20E-03	-5,42E+00
115	1	2	1	1	3	2	6,10E-01	3,67E-04	6,01E-04	-4,29E+00
116	2	2	1	1	3	2	6,11E-01	3,65E-04	5,98E-04	-4,29E+00
117	1	1	2	1	3	2	5,74E-01	1,31E-03	2,29E-03	-4,83E+00
118	2	1	2	1	3	2	5,74E-01	1,30E-03	2,27E-03	-4,83E+00
119	1	2	2	1	3	2	6,30E-01	4,41E-04	7,00E-04	-4,01E+00
120	2	2	2	1	3	2	6,30E-01	4,39E-04	6,97E-04	-4,01E+00
121	1	1	1	2	3	2	5,22E-01	2,98E-03	5,70E-03	-5,68E+00
122	2	1	1	2	3	2	5,22E-01	2,96E-03	5,67E-03	-5,67E+00
123	1	2	1	2	3	2	5,99E-01	4,20E-04	7,01E-04	-4,46E+00
124	2	2	1	2	3	2	5,99E-01	4,18E-04	6,98E-04	-4,45E+00
125	1	1	2	2	3	2	5,73E-01	1,52E-03	2,65E-03	-4,86E+00
126	2	1	2	2	3	2	5,73E-01	1,51E-03	2,63E-03	-4,85E+00
127	1	2	2	2	3	2	6,26E-01	3,36E-04	5,37E-04	-4,07E+00
128	2	2	2	2	3	2	6,26E-01	3,33E-04	5,32E-04	-4,07E+00
129	1	1	1	1	3	3	5,36E-01	4,87E-03	9,09E-03	-5,59E+00
130	2	1	1	1	3	3	5,36E-01	4,85E-03	9,04E-03	-5,58E+00
131	1	2	1	1	3	3	6,10E-01	7,61E-04	1,25E-03	-4,31E+00
132	2	2	1	1	3	3	6,10E-01	7,58E-04	1,24E-03	-4,31E+00
133	1	1	2	1	3	3	5,74E-01	2,76E-03	4,80E-03	-4,92E+00

134	2	1	2	1	3	3	5,74E-01	2,73E-03	4,76E-03	-4,91E+00
135	1	2	2	1	3	3	6,30E-01	9,08E-04	1,44E-03	-4,04E+00
136	2	2	2	1	3	3	6,30E-01	9,04E-04	1,43E-03	-4,03E+00
137	1	1	1	2	3	3	5,21E-01	6,60E-03	1,27E-02	-5,91E+00
138	2	1	1	2	3	3	5,21E-01	6,56E-03	1,26E-02	-5,90E+00
139	1	2	1	2	3	3	5,99E-01	8,71E-04	1,45E-03	-4,48E+00
140	2	2	1	2	3	3	5,99E-01	8,68E-04	1,45E-03	-4,48E+00
141	1	1	2	2	3	3	5,72E-01	3,19E-03	5,58E-03	-4,95E+00
142	2	1	2	2	3	3	5,73E-01	3,17E-03	5,53E-03	-4,94E+00
143	1	2	2	2	3	3	6,26E-01	6,95E-04	1,11E-03	-4,09E+00
144	2	2	2	2	3	3	6,26E-01	6,89E-04	1,10E-03	-4,09E+00
<b>Moyenne</b>							5,84E-01	1,34E-03	2,42E-03	-4,72E+00
<b>ST</b>							6,68E-02	1,27E-04	4,57E-04	1,69E+01

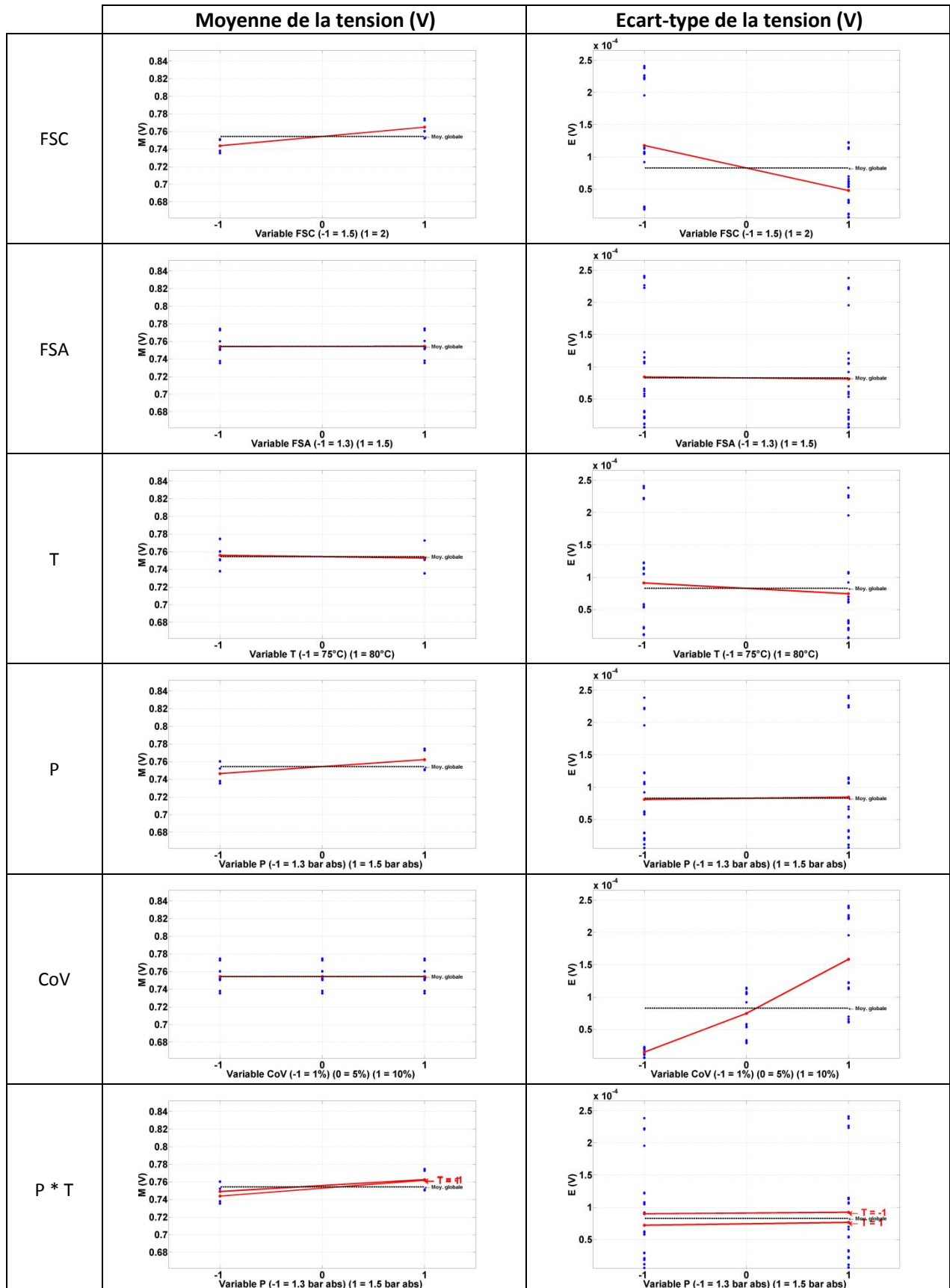
M	T	P	FSA	FSC	CoV	T * CoV	P * CoV	T * P	FSA * P	RES
effet (-1)	4,02E-03	-1,69E-02	-1,68E-04	-3,25E-02	1,70E-04	-2,25E-05	5,59E-05	2,57E-03	1,58E-05	
effet (0)					8,31E-05	-1,11E-05	2,75E-05			
effet (1)	-4,02E-03	1,69E-02	1,68E-04	3,25E-02	-2,53E-04	3,36E-05	-8,34E-05	-2,57E-03	-1,58E-05	
S*	7,75E-04	1,37E-02	1,36E-06	5,07E-02	1,60E-06	2,81E-08	1,73E-07	3,17E-04	1,20E-08	1,34E-03
%	<b>1,16</b>	<b>20,4</b>	<b>0,0</b>	<b>75,9</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,3</b>	<b>0,5</b>	<b>0,0</b>	<b>2,0</b>
ddl	1	1	1	1	2	2	2	1	2	2
V	7,75E-04	1,37E-02	1,36E-06	5,07E-02	7,99E-07	1,41E-08	8,66E-08	3,17E-04	6,01E-09	6,70E-04
Fsexp	1,16E+00	2,04E+01	2,02E-03	7,57E+01	1,19E-03	2,10E-05	1,29E-04	4,72E-01	2,28E-03	
Fsthéo	8,53	8,53	8,53	8,53	9,00	9,00	9,00	8,53	9,00	
test	NON	OK	NON	OK	NON	NON	NON	NON	NON	

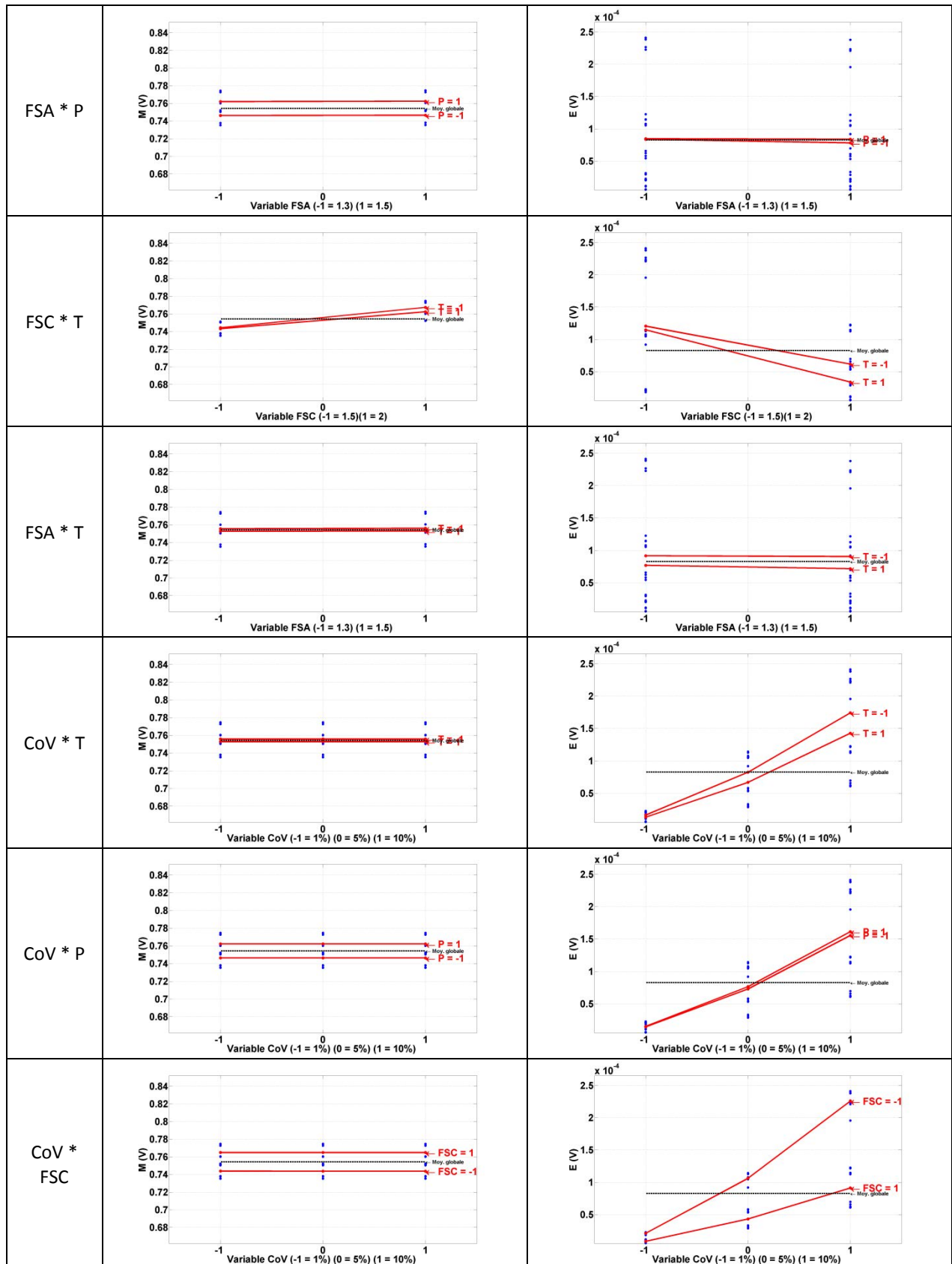
E	T	P	FSA	FSC	CoV	T * CoV	P * CoV	T * P	FSC * CoV	RES
effet (-1)	-1,28E-04	3,51E-04	3,96E-06	9,12E-04	-1,10E-03	1,08E-04	-2,93E-04	-9,98E-05	-7,54E-04	
effet (0)					-1,35E-04	2,09E-05	-4,87E-05		-1,01E-04	
effet (1)	1,28E-04	-3,51E-04	-3,96E-06	-9,12E-04	1,24E-03	-1,29E-04	3,42E-04	9,98E-05	8,55E-04	
S*	7,88E-07	5,92E-06	7,52E-10	3,99E-05	4,42E-05	4,58E-07	3,28E-06	4,78E-07	2,10E-05	5,27E-06
%	<b>0,62</b>	<b>4,7</b>	<b>0,0</b>	<b>31,4</b>	<b>34,8</b>	<b>0,4</b>	<b>2,6</b>	<b>0,4</b>	<b>16,5</b>	<b>4,1</b>
ddl	1	1	1	1	2	2	2	1	2	2
V	7,88E-07	5,92E-06	7,52E-10	3,99E-05	2,21E-05	2,29E-07	1,64E-06	4,78E-07	1,05E-05	2,64E-06
Fsexp	2,99E-01	2,25E+00	2,85E-04	1,52E+01	8,39E+00	8,68E-02	6,23E-01	1,82E-01	3,98E+00	
Fsthéo	8,53	8,53	8,53	8,53	9,00	9,00	9,00	8,53	9,00	
test	NON	NON	NON	OK	NON	NON	NON	NON	NON	

COVu	T	P	FSA	FSC	CoV	T * CoV	P * CoV	T * P	FSC * CoV	RES
effet (-1)	-2,63E-04	7,30E-04	8,08E-06	1,73E-03	-1,99E-03	2,21E-04	-6,09E-04	-2,07E-04	-1,43E-03	
effet (0)					-2,48E-04	4,22E-05	-9,91E-05		-1,92E-04	
effet (1)	2,63E-04	-7,30E-04	-8,08E-06	-1,73E-03	2,24E-03	-2,64E-04	7,08E-04	2,07E-04	1,62E-03	
S*	3,33E-06	2,56E-05	3,13E-09	1,43E-04	1,45E-04	1,92E-06	1,41E-05	2,06E-06	7,53E-05	2,19E-05
%	<b>0,73</b>	<b>5,60</b>	<b>0,00</b>	<b>31,38</b>	<b>31,74</b>	<b>0,42</b>	<b>3,09</b>	<b>0,45</b>	<b>16,49</b>	<b>4,8</b>
ddl	1	1	1	1	2	2	2	1	2	2
V	3,33E-06	2,56E-05	3,13E-09	1,43E-04	7,25E-05	9,62E-07	7,05E-06	2,06E-06	3,76E-05	1,10E-05
Fsexp	3,04E-01	2,33E+00	2,86E-04	1,31E+01	6,61E+00	8,77E-02	6,42E-01	1,88E-01	3,43E+00	
Fsthéo	8,53	8,53	8,53	8,53	9,00	9,00	9,00	8,53	9,00	
test	NON	NON	NON	OK	NON	NON	NON	NON	NON	

RSBmax	T	P	FSA	FSC	CoV	T * CoV	P * CoV	T * P	FSC * CoV	RES
effet (-1)	6,51E-02	-2,67E-01	-2,68E-03	-5,11E-01	3,48E-02	-4,08E-03	1,10E-02	4,38E-02	2,52E-02	
effet (0)					2,38E-02	-2,96E-03	7,83E-03		1,74E-02	
effet (1)	-6,51E-02	2,67E-01	2,68E-03	5,11E-01	-5,86E-02	7,04E-03	-1,89E-02	-4,38E-02	-4,27E-02	
S*	2,03E-01	3,41E+00	3,44E-04	1,25E+01	8,33E-02	1,20E-03	8,63E-03	9,22E-02	4,42E-02	5,29E-01
%	<b>1,20</b>	<b>20,21</b>	<b>0,00</b>	<b>74,10</b>	<b>0,49</b>	<b>0,01</b>	<b>0,05</b>	<b>0,55</b>	<b>0,26</b>	<b>3,1</b>
ddl	1	1	1	1	2	2	2	1	2	2
V	2,03E-01	3,41E+00	3,44E-04	1,25E+01	4,16E-02	5,99E-04	4,31E-03	9,22E-02	2,21E-02	2,64E-01
Fsexp	7,69E-01	1,29E+01	1,30E-03	4,73E+01	1,57E-01	2,27E-03	1,63E-02	3,49E-01	8,36E-02	
Fsthéo	8,53	8,53	8,53	8,53	9,00	9,00	9,00	8,53	9,00	
test	NON	OK	NON	OK	NON	NON	NON	NON	NON	

### 3.5 Graphes des effets simples et des interactions des paramètres sur U pour un courant de 110A





### 3.6 ANOVA pour l'impédance Z pour un courant de 30A

NB : la notation CoVz correspond au coefficient de variation de l'impédance de la pile.

EXP	FSA	FSC	P	T	I	CoV	M	E	CoVz	RSBmin
1	1	1	1	1	1	1	7,89E-04	8,54E-08	1,08E-04	6,21E+01
2	2	1	1	1	1	1	7,99E-04	8,57E-08	1,07E-04	6,20E+01
3	1	2	1	1	1	1	9,11E-04	9,72E-08	1,07E-04	6,08E+01
4	2	2	1	1	1	1	9,20E-04	9,74E-08	1,06E-04	6,07E+01
5	1	1	2	1	1	1	7,59E-04	1,55E-10	2,04E-07	6,24E+01
6	2	1	2	1	1	1	7,64E-04	1,63E-10	2,13E-07	6,23E+01
7	1	2	2	1	1	1	8,14E-04	1,05E-07	1,29E-04	6,18E+01
8	2	2	2	1	1	1	8,33E-04	1,05E-07	1,26E-04	6,16E+01
9	1	1	1	2	1	1	8,81E-04	5,25E-08	5,96E-05	6,11E+01
10	2	1	1	2	1	1	8,91E-04	2,06E-07	2,31E-04	6,10E+01
11	1	2	1	2	1	1	1,20E-03	3,21E-07	2,67E-04	5,84E+01
12	2	2	1	2	1	1	1,22E-03	3,24E-07	2,66E-04	5,83E+01
13	1	1	2	2	1	1	7,86E-04	7,79E-08	9,91E-05	6,21E+01
14	2	1	2	2	1	1	8,02E-04	7,81E-08	9,74E-05	6,19E+01
15	1	2	2	2	1	1	9,21E-04	2,84E-07	3,09E-04	6,07E+01
16	2	2	2	2	1	1	9,54E-04	2,61E-07	2,74E-04	6,04E+01
17	1	1	1	1	1	2	7,89E-04	4,30E-07	5,45E-04	6,21E+01
18	2	1	1	1	1	2	7,99E-04	4,31E-07	5,40E-04	6,20E+01
19	1	2	1	1	1	2	9,11E-04	4,90E-07	5,37E-04	6,08E+01
20	2	2	1	1	1	2	9,20E-04	4,90E-07	5,33E-04	6,07E+01
21	1	1	2	1	1	2	7,59E-04	7,72E-10	1,02E-06	6,24E+01
22	2	1	2	1	1	2	7,64E-04	8,16E-10	1,07E-06	6,23E+01
23	1	2	2	1	1	2	8,14E-04	5,29E-07	6,50E-04	6,18E+01
24	2	2	2	1	1	2	8,33E-04	5,30E-07	6,36E-04	6,16E+01
25	1	1	1	2	1	2	8,81E-04	2,57E-07	2,92E-04	6,11E+01
26	2	1	1	2	1	2	8,91E-04	1,03E-06	1,15E-03	6,10E+01
27	1	2	1	2	1	2	1,20E-03	1,62E-06	1,34E-03	5,84E+01
28	2	2	1	2	1	2	1,22E-03	1,63E-06	1,34E-03	5,83E+01
29	1	1	2	2	1	2	7,86E-04	3,92E-07	4,99E-04	6,21E+01
30	2	1	2	2	1	2	8,02E-04	3,93E-07	4,90E-04	6,19E+01
31	1	2	2	2	1	2	9,21E-04	1,43E-06	1,56E-03	6,07E+01
32	2	2	2	2	1	2	9,54E-04	1,32E-06	1,38E-03	6,04E+01
33	1	1	1	1	1	3	7,89E-04	9,04E-07	1,15E-03	6,21E+01
34	2	1	1	1	1	3	7,98E-04	9,07E-07	1,14E-03	6,20E+01
35	1	2	1	1	1	3	9,11E-04	1,03E-06	1,13E-03	6,08E+01



36	2	2	1	1	1	3	9,20E-04	1,03E-06	1,12E-03	6,07E+01
37	1	1	2	1	1	3	7,59E-04	1,63E-09	2,15E-06	6,24E+01
38	2	1	2	1	1	3	7,64E-04	1,72E-09	2,25E-06	6,23E+01
39	1	2	2	1	1	3	8,13E-04	1,11E-06	1,37E-03	6,18E+01
40	2	2	2	1	1	3	8,33E-04	1,11E-06	1,34E-03	6,16E+01
41	1	1	1	2	1	3	8,81E-04	5,57E-07	6,32E-04	6,11E+01
42	2	1	1	2	1	3	8,91E-04	2,07E-06	2,33E-03	6,10E+01
43	1	2	1	2	1	3	1,20E-03	3,40E-06	2,83E-03	5,84E+01
44	2	2	1	2	1	3	1,22E-03	3,42E-06	2,81E-03	5,83E+01
45	1	1	2	2	1	3	7,86E-04	8,24E-07	1,05E-03	6,21E+01
46	2	1	2	2	1	3	8,02E-04	8,27E-07	1,03E-03	6,19E+01
47	1	2	2	2	1	3	9,21E-04	3,02E-06	3,28E-03	6,07E+01
48	2	2	2	2	1	3	9,54E-04	2,79E-06	2,92E-03	6,04E+01
<b>Moyenne</b>							8,90E-04	7,53E-07	7,90E-04	6,11E+01
<b>ST</b>							8,74E-07	3,75E-11	3,43E-05	6,99E+01

M	T	P	FSA	FSC	CoV	T * CoV	P * CoV	T * P	RES
effet (-1)	-6,67E-05	6,12E-05	-7,34E-06	-8,14E-05	6,26E-08	3,56E-05	-3,01E-05	-3,01E-05	
effet (0)					3,43E-08				
effet (1)	6,67E-05	-6,12E-05	7,34E-06	8,14E-05	-9,69E-08	-3,56E-05	3,01E-05	3,01E-05	
S*	2,13E-07	1,80E-07	2,58E-09	3,18E-07	2,32E-13	6,07E-08	4,35E-08	4,34E-08	1,16E-08
%	<b>24,42</b>	<b>20,6</b>	<b>0,3</b>	<b>36,4</b>	<b>0,0</b>	<b>6,9</b>	<b>16,6</b>	<b>5,0</b>	<b>1,3</b>
ddl	1	1	1	1	2	2	2	1	2
V	2,13E-07	1,80E-07	2,58E-09	3,18E-07	1,16E-13	3,04E-08	2,17E-08	4,34E-08	5,80E-09
Fsexp	3,68E+01	3,10E+01	4,45E-01	5,49E+01	2,00E-05	5,23E+00	3,75E+00	7,48E+00	
Fsthéo	8,53	8,53	8,53	8,53	9,00	9,00	9,00	8,53	
test	OK	OK	NON	OK	NON	NON	NON	NON	

E	T	P	FSA	FSC	CoV	T * CoV	FSC * T	FSC * CoV	FSA * P	RES
effet (-1)	-3,54E-07	1,20E-07	-4,41E-08	-3,53E-07	-6,17E-07	2,90E-07	1,91E-07	2,90E-07	-5,93E-08	
effet (0)					-6,80E-08	3,15E-08		3,39E-08		
effet (1)	3,54E-07	-1,20E-07	4,41E-08	3,53E-07	6,85E-07	-3,22E-07	-1,88E-07	-3,24E-07	5,93E-08	
S*	6,03E-12	6,93E-13	9,33E-14	5,98E-12	1,37E-11	3,02E-12	1,73E-12	3,04E-12	1,69E-13	2,77E-12
%	<b>16,06</b>	<b>1,8</b>	<b>0,2</b>	<b>15,9</b>	<b>36,4</b>	<b>8,0</b>	<b>4,6</b>	<b>8,1</b>	<b>0,5</b>	<b>7,4</b>
ddl	1	1	1	1	2	2	1	2	2	2
V	6,03E-12	6,93E-13	9,33E-14	5,98E-12	6,84E-12	1,51E-12	1,73E-12	1,52E-12	8,45E-14	1,38E-12
Fsexp	4,36E+00	5,01E-01	6,74E-02	4,32E+00	4,94E+00	1,09E+00	1,25E+00	1,10E+00	6,11E-02	
Fsthéo	8,53	8,53	8,53	8,53	9,00	9,00	8,53	9,00	9,00	
test	NON	NON	NON	NON	NON	NON	NON	NON	NON	

COVz	T	P	FSA	FSC	CoV	T * CoV	T * P	FSC * CoV	FSC * T	RES
effet (-1)	-3,16E-04	7,12E-05	-4,22E-05	-3,09E-04	-6,47E-04	2,59E-04	4,81E-05	2,53E-04	1,34E-04	
effet (0)					-7,13E-05	2,80E-05		3,01E-05		
effet (1)	3,16E-04	-7,12E-05	4,22E-05	3,09E-04	7,18E-04	-2,87E-04	-4,81E-05	-2,84E-04	-1,34E-04	
S*	4,79E-06	2,43E-07	8,55E-08	4,57E-06	1,50E-05	2,40E-06	1,11E-07	2,33E-06	8,62E-07	3,80E-06
%	<b>13,96</b>	<b>0,71</b>	<b>0,25</b>	<b>13,31</b>	<b>43,76</b>	<b>6,98</b>	<b>0,32</b>	<b>6,78</b>	<b>2,51</b>	<b>11,1</b>
ddl	1	1	1	1	2	2	1	2	2	2
V	4,79E-06	2,43E-07	8,55E-08	4,57E-06	7,51E-06	1,20E-06	1,11E-07	1,16E-06	4,31E-07	1,90E-06
Fsexp	2,52E+00	1,28E-01	4,50E-02	2,40E+00	3,95E+00	6,31E-01	5,84E-02	6,13E-01	2,27E-01	
Fsthéo	8,53	8,53	8,53	8,53	9,00	9,00	8,53	9,00	9,00	
test	NON	NON	NON	NON	NON	NON	NON	NON	NON	

RSBmin	T	P	FSA	FSC	CoV	FSC * P	FSC * T	T * P	RES
effet (-1)	6,08E-01	-5,58E-01	7,14E-02	7,59E-01	-5,59E-04	2,29E-01	-2,80E-01	2,36E-01	
effet (0)					-3,08E-04				
effet (1)	-6,08E-01	5,58E-01	-7,14E-02	-7,59E-01	8,68E-04	-2,29E-01	2,80E-01	-2,36E-01	
S*	1,78E+01	1,49E+01	2,45E-01	2,76E+01	1,86E-05	2,51E+00	3,75E+00	2,68E+00	4,20E-01
%	<b>25,39</b>	<b>21,34</b>	<b>0,35</b>	<b>39,50</b>	<b>0,00</b>	<b>3,59</b>	<b>5,37</b>	<b>3,83</b>	<b>0,6</b>
ddl	1	1	1	1	2	2	2	1	2
V	1,78E+01	1,49E+01	2,45E-01	2,76E+01	9,29E-06	1,25E+00	1,88E+00	2,68E+00	2,10E-01
Fsexp	8,45E+01	7,10E+01	1,17E+00	1,31E+02	4,42E-05	5,97E+00	8,93E+00	1,28E+01	
Fsthéo	8,53	8,53	8,53	8,53	9,00	9,00	9,00	8,53	
test	OK	OK	NON	OK	NON	NON	NON	OK	

### 3.7 ANOVA pour l'impédance pour un courant de 70A

EXP	FSA	FSC	P	T	I	CoV	M	E	CoVz	RSBmin
49	1	1	1	1	2	1	7,66E-04	6,49E-10	8,48E-07	6,23E+01
50	2	1	1	1	2	1	7,68E-04	6,74E-10	8,78E-07	6,23E+01
51	1	2	1	1	2	1	8,35E-04	2,03E-07	2,44E-04	6,16E+01
52	2	2	1	1	2	1	8,39E-04	2,04E-07	2,43E-04	6,15E+01
53	1	1	2	1	2	1	7,59E-04	5,08E-10	6,69E-07	6,24E+01
54	2	1	2	1	2	1	7,64E-04	5,50E-10	7,19E-07	6,23E+01
55	1	2	2	1	2	1	7,60E-04	1,98E-07	2,60E-04	6,24E+01
56	2	2	2	1	2	1	7,70E-04	2,28E-07	2,96E-04	6,23E+01
57	1	1	1	2	2	1	8,16E-04	1,58E-07	1,94E-04	6,18E+01
58	2	1	1	2	2	1	8,19E-04	1,59E-07	1,94E-04	6,17E+01
59	1	2	1	2	2	1	9,85E-04	6,37E-07	6,47E-04	6,01E+01
60	2	2	1	2	2	1	9,92E-04	6,39E-07	6,44E-04	6,01E+01
61	1	1	2	2	2	1	7,38E-04	1,73E-07	2,34E-04	6,26E+01
62	2	1	2	2	2	1	7,46E-04	1,74E-07	2,33E-04	6,25E+01
63	1	2	2	2	2	1	8,35E-04	1,81E-07	2,16E-04	6,16E+01
64	2	2	2	2	2	1	8,44E-04	1,82E-07	2,16E-04	6,15E+01
65	1	1	1	1	2	2	7,66E-04	3,28E-09	4,28E-06	6,23E+01
66	2	1	1	1	2	2	7,68E-04	3,40E-09	4,43E-06	6,23E+01
67	1	2	1	1	2	2	8,35E-04	1,02E-06	1,23E-03	6,16E+01
68	2	2	1	1	2	2	8,39E-04	1,03E-06	1,22E-03	6,15E+01
69	1	1	2	1	2	2	7,59E-04	2,56E-09	3,37E-06	6,24E+01
70	2	1	2	1	2	2	7,64E-04	2,77E-09	3,62E-06	6,23E+01
71	1	2	2	1	2	2	7,60E-04	6,80E-07	8,94E-04	6,24E+01
72	2	2	2	1	2	2	7,70E-04	1,15E-06	1,49E-03	6,23E+01
73	1	1	1	2	2	2	8,16E-04	7,98E-07	9,77E-04	6,18E+01
74	2	1	1	2	2	2	8,19E-04	8,00E-07	9,77E-04	6,17E+01
75	1	2	1	2	2	2	9,85E-04	3,21E-06	3,25E-03	6,01E+01
76	2	2	1	2	2	2	9,92E-04	3,21E-06	3,24E-03	6,01E+01
77	1	1	2	2	2	2	7,38E-04	8,69E-07	1,18E-03	6,26E+01
78	2	1	2	2	2	2	7,46E-04	8,76E-07	1,17E-03	6,25E+01
79	1	2	2	2	2	2	8,35E-04	9,10E-07	1,09E-03	6,16E+01
80	2	2	2	2	2	2	8,44E-04	9,16E-07	1,09E-03	6,15E+01
81	1	1	1	1	2	3	7,66E-04	6,97E-09	9,10E-06	6,23E+01
82	2	1	1	1	2	3	7,68E-04	7,23E-09	9,42E-06	6,23E+01
83	1	2	1	1	2	3	8,35E-04	2,15E-06	2,57E-03	6,16E+01
84	2	2	1	1	2	3	8,39E-04	2,16E-06	2,57E-03	6,15E+01
85	1	1	2	1	2	3	7,59E-04	5,43E-09	7,16E-06	6,24E+01

86	2	1	2	1	2	3	7,64E-04	5,88E-09	7,70E-06	6,23E+01
87	1	2	2	1	2	3	7,61E-04	1,18E-06	1,55E-03	6,24E+01
88	2	2	2	1	2	3	7,70E-04	2,27E-06	2,94E-03	6,23E+01
89	1	1	1	2	2	3	8,16E-04	1,68E-06	2,05E-03	6,18E+01
90	2	1	1	2	2	3	8,19E-04	1,68E-06	2,05E-03	6,17E+01
91	1	2	1	2	2	3	9,85E-04	6,74E-06	6,84E-03	6,01E+01
92	2	2	1	2	2	3	9,91E-04	6,75E-06	6,81E-03	6,01E+01
93	1	1	2	2	2	3	7,38E-04	1,82E-06	2,47E-03	6,26E+01
94	2	1	2	2	2	3	7,46E-04	1,84E-06	2,47E-03	6,25E+01
95	1	2	2	2	2	3	8,35E-04	1,91E-06	2,29E-03	6,16E+01
96	2	2	2	2	2	3	8,43E-04	1,92E-06	2,28E-03	6,15E+01
<b>Moyenne</b>							8,15E-04	1,06E-06	1,22E-03	6,18E+01
<b>ST</b>							2,66E-07	1,03E-10	1,13E-04	2,71E+01

M	T	P	FSA	FSC	CoV	FSC * T	FSC * P	T * P	RES
effet (-1)	-3,21E-05	3,77E-05	-2,96E-06	-4,28E-05	7,37E-08	2,43E-05	-1,75E-05	-1,86E-05	
effet (0)					4,63E-08				
effet (1)	3,21E-05	-3,77E-05	2,96E-06	4,28E-05	-1,20E-07	-2,43E-05	1,75E-05	1,86E-05	
S*	4,95E-08	6,81E-08	4,20E-10	8,78E-08	3,52E-13	2,84E-08	1,47E-08	1,66E-08	7,43E-11
%	<b>18,63</b>	<b>25,6</b>	<b>0,2</b>	<b>33,0</b>	<b>0,0</b>	<b>10,7</b>	<b>8,1</b>	<b>6,2</b>	<b>0,0</b>
ddl	1	1	1	1	2	2	2	1	2
V	4,95E-08	6,81E-08	4,20E-10	8,78E-08	1,76E-13	1,42E-08	7,36E-09	1,66E-08	3,72E-11
Fsexp	1,33E+03	1,83E+03	1,13E+01	2,36E+03	4,74E-03	3,83E+02	1,98E+02	4,46E+02	
Fsthéo	8,53	8,53	8,53	8,53	9.00	9.00	9.00	8,53	
test	OK	OK	OK	OK	NON	OK	OK	OK	

E	T	P	FSA	FSC	CoV	T * CoV	T * P	FSC * CoV	FSC * P	RES
effet (-1)	-5,36E-07	3,28E-07	-3,48E-08	-5,96E-07	-8,61E-07	4,44E-07	-2,83E-07	4,83E-07	-3,48E-07	
effet (0)					-8,97E-08	5,49E-08		4,79E-08		
effet (1)	5,36E-07	-3,28E-07	3,48E-08	5,96E-07	9,50E-07	-4,99E-07	2,83E-07	-5,31E-07	3,48E-07	
S*	1,38E-11	5,17E-12	5,82E-14	1,70E-11	2,64E-11	7,20E-12	3,86E-12	8,28E-12	5,82E-12	1,53E-11
%	<b>13,40</b>	<b>5,0</b>	<b>0,1</b>	<b>16,6</b>	<b>25,7</b>	<b>7,0</b>	<b>3,7</b>	<b>8,0</b>	<b>5,7</b>	<b>14,9</b>
ddl	1	1	1	1	2	2	1	2	2	2
V	1,38E-11	5,17E-12	5,82E-14	1,70E-11	1,32E-11	3,60E-12	3,86E-12	4,14E-12	2,91E-12	7,65E-12
Fsexp	2,20E+00	8,25E-01	9,28E-03	2,72E+00	2,11E+00	5,74E-01	6,23E-01	1,82E-01	3,98E+00	
Fsthéo	8,526315 789	8,526315 789	8,526315 789	8,526315 789	9	9	9,00	8,53	9,00	
test	NON	NON	NON	NON	NON	NON	NON	NON	NON	

COVz	T	P	FSA	FSC	CoV	T * CoV	T * P	FSC * CoV	FSC * P	RES
effet (-1)	-5,68E-04	2,84E-04	-4,04E-05	-6,22E-04	-9,90E-04	4,72E-04	-2,56E-04	5,03E-04	-3,38E-04	
effet (0)					-1,02E-04	5,98E-05		4,85E-05		
effet (1)	5,68E-04	-2,84E-04	4,04E-05	6,22E-04	1,09E-03	-5,32E-04	2,56E-04	-5,52E-04	3,38E-04	
S*	1,55E-05	3,86E-06	7,85E-08	1,86E-05	3,49E-05	8,15E-06	3,15E-06	8,95E-06	5,48E-06	1,44E-05
%	<b>13,69</b>	<b>3,41</b>	<b>0,07</b>	<b>16,43</b>	<b>30,90</b>	<b>7,21</b>	<b>2,78</b>	<b>7,92</b>	<b>4,85</b>	<b>12,7</b>
ddl	1	1	1	1	2	2	1	2	2	2
V	1,55E-05	3,86E-06	7,85E-08	1,86E-05	1,75E-05	4,07E-06	3,15E-06	4,48E-06	2,74E-06	7,20E-06
Fsexp	2,52E+00	6,29E-01	1,28E-02	3,03E+00	2,85E+00	6,64E-01	5,12E-01	7,29E-01	4,46E-01	
Fsthéo	8,53	8,53	8,53	8,53	9.00	9.00	8,53	9.00	9.00	
test	NON	NON	NON	NON	NON	NON	NON	NON	NON	

RSBmin	T	P	FSA	FSC	CoV	T * CoV	P * CoV	T * P	RES
effet (-1)	3,22E-01	-3,87E-01	3,18E-02	4,40E-01	-6,88E-04	1,62E-01	-2,40E-01	1,79E-01	
effet (0)					-4,50E-04				
effet (1)	-3,22E-01	3,87E-01	-3,18E-02	-4,40E-01	1,14E-03	-1,62E-01	2,40E-01	-1,79E-01	
S*	4,99E+00	7,20E+00	4,84E-02	9,30E+00	3,16E-05	1,26E+00	2,77E+00	1,55E+00	2,02E-02
%	<b>18,38</b>	<b>26,52</b>	<b>0,18</b>	<b>34,27</b>	<b>0,00</b>	<b>4,65</b>	<b>10,20</b>	<b>5,69</b>	<b>0,1</b>
ddl	1	1	1	1	2	2	2	1	2
V	4,99E+00	7,20E+00	4,84E-02	9,30E+00	1,58E-05	6,31E-01	1,38E+00	1,55E+00	1,01E-02
Fsexp	4,93E+02	7,11E+02	4,78E+00	9,19E+02	1,56E-03	6,24E+01	1,37E+02	1,53E+02	
Fsthéo	8,53	8,53	8,53	8,53	9,00	9,00	8,53	9,00	
test	OK	OK	NON	OK	NON	OK	OK	OK	

### 3.8 ANOVA pour l'impédance pour un courant de 110A

EXP	FSA	FSC	P	T	I	CoV	M	E	CoVz	RSBmin
97	1	1	1	1	3	1	7,64E-04	3,48E-09	4,56E-06	6,23E+01
98	2	1	1	1	3	1	7,65E-04	3,59E-09	4,69E-06	6,23E+01
99	1	2	1	1	3	1	7,76E-04	2,76E-07	3,56E-04	6,22E+01
100	2	2	1	1	3	1	7,79E-04	2,77E-07	3,56E-04	6,22E+01
101	1	1	2	1	3	1	7,59E-04	1,88E-09	2,48E-06	6,24E+01
102	2	1	2	1	3	1	7,63E-04	2,03E-09	2,66E-06	6,24E+01
103	1	2	2	1	3	1	7,59E-04	6,69E-10	8,81E-07	6,24E+01
104	2	2	2	1	3	1	7,63E-04	7,25E-10	9,50E-07	6,23E+01
105	1	1	1	2	3	1	7,69E-04	2,09E-07	2,71E-04	6,23E+01
106	2	1	1	2	3	1	7,71E-04	2,09E-07	2,72E-04	6,23E+01
107	1	2	1	2	3	1	8,55E-04	2,86E-07	3,34E-04	6,14E+01
108	2	2	1	2	3	1	8,58E-04	2,87E-07	3,34E-04	6,13E+01
109	1	1	2	2	3	1	7,22E-04	2,06E-09	2,85E-06	6,28E+01
110	2	1	2	2	3	1	7,25E-04	2,19E-09	3,02E-06	6,28E+01
111	1	2	2	2	3	1	7,90E-04	2,52E-07	3,19E-04	6,21E+01
112	2	2	2	2	3	1	7,96E-04	2,54E-07	3,19E-04	6,20E+01
113	1	1	1	1	3	2	7,64E-04	1,78E-08	2,33E-05	6,23E+01
114	2	1	1	1	3	2	7,65E-04	1,84E-08	2,40E-05	6,23E+01
115	1	2	1	1	3	2	7,76E-04	1,39E-06	1,80E-03	6,22E+01
116	2	2	1	1	3	2	7,79E-04	1,40E-06	1,80E-03	6,22E+01
117	1	1	2	1	3	2	7,59E-04	9,57E-09	1,26E-05	6,24E+01
118	2	1	2	1	3	2	7,63E-04	1,03E-08	1,36E-05	6,24E+01
119	1	2	2	1	3	2	7,59E-04	3,38E-09	4,46E-06	6,24E+01
120	2	2	2	1	3	2	7,63E-04	3,67E-09	4,81E-06	6,23E+01
121	1	1	1	2	3	2	7,69E-04	1,05E-06	1,37E-03	6,23E+01

122	2	1	1	2	3	2	7,71E-04	1,06E-06	1,37E-03	6,23E+01
123	1	2	1	2	3	2	8,55E-04	1,44E-06	1,69E-03	6,14E+01
124	2	2	1	2	3	2	8,58E-04	1,45E-06	1,69E-03	6,13E+01
125	1	1	2	2	3	2	7,22E-04	1,05E-08	1,45E-05	6,28E+01
126	2	1	2	2	3	2	7,25E-04	1,12E-08	1,54E-05	6,28E+01
127	1	2	2	2	3	2	7,90E-04	1,27E-06	1,61E-03	6,21E+01
128	2	2	2	2	3	2	7,96E-04	1,28E-06	1,61E-03	6,20E+01
129	1	1	1	1	3	3	7,64E-04	3,82E-08	5,00E-05	6,23E+01
130	2	1	1	1	3	3	7,65E-04	3,94E-08	5,14E-05	6,23E+01
131	1	2	1	1	3	3	7,76E-04	2,83E-06	3,65E-03	6,22E+01
132	2	2	1	1	3	3	7,79E-04	2,84E-06	3,65E-03	6,22E+01
133	1	1	2	1	3	3	7,59E-04	2,00E-08	2,64E-05	6,24E+01
134	2	1	2	1	3	3	7,63E-04	2,16E-08	2,84E-05	6,24E+01
135	1	2	2	1	3	3	7,59E-04	6,96E-09	9,17E-06	6,24E+01
136	2	2	2	1	3	3	7,63E-04	7,56E-09	9,90E-06	6,23E+01
137	1	1	1	2	3	3	7,68E-04	2,13E-06	2,77E-03	6,23E+01
138	2	1	1	2	3	3	7,71E-04	2,14E-06	2,77E-03	6,23E+01
139	1	2	1	2	3	3	8,55E-04	2,94E-06	3,43E-03	6,14E+01
140	2	2	1	2	3	3	8,58E-04	2,95E-06	3,44E-03	6,13E+01
141	1	1	2	2	3	3	7,22E-04	2,20E-08	3,05E-05	6,28E+01
142	2	1	2	2	3	3	7,25E-04	2,35E-08	3,23E-05	6,28E+01
143	1	2	2	2	3	3	7,89E-04	2,59E-06	3,28E-03	6,21E+01
144	2	2	2	2	3	3	7,95E-04	2,61E-06	3,28E-03	6,20E+01
<b>Moyenne</b>							7,76E-04	7,02E-07	8,78E-04	6,22E+01
<b>ST</b>							6,07E-08	4,64E-11	7,20E-05	7,29E+00

M	T	P	FSA	FSC	CoV	FSC * T	FSC * P	T * P	RES
effet (-1)	-9,77E-06	1,63E-05	-1,68E-06	-2,11E-05	6,68E-08	1,77E-05	-3,86E-06	-1,12E-05	
effet (0)					3,30E-08				
effet (1)	9,77E-06	-1,63E-05	1,68E-06	2,11E-05	-9,98E-08	-1,77E-05	3,86E-06	1,12E-05	
S*	4,58E-09	1,27E-08	1,35E-10	2,14E-08	2,48E-13	1,51E-08	7,14E-10	6,00E-09	3,08E-11
%	<b>7,55</b>	<b>20,9</b>	<b>0,2</b>	<b>35,3</b>	<b>0,0</b>	<b>24,9</b>	<b>0,3</b>	<b>9,9</b>	<b>0,1</b>
ddl	1	1	1	1	2	2	2	1	2
V	4,58E-09	1,27E-08	1,35E-10	2,14E-08	1,24E-13	7,55E-09	3,57E-10	6,00E-09	1,54E-11
Fsexp	2,97E+02	8,24E+02	8,75E+00	1,39E+03	8,05E-03	4,90E+02	2,31E+01	3,89E+02	
Fsthéo	8,53	8,53	8,53	8,53	9,00	9,00	9,00	8,53	
test	OK	OK	OK	OK	NON	OK	OK	OK	

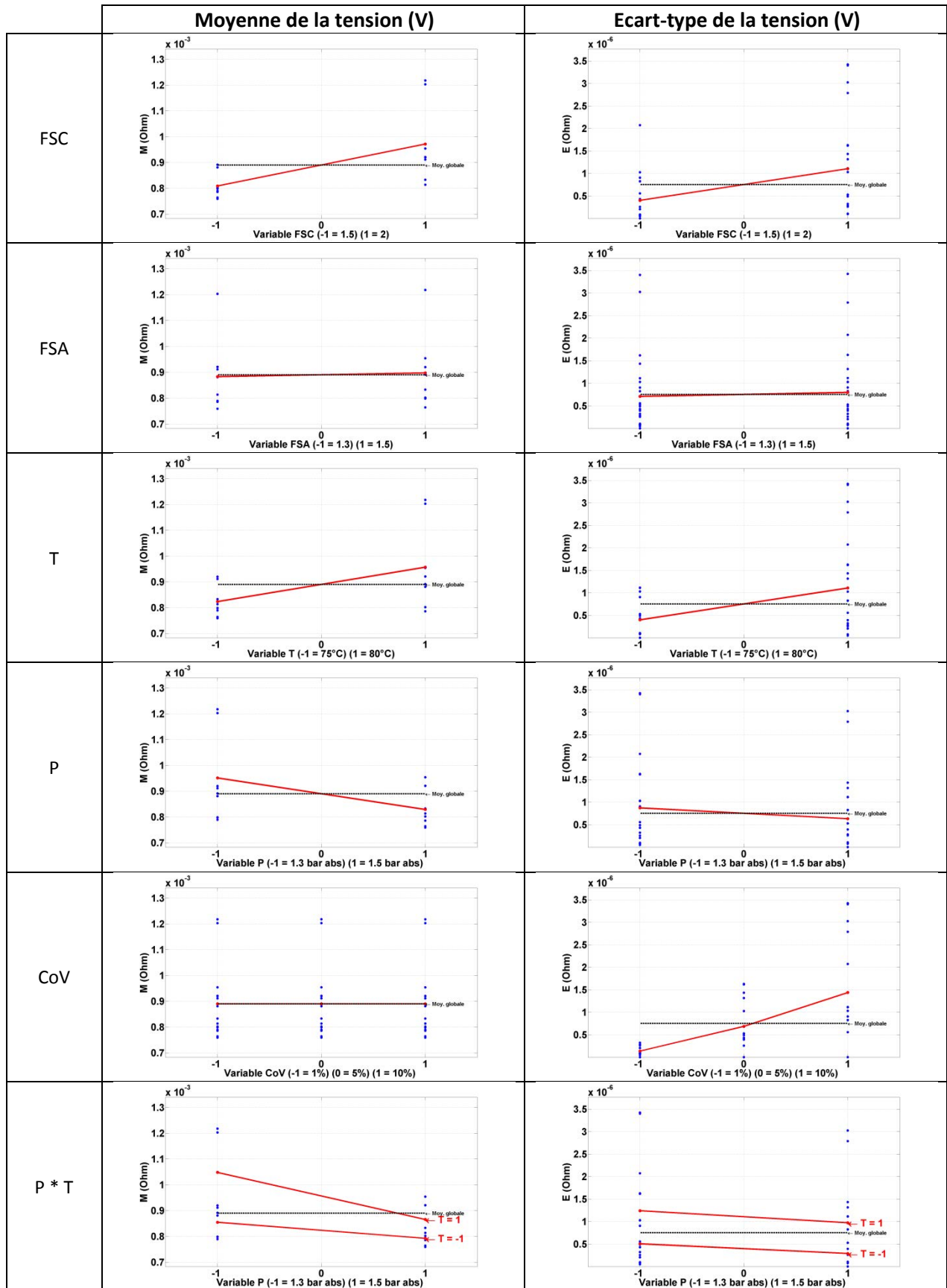
E	T	P	FSA	FSC	CoV	T * CoV	P * CoV	FSC * CoV	FSC * T	RES
effet (-1)	-3,17E-07	3,51E-07	-1,89E-09	-4,08E-07	-5,73E-07	2,59E-07	-2,86E-07	3,33E-07	3,91E-08	
effet (0)					-5,04E-08	2,29E-08	-2,47E-08	2,96E-08		
effet (1)	3,17E-07	-3,51E-07	1,89E-09	4,08E-07	6,23E-07	-2,82E-07	3,11E-07	-3,63E-07	-2,21E-07	
S*	4,83E-12	5,92E-12	1,71E-16	8,00E-12	1,15E-11	2,35E-12	2,87E-12	3,90E-12	1,21E-12	5,86E-12
%	<b>10,40</b>	<b>12,8</b>	<b>0,0</b>	<b>17,2</b>	<b>24,8</b>	<b>5,1</b>	<b>6,2</b>	<b>8,4</b>	<b>2,6</b>	<b>12,6</b>
ddl	1	1	1	1	2	2	2	2	1	2
V	4,83E-12	5,92E-12	1,71E-16	8,00E-12	5,75E-12	1,18E-12	1,44E-12	1,95E-12	1,21E-12	2,93E-12
Fsexp	1,65E+00	2,02E+00	5,83E-05	2,73E+00	1,96E+00	4,01E-01	4,90E-01	6,65E-01	4,12E-01	
Fsthéo	8,53	8,53	8,53	8,53	9,00	9,00	9,00	8,53	9,00	
test	NON	NON	NON	NON	NON	NON	NON	NON	NON	

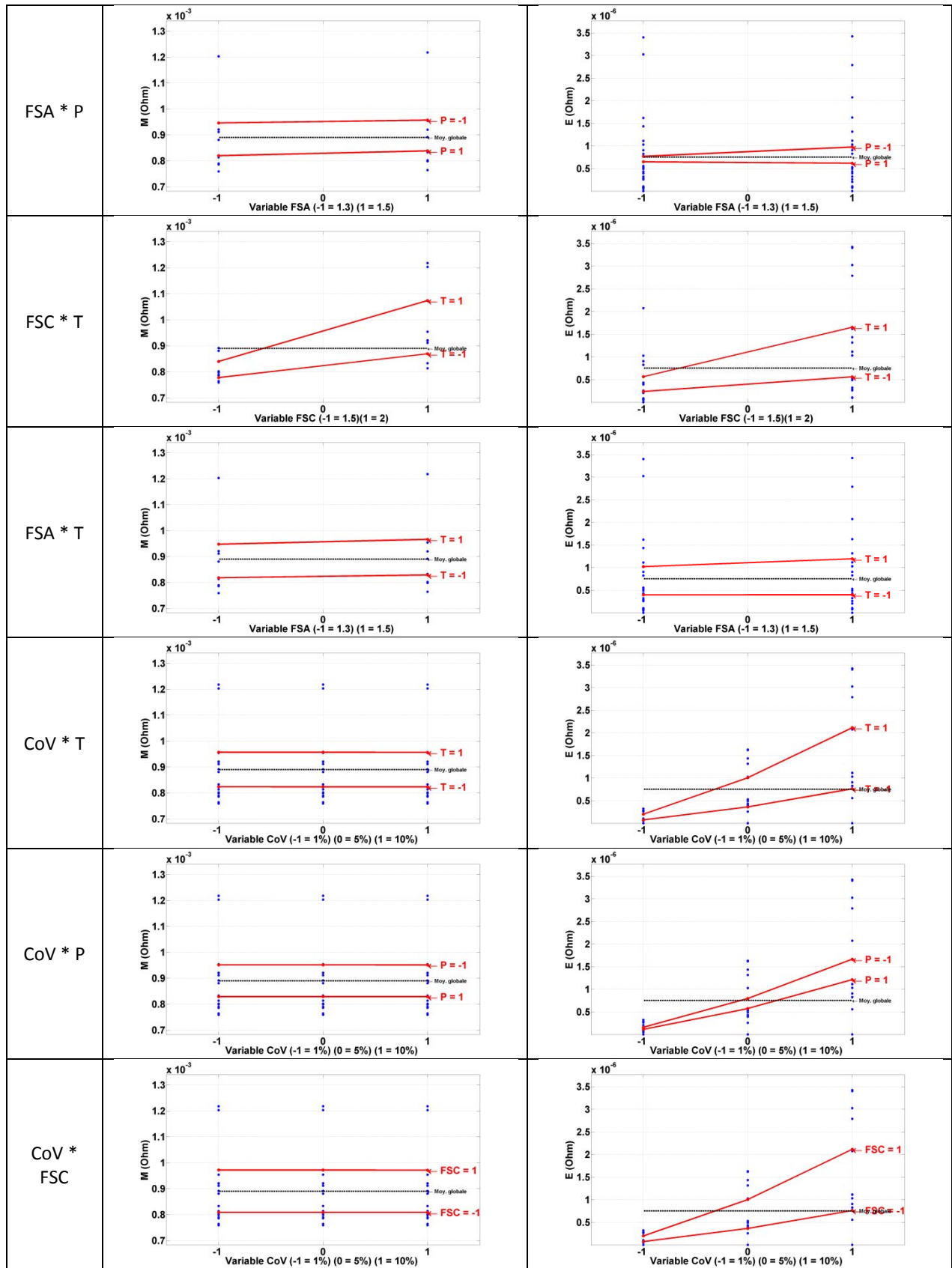
COVz	T	P	FSA	FSC	CoV	T * CoV	P * CoV	FSC * CoV	RES
effet (-1)	-3,83E-04	4,35E-04	-5,24E-07	-4,96E-04	-7,16E-04	3,12E-04	-3,54E-04	4,05E-04	
effet (0)					-6,31E-05	2,77E-05	-3,06E-05	3,61E-05	
effet (1)	3,83E-04	-4,35E-04	5,24E-07	4,96E-04	7,79E-04	-3,40E-04	3,85E-04	-4,41E-04	
S*	7,03E-06	9,06E-06	1,32E-11	1,18E-05	1,80E-05	3,42E-06	4,40E-06	5,75E-06	1,25E-05
%	<b>9,76</b>	<b>12,58</b>	<b>0,00</b>	<b>16,37</b>	<b>24,97</b>	<b>4,75</b>	<b>6,11</b>	<b>7,98</b>	<b>17,3</b>
ddl	1	1	1	1	2	2	2	2	2
V	7,03E-06	9,06E-06	1,32E-11	1,18E-05	8,99E-06	1,71E-06	2,20E-06	2,87E-06	6,23E-06
Fsexp	1,13E+00	1,45E+00	2,12E-06	1,89E+00	1,44E+00	2,75E-01	3,53E-01	4,61E-01	
Fsthéo	8,53	8,53	8,53	8,53	9,00	9,00	9,00	9,00	
test	NON	NON	NON	NON	NON	NON	NON	NON	

RSBmin	T	P	FSA	FSC	CoV	FSC * T	T * P	RES
effet (-1)	1,02E-01	-1,80E-01	1,88E-02	2,33E-01	-7,16E-04	-1,95E-01	1,22E-01	
effet (0)					-3,55E-04			
effet (1)	-1,02E-01	1,80E-01	-1,88E-02	-2,33E-01	1,07E-03	1,95E-01	-1,22E-01	
S*	4,95E-01	1,55E+00	1,70E-02	2,61E+00	2,85E-05	1,83E+00	7,17E-01	7,18E-04
%	<b>6,79</b>	<b>21,28</b>	<b>0,23</b>	<b>35,86</b>	<b>0,00</b>	<b>25,12</b>	<b>9,83</b>	<b>0,0</b>
ddl	1	1	1	1	2	2	1	2
V	4,95E-01	1,55E+00	1,70E-02	2,61E+00	1,43E-05	9,15E-01	7,17E-01	3,59E-04
Fsexp	1,38E+03	4,32E+03	4,74E+01	7,28E+03	3,98E-02	2,55E+03	2,00E+03	
Fsthéo	8,53	8,53	8,53	8,53	9,00	9,00	9,00	
test	OK	OK	OK	OK	NON	OK	OK	



### 3.9 Graphes des effets simples et des interactions des paramètres sur Z pour un courant de 110A





# SPIM

■ École doctorale SPIM - Université de Technologie Belfort-Montbéliard  
F - 90010 Belfort Cedex ■ tél. +33 (0)3 84 58 31 39  
■ [ed-spim@univ-fcomte.fr](mailto:ed-spim@univ-fcomte.fr) ■ [www.ed-spim.univ-fcomte.fr](http://www.ed-spim.univ-fcomte.fr)

