

Analyse
comportementale
d'une pile PEM
de 5kW par la MPE

Chapitre IV

Analyse comportementale d'une pile PEM de 5kW par la MPE

IV.1 INTRODUCTION

Les plans d'expériences peuvent apparaître d'abord comme une stratégie de planification d'expériences utilisée afin d'aboutir à des conclusions solides et adéquates, de manière efficace et économique en se basant en particulier sur le fait qu'une série d'expériences convenablement organisée conduit fréquemment à une analyse et à une interprétation statistique plus aisées (cf. Chapitre II). De plus, étant donné l'ensemble des difficultés rencontrées lors d'une campagne expérimentale traditionnelle, les essais ordinairement menés ne permettent pas toujours au final d'optimiser le produit ou le processus étudié. Ils ne facilitent pas forcément non plus la mise en lumière des interactions existant potentiellement entre les différents paramètres pris en compte. Les expérimentations réalisées selon les méthodes classiques ne permettent pas toujours de tenir compte facilement de la variabilité des grandeurs observées, occasionnée par une multitude de sources de fluctuations, ni de prévoir le comportement du système étudié pour des valeurs de paramètres non testées et comprises à l'intérieur du domaine d'étude.

La méthode des plans d'expériences, de par les outils statistiques qui lui sont associés, est également un moyen à privilégier pour exploiter et analyser des séries d'essais qui ont été plus classiquement conduites, en utilisant initialement des méthodes moins formelles.

Dans cette optique, des études et des analyses sont menées à partir des résultats expérimentaux collectés en 2004 sur une pile Helion 5kW dans le cadre du projet SPACT : Systèmes Pile A Combustible pour les applications Transport. Ce dernier correspond à une proposition enregistrée et labellisée par le réseau technologique PACo sous le numéro PF-99-46. Ce projet, qui a pris fin début 2004, a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre l'INRETS (LTN à Arcueil et LTE à Bron), les universités du pôle génie électrique Grand-Est, l'UTBM et l'UFC (L2ES à Belfort) ainsi que l'INPL et l'UHP (laboratoire GREEN à Nancy), le CEA, Armines et la DGA. Le projet SPACT a porté sur la création d'outils de recherche destinés à la modélisation, à la simulation et à la validation expérimentale de systèmes PàC pour les applications transports [Tek02] [Har03] [Lal03] [Can04]. Le projet a accompagné dans son

déroulement la réalisation de la plateforme d'essais de Belfort, opérationnelle depuis fin 2002, et la création d'un pôle de compétence entre les laboratoires partenaires.

En 2004, un ensemble de relevés de courbes de polarisation, obtenus dans diverses conditions de température de pile, de pressions et de stoechiométries des gaz, a été enregistré afin d'établir une sorte de cartographie représentant les performances statiques de la pile sous investigation [Can04] [Can04 rapport SPACT]. Les essais effectués avaient été initialement définis au début du projet en considérant des techniques de conception expérimentales classiques, mais aussi avec des approches issues de la méthodologie des plans d'expériences, pour rendre possible l'étude ultérieure des impacts relatifs des facteurs physiques déjà mentionnés sur la tension de la PàC.

Grâce à la méthode des PE, des courbes de polarisation sont maintenant sélectionnées parmi tous les résultats d'essais statiques disponibles. Des analyses sont réalisées pour estimer les impacts des différents facteurs sur la tension de pile. Des représentations graphiques sont employées pour illustrer les résultats des analyses statistiques faites pour différentes valeurs de courants. D'autre part, nous montrons de nouveau que l'utilisation des plans factoriels fractionnaires constitue un moyen pour réduire le nombre d'expériences nécessaires à une étude de PàC. Enfin, des optimisations autour du choix de paramètres de fonctionnement menant à des rendements électriques de la PàC plus élevés sont exécutées.

Le travail présenté ici vise à prouver que la méthode des PE peut être un moyen approprié pour caractériser une PàC, pour analyser des mesures existantes et améliorer ses conditions de fonctionnement.

IV.2 DESCRIPTION DE LA PAC ET DU BANC DE TEST

Le banc "Helion" permet de tester des piles PEM dont la puissance maximale est 10kW. Le stack 5kW, alimenté en air et hydrogène, sur lequel les essais ont été réalisés a également été construit par la société Helion. Il correspond au premier stack commercial de cette puissance conçu et assemblé en France. Sa réalisation et son exploitation dans le cadre d'activités de recherche ont constitué par conséquent une étape importante dans le développement d'une filière française de la technologie pile à combustible.

IV.2.1 LA PILE

La pile est de type PEM et elle est alimentée en hydrogène et en air. Sa puissance nominale est de 5kW. Elle comporte 42 cellules. Chacune d'entre elles possède une membrane dont la surface active est 375cm². Les membranes sont de type Gore. Les plaques distribuant les gaz réactifs sont en graphite et dotées de faisceaux de canaux usinés. Ceux-ci ont été dessinés de manière à limiter les pertes de charge entre l'entrée et la sortie du stack ; ils doivent par ailleurs faciliter l'évacuation de l'eau hors de la pile. Les conditions de fonctionnement de la pile étudiée sont les suivantes :

Tableau IV- 1 : Rappel des conditions nominales et des limites de fonctionnement de la pile Helion 5kW (spécifications du constructeur)

Point nominal mode Hydrogène/Air	
Point de fonctionnement I=175A, P=5000W	
PH ₂ =1.8 bars abs	Pair=1.8 bars abs
Humidité relative H ₂ : 100%	Humidité relative Air : 100%
Mode H ₂ : ouvert	Mode Air : ouvert
Purge H ₂ : --	Purge Air : --
Surstœchiométrie H ₂ =1.2	Surstœchiométrie Air=2
Température des cellules du stack=55°C	

Limite de fonctionnement mode Hydrogène / Air	
Plage de fonctionnement : 0A < I < 250A	
PH ₂ <= 2 bars abs	Pair <= 2 bars abs
Humidité relative H ₂ : 100%	Humidité relative Air : 100%
Mode H ₂ : bouché à ouvert (+ recirculé)	Mode Air : ouvert
Purge H ₂ : Si mode bouché ou recirculé 5s-60s-15l (durée – période – surdébit)	Purge Air : --
1 < Surstœchiométrie H ₂ < 1.2	1.7 < Surstœchiométrie Air < 2.5
20°C < Température des cellules du stack < 60°C	

IV.2.2 LE BANC DE TEST

Le schéma fluide simplifié du banc de test 10kW "Helion" est représenté ci-dessous :

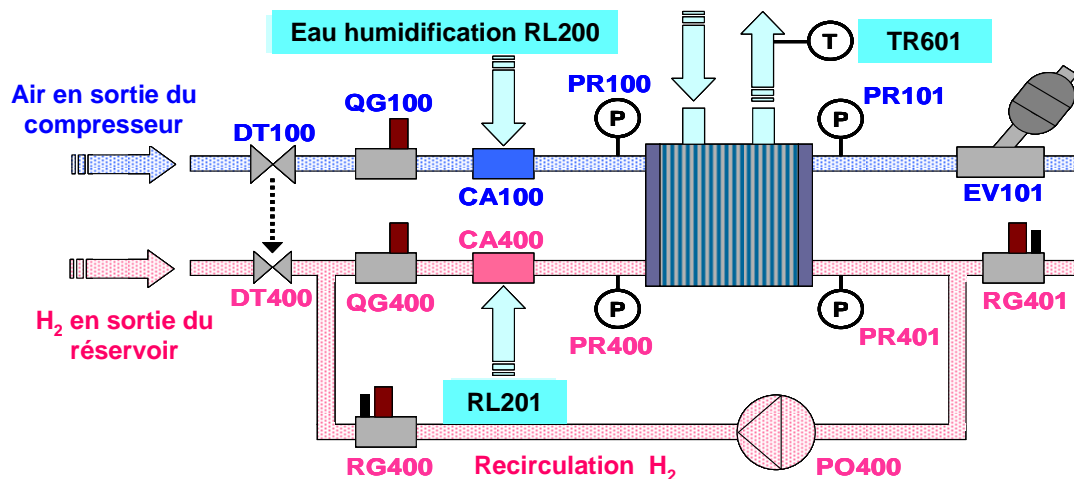


Figure IV- 1 : Schéma simplifié du banc de test (configuration de l'année 2004)

DT: détendeur, QG: débitmètre, EV: électrovanne,
PR: capteur de pression, RL: régulateur de débit

Le banc de test peut être divisé en plusieurs sous-ensembles :

- le système d'alimentation de l'air et de l'hydrogène aux conditions physiques requises pour la PàC (débits, pressions, températures et niveaux d'hygrométrie),
- le système de régulation de la température de pile,
- la charge électronique, l'unité de commande et de supervision.

L'air ambiant est d'abord traité et conditionné en amont du banc, notamment par un système de compression placé dans le local technique de la plateforme. La pression d'air est ensuite régulée grâce à la vanne de commande mécanique DT100. La régulation du débit d'air est effectuée en aval de la pile grâce à la vanne de régulation EV101 et au débitmètre QG100 en amont (configuration du banc de l'année 2004). L'hydrogène est quant à lui stocké dans des réservoirs à haute pression (200 bars maxi.) situés à l'extérieur du bâtiment de la plateforme. La régulation du débit d'hydrogène est effectuée en aval de la pile par le régulateur de débit RG401 ; la mesure du débit d'entrée d'hydrogène est faite en amont de la pile par le débitmètre QG400. La topologie hydraulique adoptée pour contrôler les débits de gaz permet de préserver les volumes de gaz sous pression dans les compartiments. Ces réserves tampons de gaz réactifs sont intéressantes en conditions de fonctionnement dynamiques. Pour ce qui concerne l'alimentation d'hydrogène de la PàC, trois modes d'opération sont possibles : ouvert, à anode fermée avec purges, ou en mode re-circulation d'hydrogène grâce au compresseur PO400 et au régulateur de débit RG400. Les humidifications de l'air et de l'hydrogène sont effectuées par injection d'eau chauffée dans des capacités aux moyens des régulateurs RL200 et RL201. Les températures des systèmes d'humidification sont contrôlées, de sorte que les quantités d'eau présentes dans les gaz à l'entrée de la pile peuvent être estimées. Les températures d'admission de gaz peuvent être commandées indépendamment. Des capteurs de pression situés en entrées et en sorties des gaz permettent de déterminer les pertes de charges dans la pile. Les quantités d'eau issues de la pile peuvent éventuellement être mesurées grâce à des ensembles condenseurs et réservoirs. Le banc de test est également équipé d'un circuit d'eau déionisée qui permet le contrôle de la température de pile. Nous considérons ici que la valeur mesurée par la sonde de température TR601, placée à la sortie du circuit d'eau déminéralisée, reflète au mieux la température moyenne interne de pile. Le courant de charge est quant à lui imposé au moyen de la charge active réalisée par le GREEN et le LTN. Un intérêt important de cette charge électronique réside dans le fait qu'elle est constituée d'une association de hacheurs et qu'elle possède par conséquent une topologie très proche de celle des convertisseurs embarqués dans les véhicules. Ainsi, les sollicitations de la PàC sont faites avec des courants présentant des fluctuations dans la gamme de fréquence des convertisseurs électriques (10 kilohertz). Le banc de test est commandé par un processus Labview-Lexart. Ce système permet également l'acquisition des données.

Remarque :

La structure fluïdique choisie pour les lignes air et hydrogène, à savoir présence des organes régulateurs (vanne pneumatique EV101 et régulateur de débit RG401) en aval de la pile, permet d'avoir toujours des pressions de gaz relativement importantes dans chacun des deux compartiments anodique et cathodique et de bénéficier ainsi de volumes tampons de gaz au sein même de la pile. Toutefois ce choix d'architecture limite la précision de la régulation du débit côté air, du fait de la technologie disponible pour la vanne en sortie cathode, qui doit être à la fois dynamique et posséder de faibles pertes de charge (diamètre interne du corps de vanne important) à des débits de 300 Nl/min.

Pour obtenir une régulation des pressions dans les compartiments cathodique et anodique, une autre solution consiste à placer des régulateurs de débits en amont de la pile et des vannes de régulation (déverseurs) en aval de la pile (nouvelle configuration adoptée en 2005).

IV.3 TESTS STATIQUES ET PROBLEMATIQUE

IV.3.1 TESTS STATIQUES

Une cinquantaine de relevés de courbes de polarisation a été effectuée sur la pile Hélion de janvier à mars 2004. Ces essais ont été réalisés dans le but de caractériser la pile et d'établir en quelque sorte une cartographie statique du stack. Les enregistrements obtenus doivent permettre d'observer l'incidence du courant, de la température du stack ($T=TR601$), des pressions ($P=PR100=PR400$) ou des débits hydrogène et air sur la tension de pile.

Dans l'étude réalisée, chaque domaine de variation de paramètre est choisi en tenant compte des limites physiques de la PàC et du banc de test. Les valeurs des surstoechiométries anode et cathode (FSA et FSC), de la température de pile et de la pression sont fixées à des niveaux proches des conditions de fonctionnement nominales. Les divers niveaux des paramètres sont récapitulés dans le Tableau IV- 2.

Tableau IV- 2 : Résumé des niveaux choisis pour les différents paramètres physiques

P [bar rel.]	0.6 – 0.8 – 1
T [°C]	30 – 40 – 50 – 60
FSA	1.1 – 1.2
FSC	1.8 – 2 – 2.2 – 2.4

IV.3.1.1 Conduite d'un relevé de courbe de polarisation

Chacune des courbes de polarisation a été enregistrée pour des consignes données : pression air et hydrogène, température de pile, surstoechiométries hydrogène et air, humidités relatives des gaz égales à 100%.

Les courbes de polarisation (ou courbes courant - tension) qui ont été enregistrées correspondent à des relevés effectués à valeurs de courant décroissantes. Chaque essai a été conduit de la manière suivante. Pour un jeu de consignes de pressions, de surstoechiométries (air et hydrogène), de température de stack données, nous avons d'abord cherché à tirer sur la pile un courant maximal. Ce courant atteint, l'enregistrement a pu commencer. La consigne de courant demandé à la pile a alors été diminuée petit à petit, par pas de 20A. Sur chaque palier de courant, les débits de gaz ont été adaptés (manuellement) de manière à observer le respect des surstoechiométries liées aux essais. La durée relative à un palier de courant est supérieure à la minute. Cette durée correspond d'une part au temps nécessaire pour ajuster les débits de gaz (une quinzaine de secondes, d'autre part à l'établissement d'une tension de pile stable et d'un régime de fonctionnement pseudo-stationnaire* (vingt secondes environ). Ce choix concernant la durée des paliers de courant est l'objet d'un compromis entre la nécessité d'obtenir un fonctionnement stable de la pile et la durée totale pouvant être consacrée aux essais. L'essai est finalement interrompu quand le courant de pile est nul. Des détails supplémentaires sur les méthodologies relatives au relevé d'une courbe de polarisation et au post-traitement des données peuvent être retrouvés dans [Can04 rapport SPACT].

*** Remarque :**

Les essais ayant été réalisés au moyen de la charge électronique INRETS-GREEN et en imposant un courant possédant une composante alternative en « dents de scie » de $\pm 15A$ environ, le régime stable atteint sur chaque palier de courant ne peut de toute façon pas correspondre à un régime complètement stationnaire. On pourrait considérer la présence de cette composante alternative sur le courant comme un inconvénient, mais en fait, ce mode fonctionnement correspond à celui d'une chaîne de traction réelle et par conséquent, les courbes de polarisation ont été enregistrées dans des conditions encore plus liées à un usage transports.

Nous présentons ci-dessous un exemple de relevé de courbe de polarisation (essai 96). Les figures représentent les évolutions temporelles des principales grandeurs physiques. L'essai a été réalisé pour des pressions d'entrées air et hydrogène de 1bar relatif, une température de pile égale à 40°C, une surstoéchiométrie hydrogène égale à 1.2, une surstoéchiométrie air égale à 1.8.

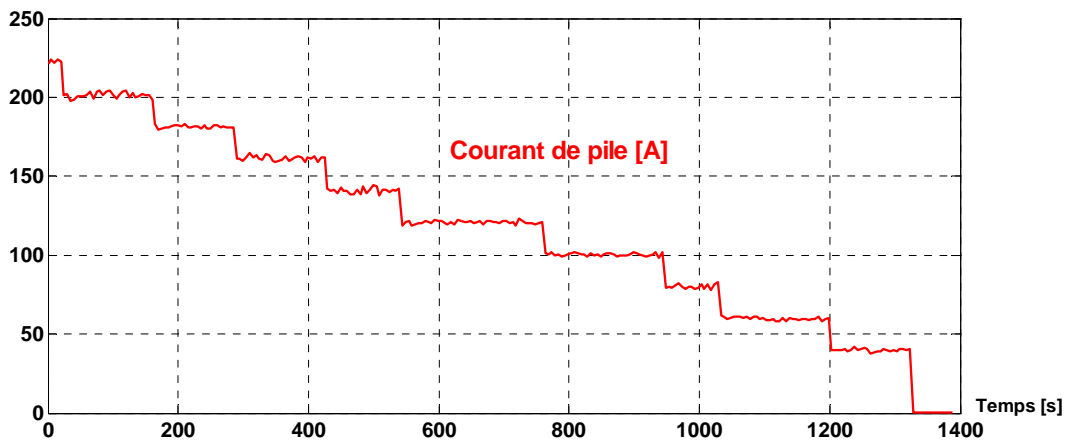


Figure IV- 2 : Courant de pile [A] en fonction du temps [s]

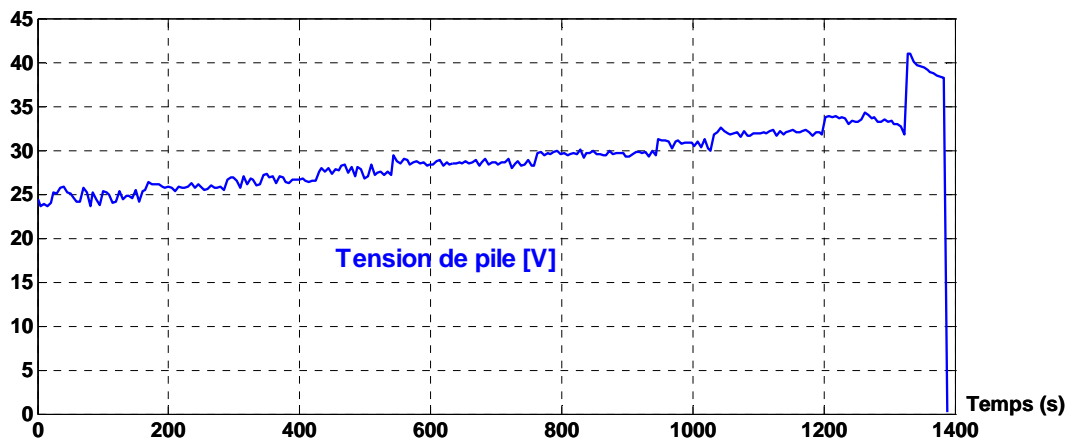


Figure IV- 3 : Tension de pile [V] en fonction du temps [s]

La tension globale aux bornes du stack croît au fur et à mesure que le courant diminue. Elle atteint à courant nul et en présence de gaz une valeur de 41V environ.

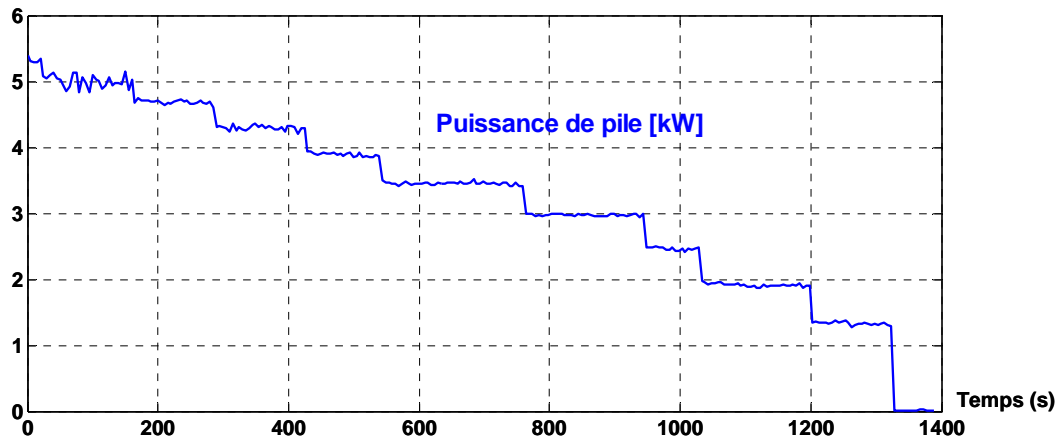


Figure IV- 4 : Puissance délivrée par la pile [kW] en fonction du temps [s]

Dans les conditions de l'essai 96, la puissance électrique maximale délivrée par la pile vaut environ 5.3kW.

IV.3.1.2 Première analyse des essais statiques par superpositions graphiques de courbes de polarisation

Pour analyser les essais statiques, et mettre visuellement en évidence les impacts des différents paramètres physiques sur la tension de pile, une série de superpositions graphiques des différentes courbes de polarisations avait tout d'abord effectuée de manière basique [Can04 FDFC]. Compte tenu du nombre important d'essais statiques (près de 50), cette façon de faire s'est avérée longue, assez fastidieuse et parfois peu propice à aboutir à des conclusions franches.

Deux exemples de superpositions de courbes de polarisation montrent clairement les effets de la température et de la pression sur la tension de la PàC (Figure IV- 5, Figure IV- 6). Une augmentation de la température de pile de 30°C à 60°C conduit, comme attendu, à une amélioration des performances en tension. Une augmentation des pressions cathode et anode de 0.8bar relatif à 1bar relatif se traduit aussi de manière plutôt claire par une amélioration de la tension.

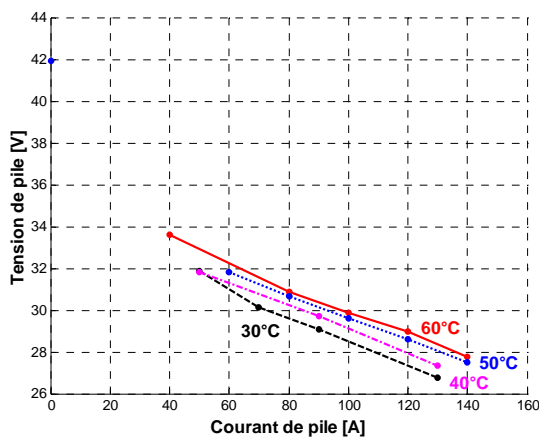


Figure IV- 5 : Influence de la température du stack sur la tension, pour des pressions et des surstoéchiométries identiques (P=0.6bar, FSA=1.2, FSC=2)

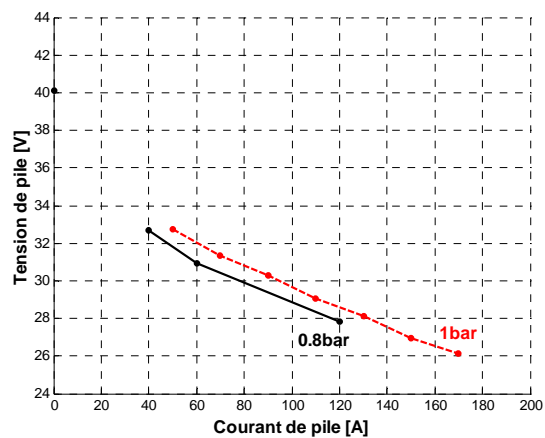


Figure IV- 6 : Influence de la pression des réactifs sur la tension, pour des températures de pile et des surstoéchiométries identiques (T=40°C, FSA=1.1, FSC=2.4)

Par contre, à la vue de l'ensemble des graphes relatifs aux influences des surstoechiométries air et hydrogène sur la tension de pile, il semble assez difficile d'aboutir à des conclusions franches (Figure IV- 7, Figure IV- 8).

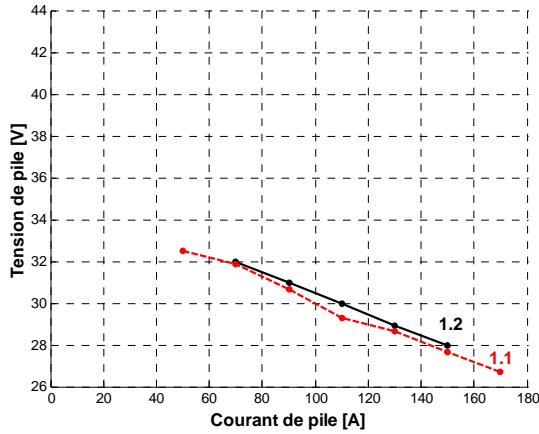


Figure IV- 7 : Premier exemple d'influence de la surstoechiométrie hydrogène sur la tension (P=0.8bar, T=60°C, FSC=2)

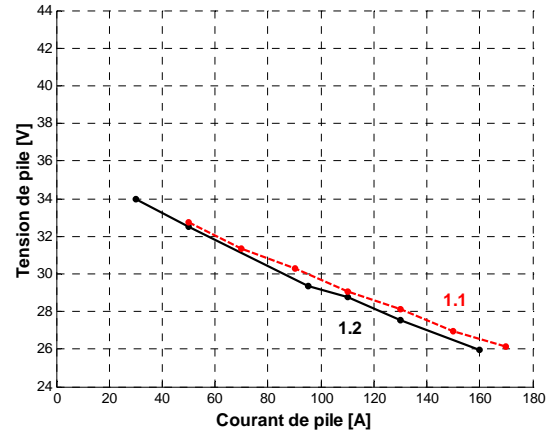


Figure IV- 8 : Second exemple d'influence de la surstoechiométrie hydrogène sur la tension (P=1bar, T=40°C, FSC=2.4)

IV.3.2 CONCLUSION DE LA PREMIERE ETUDE ET PROBLEMATIQUE

La seule étude par superposition des courbes d'essais statiques courant - tension n'a pas permis de déceler des impacts significatifs des surstoechiométries air et hydrogène. Cette première étude a cependant rendu possible, visuellement, la mise en évidence des impacts de la température et des pressions de gaz sur la tension de pile. Par conséquent, pour mieux comprendre, estimer quantitativement les effets des différents facteurs et des éventuelles interactions entre facteurs, nous avons eu recours à la méthode des PE et à ses outils d'analyse expérimentale.

IV.4 ANALYSES DES RESULTATS PAR LA METHODE DES PE

La construction d'un plan d'expériences découle le plus souvent d'un ensemble de questions pour lesquelles les connaissances des expérimentateurs ne permettent pas de laisser entrevoir, spontanément ou à courte échéance, des éléments de réponse. Il convient alors de proposer un plan d'expériences structuré à partir de la campagne expérimentale, dont l'analyse des résultats d'essais permettra de dégager tout ou partie de l'information recherchée.

La méthode des PE débute habituellement par la détermination des objectifs liés à la série d'expériences envisagée et par le choix des facteurs étudiés. De la même façon que les objectifs sont susceptibles de progressivement évoluer en même temps que le problème se précise, l'élaboration de la stratégie peut nous obliger à remettre partiellement en cause certains des choix précédents.

IV.4.1 ANALYSE GLOBALE DES ESSAIS STATIQUES

L'analyse des essais statiques disponibles passe par l'élaboration de plans de criblage. La construction d'un tel plan consiste à extraire du domaine expérimental un nombre suffisant N de combinaisons particulières de paramètres afin d'estimer, de la meilleure façon possible, les p inconnues du futur modèle additif, tout en respectant au mieux les objectifs et les contraintes techniques et/ou économiques de l'étude. Une des premières conditions nécessaires est de disposer d'un nombre N de traitements distincts supérieur ou égal au nombre p d'inconnues.

$$p \leq N \leq N_{\text{Total}} \quad (\text{IV. 1})$$

N_{Total} est le nombre d'essais réalisés lors de la campagne d'essais de 2004 ($N_{\text{Total}} \approx 50$ essais).

Comme nous l'avons mentionné dans le Chapitre II de ce mémoire, il faut que les N traitements distincts retenus dans le dispositif étudié permettent d'estimer les effets moyens et les interactions de la meilleure façon possible (relativement à la notion d'orthogonalité). Pour cela, nous cherchons à obtenir une incertitude à la fois la plus faible et la plus homogène possible pour l'estimation des inconnues du modèle, ce qui se traduit en quelque sorte par une répartition la plus uniforme possible des essais à réaliser au sein du domaine étudié.

Les plans de criblage offrent soit la possibilité d'estimer les effets moyens des facteurs par l'intermédiaire d'un modèle additif sans couplage, ce qui revient à réaliser une étude menant à un plan factoriel fractionnaire (cf. II - 6 - 2), soit la possibilité d'estimer à la fois les effets moyens et les interactions à l'aide d'un modèle additif avec couplage, par l'intermédiaire d'un plan factoriel complet.

En pratique, le choix du modèle a été effectué en fonction de l'objectif de l'étude, du nombre de facteurs à prendre en compte et des contraintes économiques. Les plans factoriels fractionnaires ne permettent pas une estimation de la totalité des interactions, ce qui peut conduire à un manque d'information. Par contre, dans notre cas d'étude, un plan factoriel complet permet par l'ajout d'un nombre d'essais raisonnable de répondre à notre objectif.

IV.4.2 PLAN FACTORIEL COMPLET

L'objectif de la première étude est d'évaluer les performances de la PàC, représentées ici par la tension de pile (réponse U_{pile} mesurée aux bornes du stack et variant suivant le courant de charge), en fonction des conditions de fonctionnement représentées par quatre facteurs : température du stack (T), pressions (P) et surstœchiométries des gaz réactifs (FSA et FSC).

Nous avons sélectionné, parmi les essais statiques déjà réalisés sur la pile Helion 5kW, ceux avec lesquels nous pouvions envisager de construire un plan complet, quitte à réaliser les quelques essais supplémentaires manquants. Le tableau ci-dessous récapitule les facteurs étudiés et leurs niveaux.

Tableau IV- 3 : Les niveaux des facteurs dans le plan complet étudié

Facteurs	Niveau	
	Minimum ($i=-1$)	Maximum ($i=+1$)
FSA	1.1	1.2
FSC	2	2.4
T	40°C	60°C
P	0.8 bar rel.	1 bar rel.

La réponse, la tension de la pile, est mesurée pour des valeurs de courant comprises entre 60 et 120A, avec un pas de 10A. Cette plage de courant correspond à la zone de la courbe de polarisation pour laquelle les références de surstoéchiométries ont pu être respectées.

La colonne Nspact correspond aux numéros des enregistrements affectés aux essais lors du projet SPACT.

Tableau IV- 4 : Présentation du plan complet étudié

N° Exp.	Nspact	FSA	FSC	T	P	U _{pile} à 60A	U _{pile} à 70A	U _{pile} à 80A	U _{pile} à 90A	U _{pile} à 100A	U _{pile} à 110A	U _{pile} à 120A
1	110	-1	-1	-1	-1	31,39	30,77	30,14	29,75	29,36	28,95	28,54
2	83	1	-1	-1	-1	31,7	31,11	30,62	30,13	29,44	28,75	28,14
3	111	-1	1	-1	-1	31,51	30,96	30,40	29,82	29,23	28,64	28,06
4	69	1	1	-1	-1	31,37	30,83	30,29	29,69	29,09	28,51	27,95
5	104	-1	-1	1	-1	32,08	31,57	31,07	30,56	29,99	29,42	29,03
6	106	1	-1	1	-1	32,53	31,78	31,35	30,91	30,42	29,93	29,37
7	103	-1	1	1	-1	32,06	31,53	31,00	30,47	29,94	29,52	29,11
8	92	1	1	1	-1	32,13	31,51	30,89	30,38	29,87	29,37	28,86
9	116	-1	-1	-1	1	31,88	31,20	30,52	30,08	29,65	29,13	28,61
10	97	1	-1	-1	1	31,48	30,72	30,20	29,68	29,13	28,56	28,01
11	117	-1	1	-1	1	32,12	31,52	30,92	30,33	29,75	29,18	28,67
12	118	1	1	-1	1	31,75	31,07	30,48	29,89	29,30	28,71	28,15
13	119	-1	-1	1	1	32,15	31,72	31,28	30,85	30,42	29,93	29,45
14	107	1	-1	1	1	32,59	32,06	31,60	31,13	30,66	30,19	29,74
15	120	-1	1	1	1	32,48	31,96	31,49	31,01	30,40	29,78	29,39
16	121	1	1	1	1	32,72	32,13	31,55	30,98	30,42	30,04	29,65

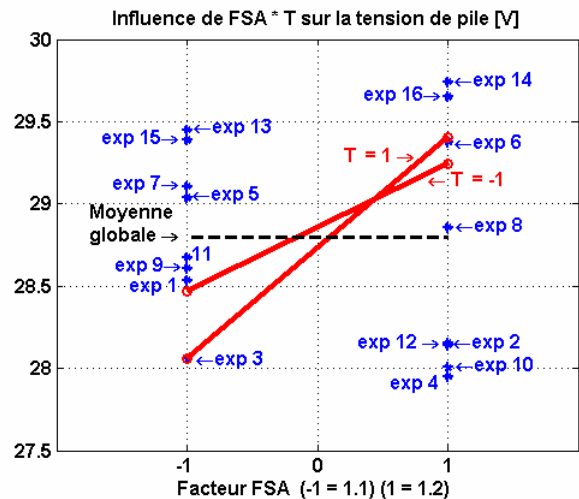
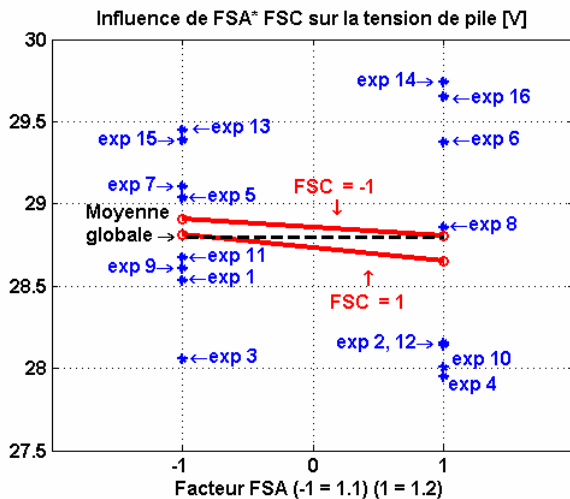
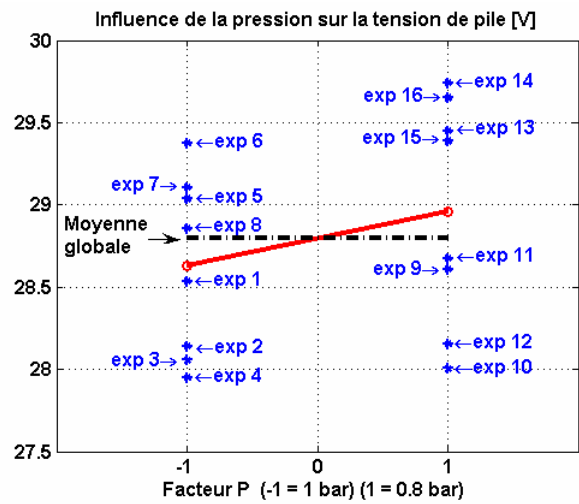
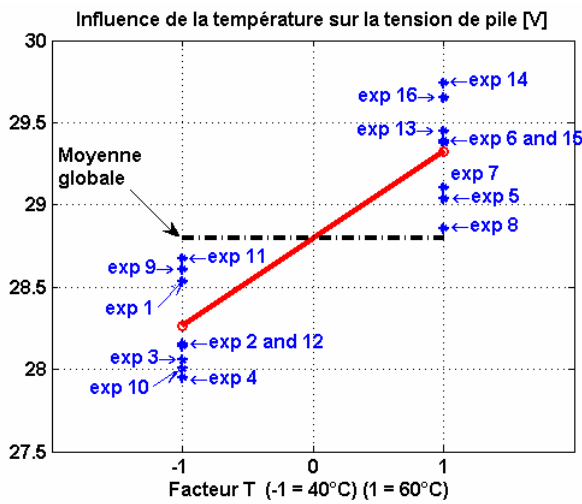
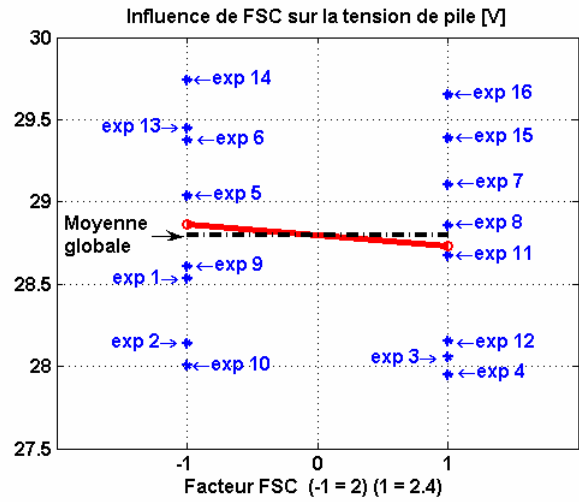
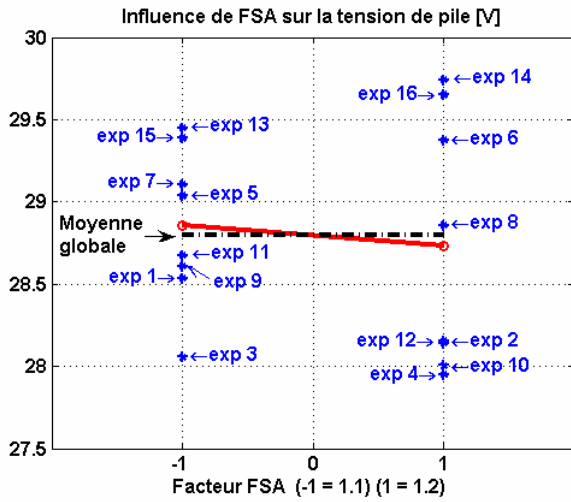
Il est à noter que les essais (les courbes de polarisation) ont été réalisés dans un ordre aléatoire, et donc en utilisant le procédé dit de randomisation. Si le processus étudié et mis en œuvre subit une dérive et que les essais ne sont pas effectués par randomisation, les effets des facteurs risquent d'être amplifiés par les effets des dérives. La randomisation consiste ainsi à choisir au hasard l'ordre des essais de manière à supprimer l'influence des facteurs perturbateurs non identifiés pouvant être corrélée avec l'ordre des essais.

Ici, une dérive pourrait correspondre par exemple à un assèchement progressif des membranes lié à un ordre particulier dans lequel auraient été effectués les relevés.

IV.4.2.1 Analyse graphique du modèle

Nous avons vu dans les deux chapitres précédents qu'il existe différents types de graphiques pour illustrer les effets moyens des facteurs. Nous utilisons ici les plus courants qui sont les graphes des effets moyens et le diagramme de Pareto.

1. Graphes des effets moyens et des interactions



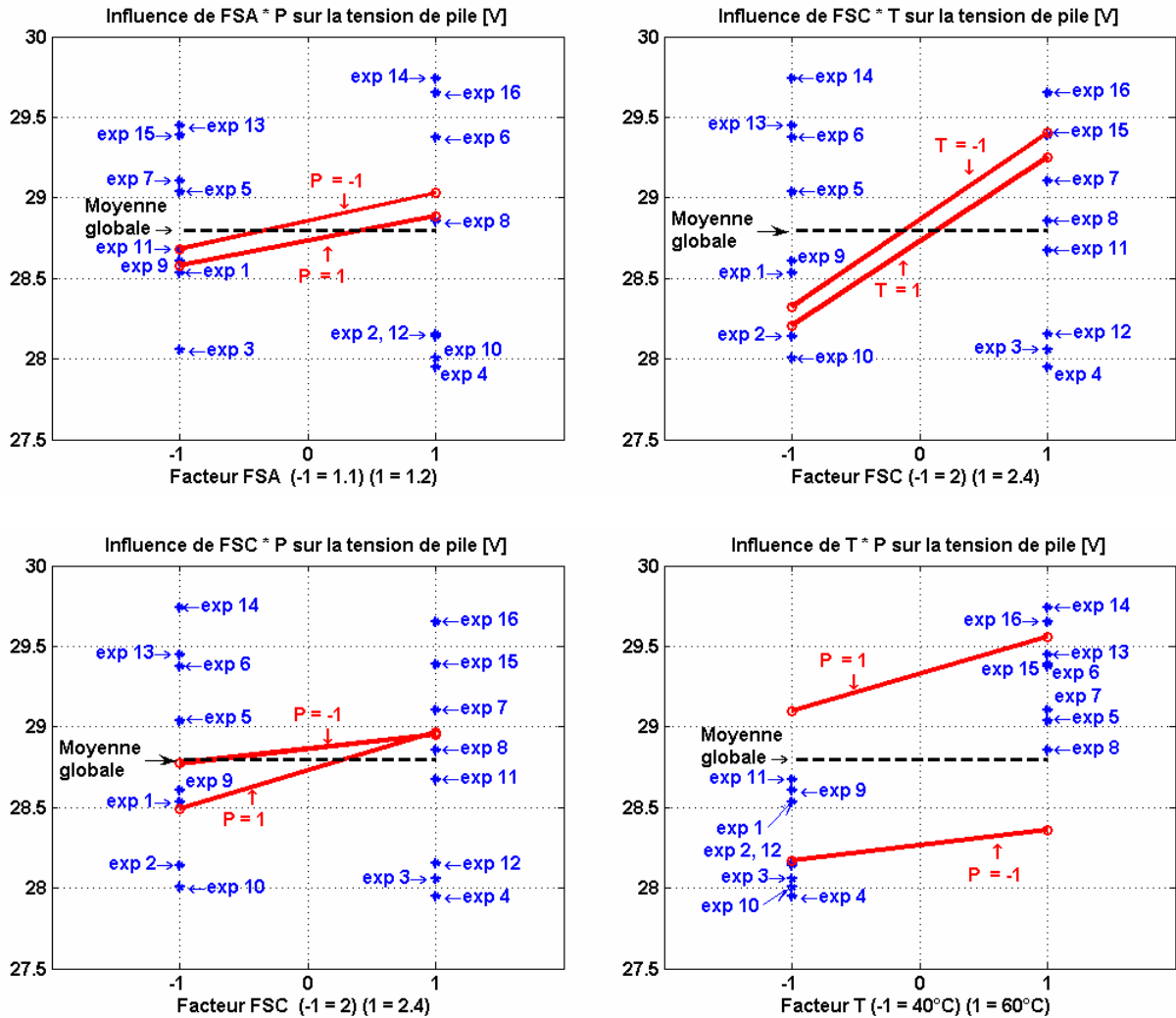


Figure IV- 9 : Graphes des effets moyens et des interactions des quatre facteurs pour un courant de 120A

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

Pour la réponse traduisant la tension de la pile à un courant de 120A, le tracé des effets moyens et des interactions (Figure IV- 9) fait ressortir immédiatement les facteurs et les interactions importantes dans le domaine d'étude considéré. Le facteur température (T) a le plus grand effet sur la variation de la tension ; il est suivi du facteur pression (P). Une augmentation des valeurs de ces paramètres conduit à une élévation du niveau de tension. A 120A, le passage de la température de 40 à 60°C conduit à une augmentation moyenne de la tension de 1.1V environ, tandis qu'une élévation du niveau de pression des gaz de 0.8 à 1bar relatif entraîne un accroissement moyen de la tension de près de 0.4V. Les paramètres FSA et FSC apparaissent comme étant les facteurs ayant le moins d'effet. Grâce aux graphes, l'existence d'importantes interactions a été décelée : les segments de droites relatifs aux interactions FSA × T, FSC × P se croisent distinctement.

L'étude précédente a été réalisée pour un courant de charge donné. Il est à présent possible d'évaluer l'impact de chaque facteur sur la variation de la tension de pile le long de la courbe de polarisation, pour des courants compris entre 60 et 120A (Figure IV- 10). Nous avons choisi ici de ne pas présenter les graphes relatifs aux interactions.

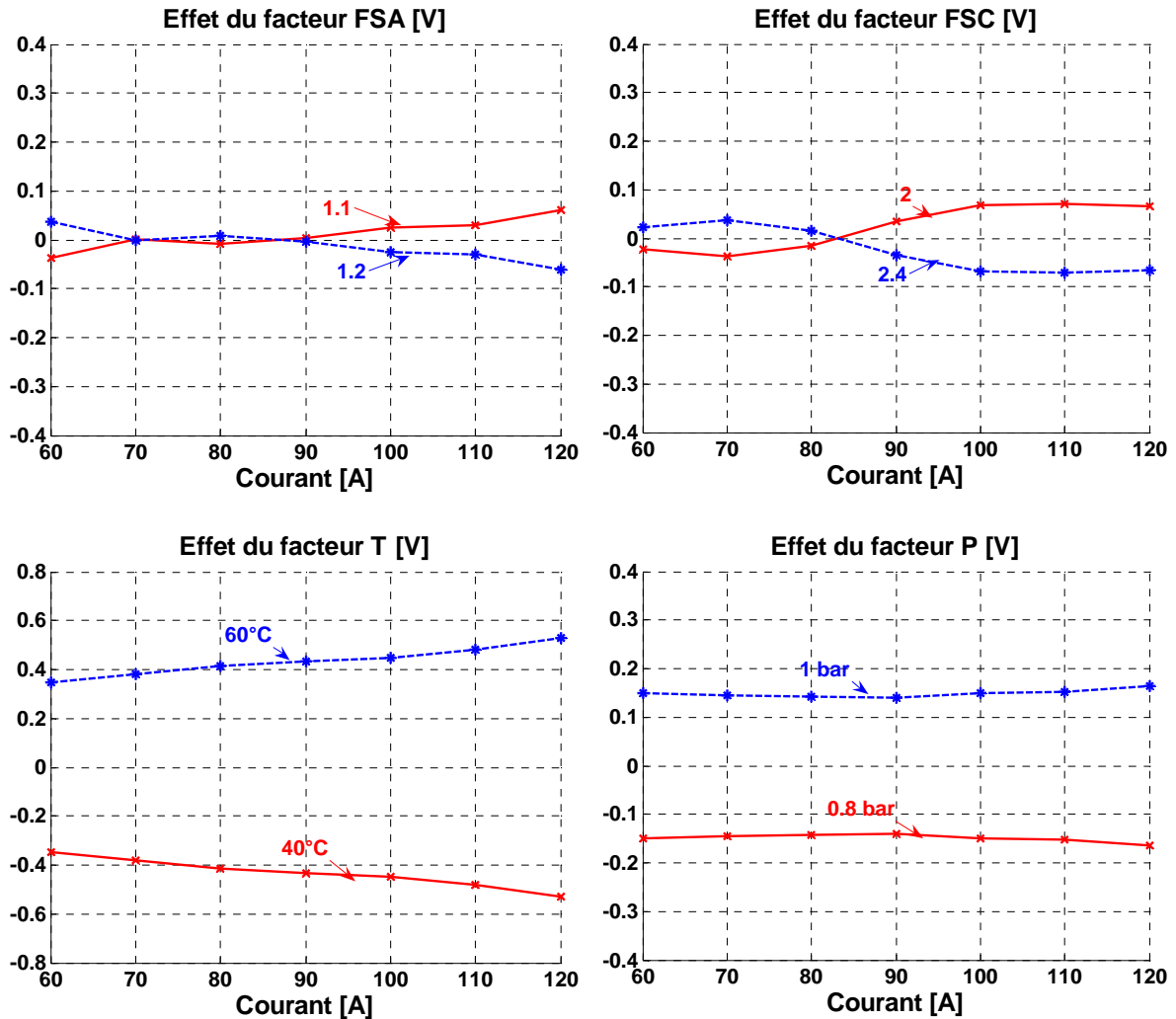


Figure IV- 10 : Graphes des effets des quatre facteurs pour différentes valeurs de courant

Pour des valeurs de courant comprises entre 60 et 120A, correspondant ainsi à un morceau de la courbe de polarisation, nous pouvons remarquer tout d'abord le faible impact des facteurs de surstoechiométries anodique et cathodique ($<0.1V$) sur la tension de la PàC. Il semble que pour un courant de charge supérieur à 90A, la tension de PàC soit légèrement plus haute pour les niveaux bas de FSA et FSC (respectivement égaux à 1.1 et 2). Le fait que les domaines de variation envisagés pour les niveaux des surstoechiométries soient restreints (car choisis autour des conditions nominales spécifiées par le constructeur) peut expliquer la difficulté à estimer leurs impacts sur la tension de pile. Les effets de la température et de la pression sont relativement plus prononcés que les effets des taux de stoechiométries. Ainsi, une augmentation de la température de pile de 40°C à 60°C entraîne une élévation de la tension comprise entre 0.8V et 1.1V environ pour la plage de courant étudiée. L'augmentation des pressions cathode et anode, de 0.8bar relatif à 1bar relatif, conduit aussi à une amélioration des performances électriques de la pile, de près de 0.3V.

2. Diagramme de Pareto

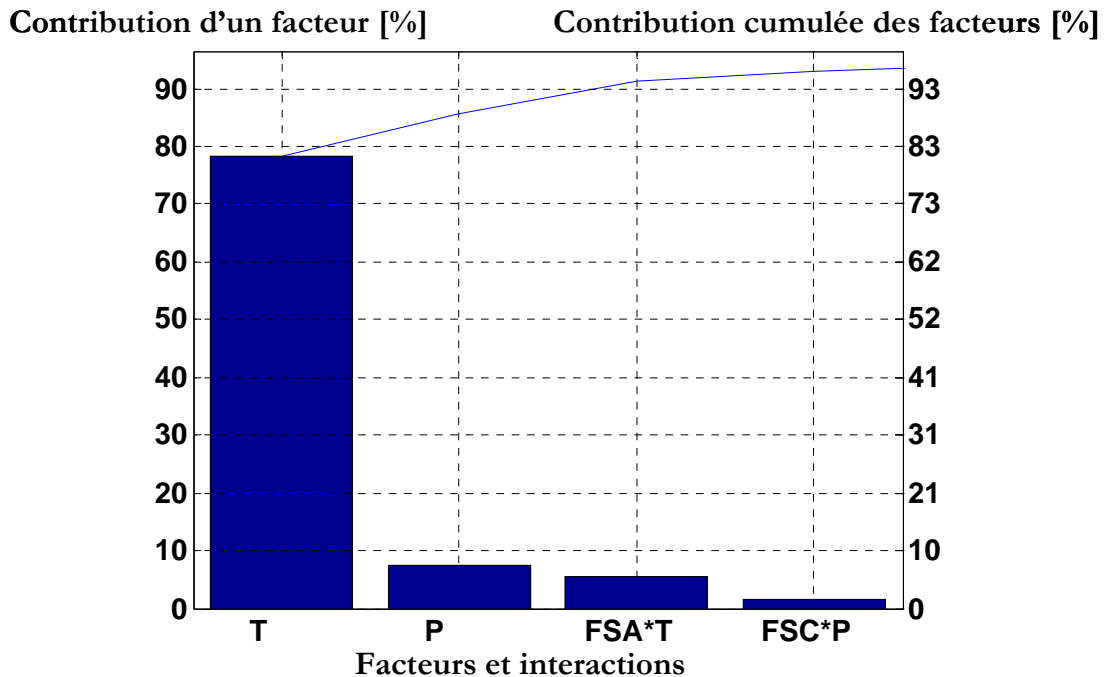


Figure IV- 11 : Diagramme de Pareto relatif à la tension de pile pour un courant de 120A

Le diagramme de Pareto permet de confirmer les résultats obtenus par les tracés des effets moyens et des interactions. Le calcul des contributions provient de l'analyse de la variance du modèle choisi pour décrire la variation de la réponse dans le domaine expérimental. Le diagramme permet d'isoler les facteurs par ordre de contribution décroissante. C'est ainsi que la température du stack apparaît (toujours dans le domaine d'étude choisi) comme le facteur à contrôler impérativement pour jouer sur les performances de la pile. La pression des réactifs, les interactions FSA×T et FSC×P ont des contributions moindres au niveau de tension.

IV.4.2.2 Analyse statistique du modèle

L'analyse statistique représente une aide à l'interprétation des résultats. Dans le cas présent, l'analyse statistique permet d'identifier les effets probablement « significatifs » ou « actifs » des facteurs. L'analyse statistique fait appel à la mise en œuvre de tests statistiques, procédures bien définies qui permettent de traduire à partir d'une probabilité la pertinence d'un modèle et le caractère significatif des effets moyens qu'il permet d'identifier [Kar04]. Nous utiliserons dans ce chapitre deux méthodes : la méthode de Daniel et l'analyse de la variance.

1. Méthode de Daniel

Dans les études par criblage, les exigences économiques n'autorisent pas souvent les possibilités de répétition du plan d'expériences dans son intégralité. Ceci est d'autant plus vrai quand les mesures sont longues à réaliser. Ce constat a suscité depuis longtemps le développement de nombreuses méthodes autorisant une approche d'analyse statistique en l'absence de répétition, ce qui se traduit en anglais par la locution *Unreplicated Factoriel Design*. Ainsi, la méthode de Daniel proposée en 1959 permet de tester graphiquement la normalité de la répartition des valeurs des effets [Gou96] [EXP05]. Pour cela, leurs valeurs sont reportées sur

l'axe des abscisses, alors que les ordonnées donnent une échelle de probabilités à distribution normale (obtenue par la transformation d'une échelle régulière linéaire de valeurs par utilisation de la fonction normale de répartition inverse). Si la répartition des valeurs d'effets est normale, les points ainsi reportés doivent s'aligner sur une droite. Si un effet ne vérifie pas cette condition, cela signifie qu'il s'éloigne de la normalité, et donc qu'il est susceptible d'être significatif. Le facteur ou l'interaction correspondant(e) peut donc être influent(e) dans ce cas.

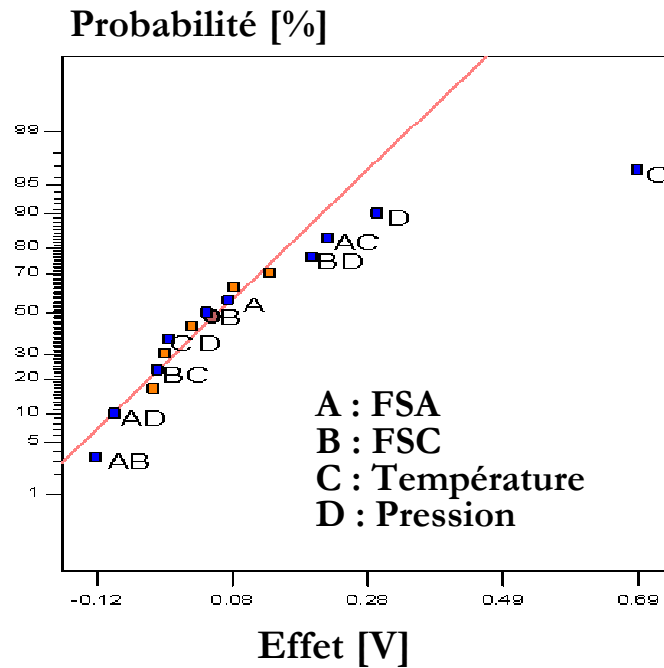


Figure IV- 12 : Graphique de Daniel pour la tension de pile délivrée à un courant de 60A

La Figure IV- 12 a été établie au moyen du logiciel Design-Expert [De6]. Celui-ci nous a permis de vérifier des résultats obtenus avec nos programmes propres développés sous Matlab [MatTM]. Le logiciel Design-Expert n'a pas été conçu spécifiquement pour mener des analyses sur les PàC ; il offre néanmoins des possibilités intéressantes en termes de représentations graphiques particulières, telles que le graphe de Daniel.

La répartition des valeurs des effets est normale. Les points reportés sont presque alignés sur une droite. Les effets qui s'écartent de la droite et qui sont considérés comme « significatifs ou probablement actifs » sont : le facteur C (température) suivis du facteur D (pression) et des interactions AC (FSA × T) et BD (FSC × P). Ce graphique confirme donc l'interprétation des analyses graphiques précédemment menées.

Remarque :

Il existe dans la littérature une autre méthode d'analyse statistique, la méthode de Lenth, qui est plus récente et qui consiste à estimer une pseudo erreur-type pour mettre en œuvre un test statistique dont le résultat se traduit par le tracé des limites de signification sur le tracé des graphes des effets [Exp05] [Kar04].

2. Analyse de la variance (ANOVA)

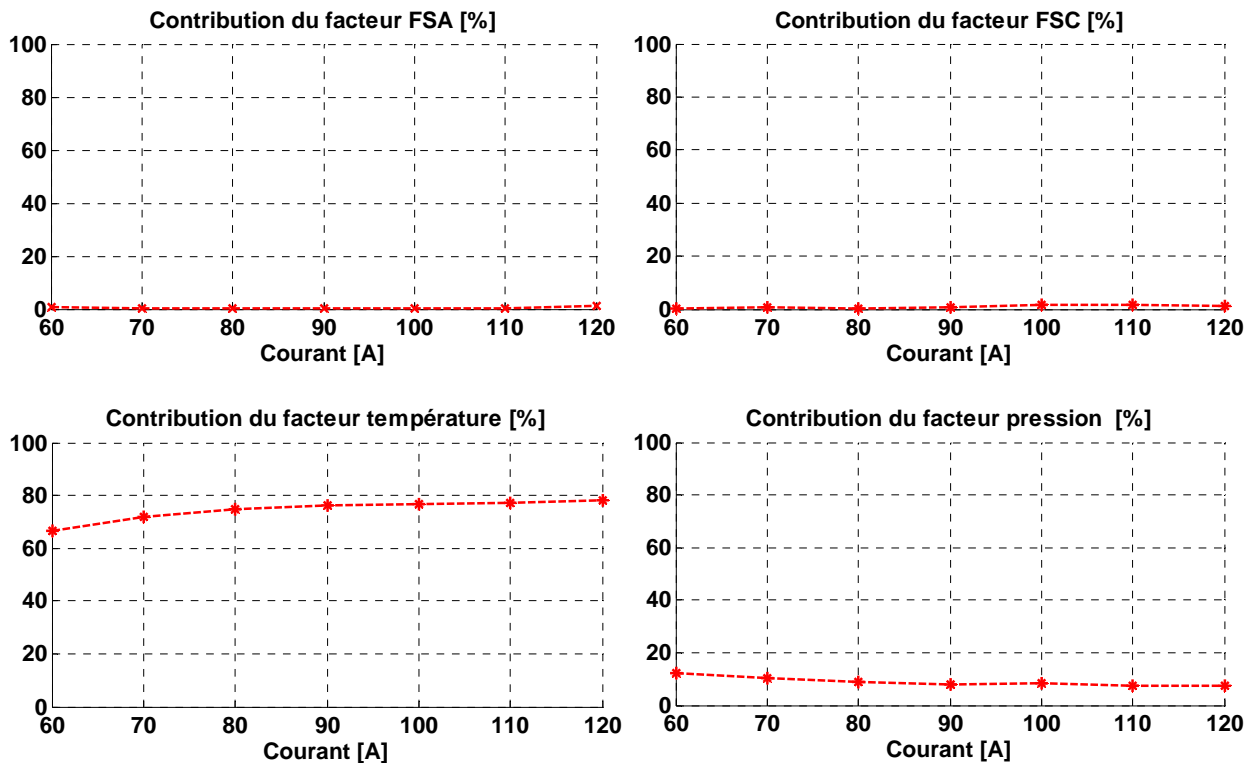
Au chapitre précédent, nous avons vu comment l'analyse de la variance permettait de tester l'effet d'un facteur par comparaison avec un autre.

Tableau IV- 5 Exemple d'ANOVA pour la tension de pile à un courant de 120A

Source de variation	d.d.l.	S.C.E	CTR %	Carrés Moyens	F _{obs}	Probabilité
FSA	1	0.0606	1.05	0.0606	1.52	0.2726
FSC	1	0.0695	1.2	0.0695	1.74	0.2441
T	1	4.4964	78.28	4.4964	112.67	0.0001
P	1	0.4268	7.44	0.4268	10.7	0.0222
FSA*FSC	1	0.0035	0.062	0.0035	0.09	0.7773
FSA*T	1	0.3234	5.63	0.3234	8.1	0.036
FSA*P	1	0.0016	0.028	0.0016	0.04	0.8488
FSC*T	1	0.0012	0.021	0.0012	0.03	0.8676
FSC*P	1	0.0868	1.51	0.0868	2.18	0.2003
T*P	1	0.0746	1.3	0.0746	1.87	0.2296
Erreur	5	0.1995	0.1995	0.0399		
Total	15	5.7442				

La première analyse de la variance avec interactions, réalisée pour un courant de 120A, nous montre l'effet très prépondérant du facteur température avec une contribution représentant 78% de la contribution totale. Celui-ci est suivi du facteur pression qui est significatif également. Par contre, les influences des deux facteurs de surstoéchiométries anode et cathode sur la tension de pile sont faibles et non significatives. En ce qui concerne les interactions, on note la présence de l'interaction FSA × T.

Cette étude a été renouvelée le long de la courbe de polarisation, pour différentes valeurs de courant allant de 60A jusqu'à 120A par paliers de 10A.



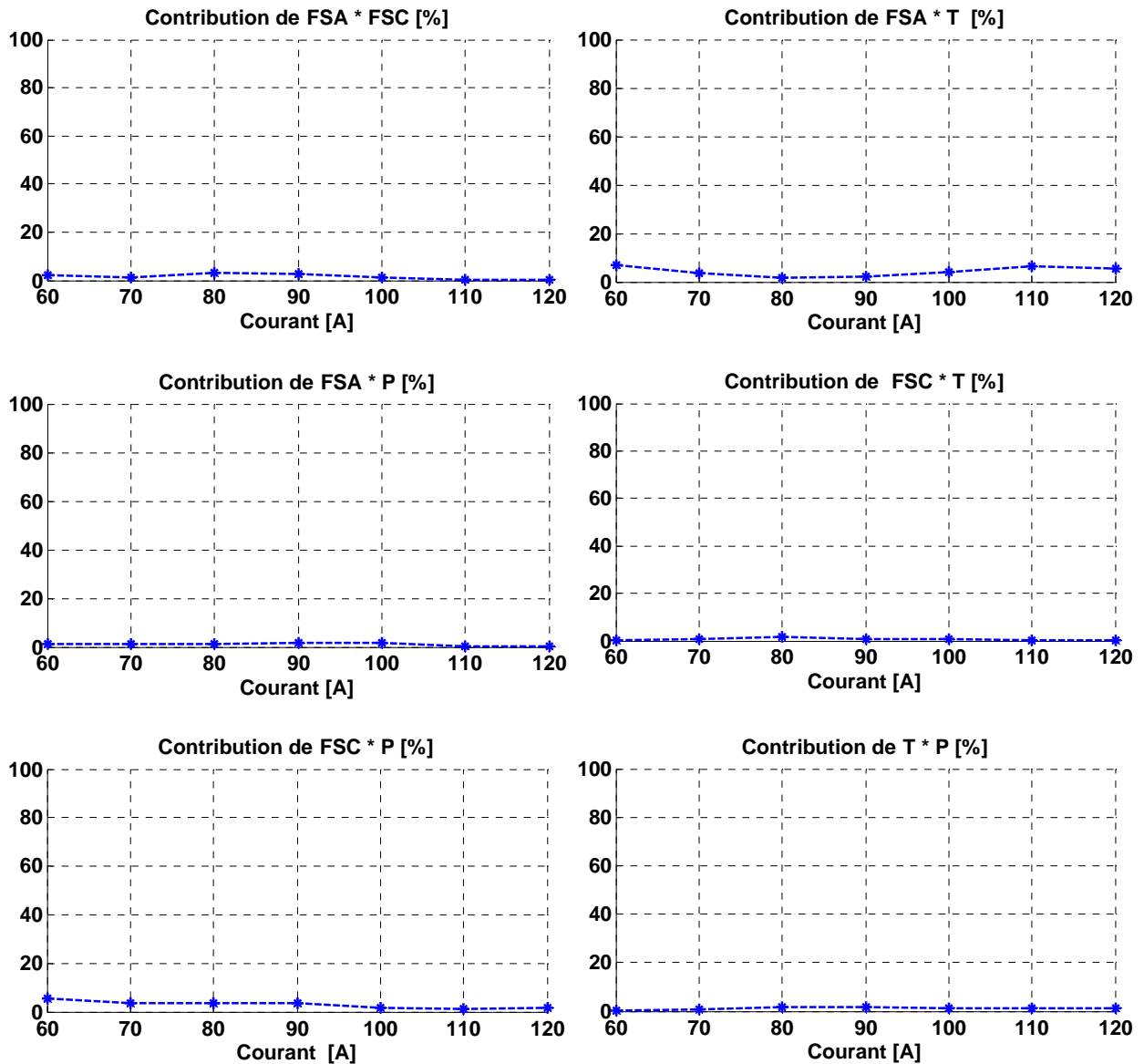


Figure IV- 13 : Graphes de contributions pour différents facteurs et interactions, sur une plage de courant allant de 60 à 120A

Le tracé des courbes de contribution pour différents courant de charge (Figure IV- 13) confirme l'importance de la température (contribution proche de 75%), de la pression ($\approx 10\%$) et de l'interaction $FSA \times T$ ($\approx 5\%$) sur la variation de la tension de pile. La représentation des résultats du test de Fisher (Figure IV- 14) traduit le caractère significatif des effets des facteurs température et pression (seuil du test de Fisher - Snedecor fixé à 0.05) sur la plage de courant considérée. L'interaction $FSA \times T$ apparaît quant à elle significative pour des valeurs de courants supérieures à 100A.

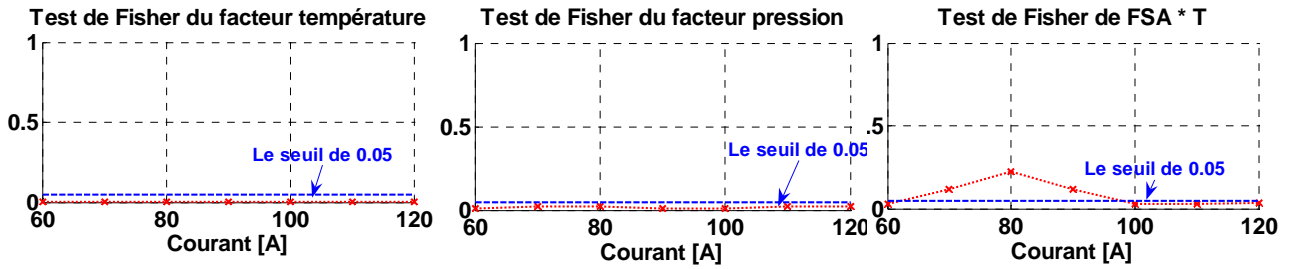


Figure IV- 14 : Tests de Fisher réalisés pour la température, la pression et l'interaction FSA×T

IV.4.2.3 Analyse mathématique des résultats d'essais

L'analyse mathématique des résultats consiste à estimer les p inconnues du modèle.

1. Modèle empirique (statistique)

Les modèles additifs avec couplage sont associés aux études de classement et de comparaison des effets moyens des facteurs et des interactions (II-7). La forme générale du modèle s'écrit alors :

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i \cdot x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \varepsilon \quad (\text{IV. 2})$$

Cette écriture reflète bien les objectifs de l'étude (détermination des effets et des interactions significatifs) en permettant l'identification du poids de chacun des niveaux des facteurs par le symbole β_i et du poids de chacune des interactions par le symbole β_{ij} .

La connaissance du nombre de facteurs k (ici, $k=4$) et du nombre de modalités ($m_i=2$ et $m_j=2$) attribuées à chacun des facteurs et interactions permet d'obtenir immédiatement le nombre d'inconnues p :

$$p = 1 + \sum_{i=1}^k (m_i - 1) + \sum_{j \neq i} (m_i - 1)(m_j - 1) \quad \Rightarrow \quad p = 11 \text{ inconnues}$$

La méthode relative à la construction du modèle a été décrite dans le Chapitre III. Elle est appliquée ici à la tension de pile U_{pile} et l'équation matricielle associée est la suivante :

$$\begin{aligned} \hat{U}_{\text{pile}(I)} = & M + [E_{\text{FSA}(-)} \quad E_{\text{FSA}(+)}][\text{FSA}] + [E_{\text{FSC}(-)} \quad E_{\text{FSC}(+)}][\text{FSC}] \\ & + [E_{\text{T}(-)} \quad E_{\text{T}(+)}][\text{T}] + [E_{\text{P}(-)} \quad E_{\text{P}(+)}][\text{P}] \\ & + [\text{FSA}]^t \begin{bmatrix} I_{\text{FSA}(-)\text{FSC}(-)} & I_{\text{FSA}(-)\text{FSC}(+)} \\ I_{\text{FSA}(+)\text{FSC}(-)} & I_{\text{FSA}(+)\text{FSC}(+)} \end{bmatrix} [\text{FSC}] + [\text{FSA}]^t \begin{bmatrix} I_{\text{FSA}(-)\text{T}(-)} & I_{\text{FSA}(-)\text{T}(+)} \\ I_{\text{FSA}(+)\text{T}(-)} & I_{\text{FSA}(+)\text{T}(+)} \end{bmatrix} [\text{T}] \\ & + [\text{FSA}]^t \begin{bmatrix} I_{\text{FSA}(-)\text{P}(-)} & I_{\text{FSA}(-)\text{P}(+)} \\ I_{\text{FSA}(+)\text{P}(-)} & I_{\text{FSA}(+)\text{P}(+)} \end{bmatrix} [\text{P}] + [\text{FSC}]^t \begin{bmatrix} I_{\text{FSC}(-)\text{T}(-)} & I_{\text{FSC}(-)\text{T}(+)} \\ I_{\text{FSC}(+)\text{T}(-)} & I_{\text{FSC}(+)\text{T}(+)} \end{bmatrix} [\text{T}] \\ & + [\text{FSC}]^t \begin{bmatrix} I_{\text{FSC}(-)\text{P}(-)} & I_{\text{FSC}(-)\text{P}(+)} \\ I_{\text{FSC}(+)\text{P}(-)} & I_{\text{FSC}(+)\text{P}(+)} \end{bmatrix} [\text{P}] + [\text{T}]^t \begin{bmatrix} I_{\text{T}(-)\text{P}(-)} & I_{\text{T}(-)\text{P}(+)} \\ I_{\text{T}(+)\text{P}(-)} & I_{\text{T}(+)\text{P}(+)} \end{bmatrix} [\text{P}] \end{aligned} \quad (\text{IV. 3})$$

À partir des résultats expérimentaux, et des modes de calcul des effets et des interactions déjà évoqués dans les chapitres précédents, nous pouvons maintenant donner l'expression du modèle sous sa forme numérique.

$$\begin{aligned}
 \hat{U}_{\text{pile}_{(120A)}} = & 28.7958 + 0.0615 \cdot [+1 \ -1][FSA] + 0.0659 \cdot [+1 \ -1][FSC] \\
 & - 0.5301 \cdot [+1 \ -1][T] + 0.1633 \cdot [+1 \ -1][P] \\
 & + 0.0149 \cdot [FSA]^t \begin{bmatrix} +1 & -1 \\ -1 & +1 \end{bmatrix} [FSC] - 0.1422 \cdot [FSA]^t \begin{bmatrix} +1 & -1 \\ -1 & +1 \end{bmatrix} [T] \\
 & - 0.0100 \cdot [FSA]^t \begin{bmatrix} +1 & -1 \\ -1 & +1 \end{bmatrix} [P] - 0.0088 \cdot [FSC]^t \begin{bmatrix} +1 & -1 \\ -1 & +1 \end{bmatrix} [T] \\
 & + 0.0737 \cdot [FSC]^t \begin{bmatrix} +1 & -1 \\ -1 & +1 \end{bmatrix} [P] + 0.0683 \cdot [T]^t \begin{bmatrix} +1 & -1 \\ -1 & +1 \end{bmatrix} [P]
 \end{aligned} \tag{IV. 4}$$

Remarque :

Les vecteurs $[FSA]$, $[FSC]$, $[T]$ et $[P]$ sont des indicateurs de niveau (Cf. III.2.5).

Une des hypothèses faites lors du choix du nombre de niveaux des facteurs, égal à deux pour chacun d'entre eux, implique une linéarité de ceux-ci à l'intérieur de l'intervalle $[-1 \ 1]$, exprimé en coordonnées centrées réduites ou valeurs codées. Leurs évolutions peuvent être représentées sous la forme de fonctions affines.

L'équation de la tension exprimée en valeurs réelles, c'est à dire avec des paramètres prenant leurs véritables valeurs (notées X_r), est :

$$\begin{aligned}
 \hat{U}_{\text{pile}_{(120A)}} = & 28.7958 - 0.0615 \times (20 \times FSA_r - 23) - 0.0659 \times (5 \times FSC_r - 11) \\
 & + 0.5301 \times (0.1 \times T_r - 5) - 0.1633 \times (10 \times P_r - 9) \\
 & - 0.016 \times (20 \times FSA_r - 23) \times (5 \times FSC_r - 11) \\
 & + 0.14 \times 10^{-3} \times (20 \times FSA_r - 23) \times (0.1 \times T_r - 5) \\
 & - 9.375 \times 10^{-3} \times (20 \times FSA_r - 23) \times (10 \times P_r - 9) \\
 & - 6.875 \times 10^{-3} \times (5 \times FSC_r - 11) \times (0.1 \times T_r - 5) \\
 & + 0.072 \times (5 \times FSC_r - 11) \times (10 \times P_r - 9) \\
 & + 0.069 \times (0.1 \times T_r - 5) \times (10 \times P_r - 9)
 \end{aligned} \tag{IV. 5}$$

En choisissant de ne pas faire apparaître les interactions $FSA \times FSC$, $FSA \times T$, $FSA \times P$ et $FSC \times T$, l'équation exprimée en valeurs réelles est donnée par :

$$\begin{aligned}
 \hat{U}_{\text{pile}_{(120A)}} = & 39.99 - 1.23 \times FSA_r - 3.5695 \times FSC_r - 0.0091 \times T_r + 13.003 \times P_r \\
 & + 3.6 \times FSC_r \times P_r + 0.069 \times T_r \times P_r
 \end{aligned} \tag{IV. 6}$$

2. Problème de la qualité descriptive du modèle

Pour savoir si le modèle explique bien l'ensemble des résultats, le coefficient de détermination R^2 est calculé (II.7.2.2). Nous rappelons ici d'une part que plus R^2 est grand, meilleur est le modèle. Et d'autre part que si le nombre d'expériences est égal au nombre d'inconnues du système, le coefficient R^2 est toujours égal à 1. C'est pour éviter cela que le coefficient de détermination ajusté R^2_a a été introduit. De même que pour R^2 , le meilleur modèle sera obtenu pour R^2_a maximum.

Tableau IV- 6 : Exemples de résultats de calcul des coefficients R^2 et R^2_a

	Pour I=60A	Pour I=120A
le coefficient R^2	0.9981	0.9639
le coefficient R^2_a	0.9708	0.9029

Ici, les valeurs du facteur de détermination R^2 sont très proches de 1, ce qui reflète l'excellente qualité du modèle. De même, les valeurs du coefficient de détermination ajusté indiquent que le modèle postulé est aussi bien ajusté.

3. Analyse des résidus

L'analyse des résidus a pour objectif de tester la validité d'un modèle de régression. Elle permet de déceler les défaillances d'un modèle.

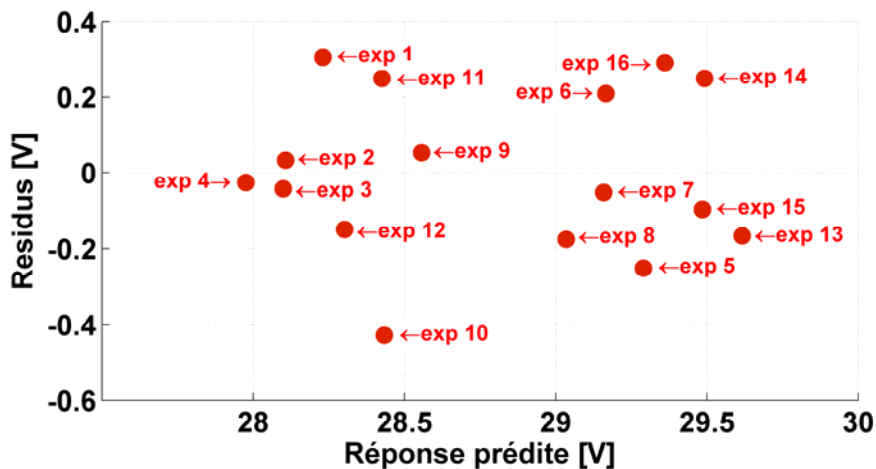


Figure IV- 15 : Tracé des résidus en fonction de la valeur de la réponse calculée à partir du modèle.

L'axe horizontal du graphe de la Figure IV- 15 matérialise la variation de la réponse calculée à partir de la forme canonique du modèle donnant la réponse prédite (II. 7). L'axe vertical matérialise la variation des résidus, définis par la différence entre la valeur observée et la valeur calculée par le modèle, pour chacun des traitements du PE.

L'analyse du graphe est assez simple. En effet, il s'agit de vérifier que la représentation des résidus ne laisse apparaître aucune structure géométrique particulière (droite par exemple).

IV.4.2.4 Bilan et conclusion quant à l'influence des paramètres T, P, FSA et FSC sur la tension de pile

Les résultats de cette étude nous permettent de distinguer les facteurs importants, qui ont des effets significatifs sur la tension dans le domaine expérimental choisi, de ceux qui peuvent être négligés. Les paramètres importants sont la température du stack (T) et la pression des gaz réactifs (P). Les paramètres négligeables sont ici les surstoéchiométries FSA et FSC. En outre, un couplage fort entre FSA et la température ($FSA \times T$) a été détecté. Ce premier plan de criblage met bien en évidence les paramètres qui ont peu d'influence sur le système étudié et permet de choisir au mieux ceux qui semblent les plus intéressants pour une étude ultérieure plus précise.

IV.4.3 PLAN COMPLET POUR L'ETUDE DE LA PRESSION ET DE LA TEMPERATURE (P ET T)

Afin d'identifier plus précisément les influences de la température et de la pression de gaz sur le rendement électrique de la PàC, un deuxième plan d'expérience est mis en œuvre. Dans cette deuxième étude par PE, les facteurs considérés ne sont plus que la pression des gaz (P) et la température de pile (T) (avec 3 niveaux pour la pression et 4 niveaux pour la température). Les niveaux adoptés pour les facteurs se résument dans le Tableau IV- 7. La réponse U_{stack} demeure la tension délivrée par la pile pour différents courants.

Tableau IV- 7 : Niveaux des facteurs adoptés

Facteurs	Niveaux			
	(i=1)	(i=2)	(i=3)	(i=4)
P	0.6 bar rel.	0.8 bar rel	1 bar rel.	
T	30°C	40°C	50°C	60°C

Les résultats utiles issus des courbes de polarisation sont choisis parmi tous les essais statiques disponibles enregistrés en 2004.

Tableau IV- 8 : Plan complet pour les facteurs P et T ; résultats d'essais pour différents courants de la courbe de polarisation.

N° exp	Nspact	P	T	U_{stack} à 50A	U_{stack} à 60A	U_{stack} à 70A	U_{stack} à 80A	U_{stack} à 90A	U_{stack} à 100A
1	95	1	1	31.59	30.90	30.20	29.66	29.11	28.46
2	98	1	2	32.16	31.58	31.01	30.35	29.69	29.17
3	100	1	3	32.57	31.74	31.22	30.70	30.16	29.62
4	108	1	4	32.81	32.17	31.57	30.97	30.38	29.80
5	94	2	1	31.98	31.26	30.53	29.88	29.24	28.80
6	97	2	2	32.27	31.69	31.11	30.62	30.13	29.43
7	99	2	3	32.69	32.09	31.50	30.98	30.47	29.95
8	107	2	4	33.27	32.52	31.77	31.346	30.91	30.42
9	113	3	1	31.60	30.98	30.43	29.88	29.31	28.74
10	83	3	2	32.23	31.47	30.72	30.20	29.68	29.10
11	85	3	3	32.86	32.14	31.49	30.84	30.36	29.89
12	106	3	4	33.11	32.59	32.06	31.57	31.09	30.64

1. Graphe des effets moyens

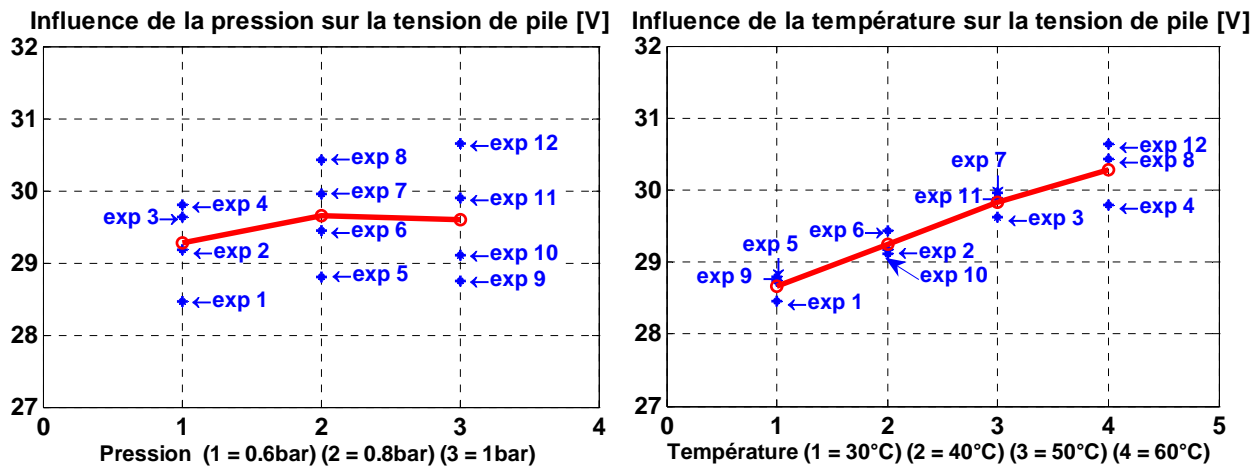


Figure IV- 16 : Tracés des effets moyens pour un courant de 100A

L'analyse des graphes des effets moyens (Figure IV- 16) montre clairement l'effet de la température car une augmentation de la température de pile (de 30°C à 60°C) mène à une augmentation de la tension de pile. Par contre, en ce qui concerne le facteur pression, une augmentation de 0.6bar à 0.8bar conduit à une augmentation de la tension de pile, alors qu'une augmentation de 0.8 à 1 bar mène à une légère diminution des performances électriques de la pile. De plus, avec trois niveaux pour le facteur pression et quatre niveaux pour le facteur température, l'hypothèse de linéarité des facteurs considérés peut être examinée.

2. Effets de la pression et de la température pour différents courants

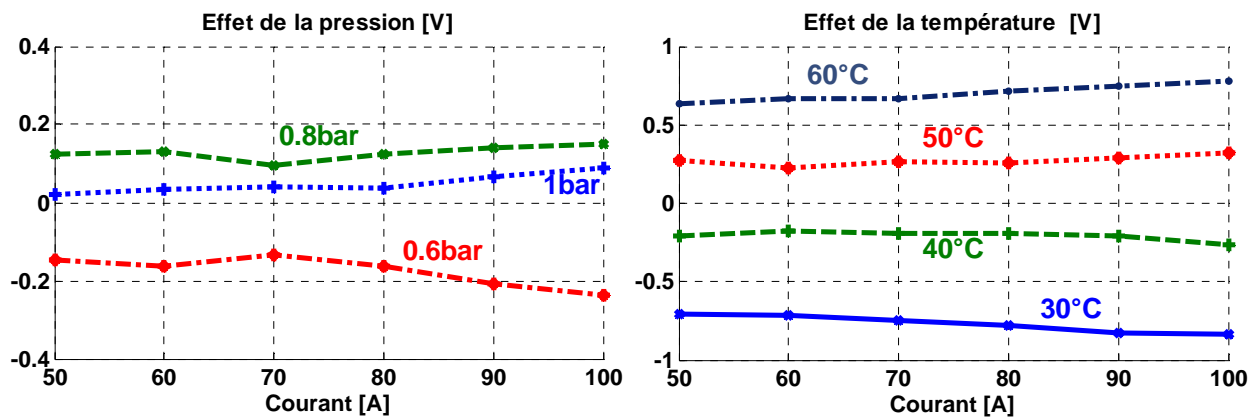


Figure IV- 17 : Tracés des effets moyens pour des courants compris entre 50 à 100A.

L'analyse des résultats faite sur une portion de la courbe de polarisation, entre 50 et 100A, confirme l'effet très important de la température comparé à celui de la pression. Nous pouvons aussi à nouveau remarquer la linéarité du facteur température et la non linéarité du facteur pression dans le domaine expérimental choisi.

3. Diagramme de Pareto

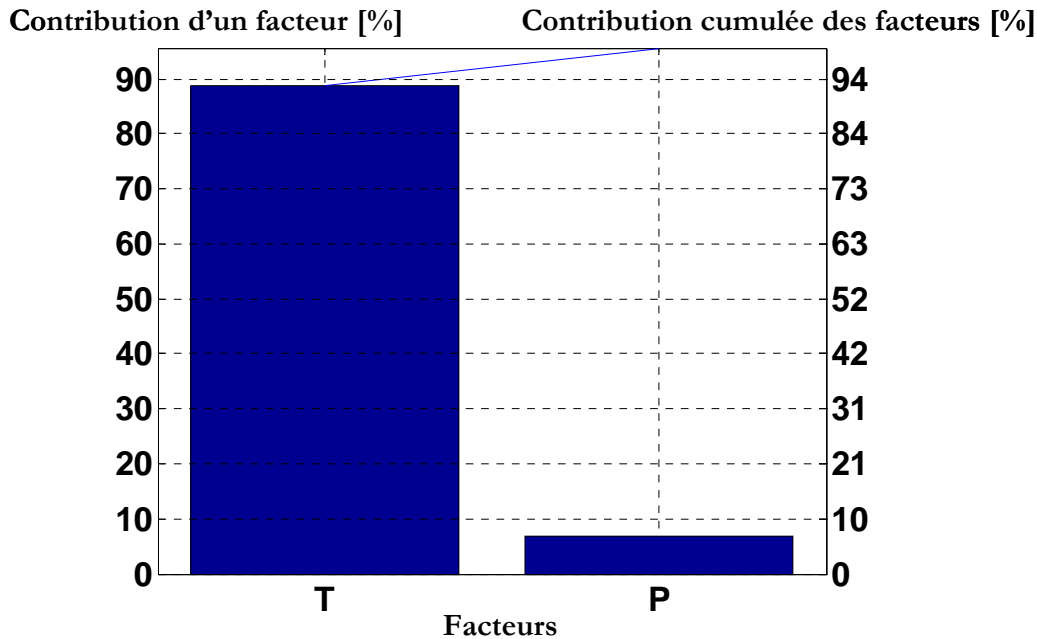


Figure IV- 18 : Diagramme de Pareto pour un courant de pile de 100A

Le diagramme de Pareto relatif à la tension de pile obtenue pour un courant de 100A permet de distinguer nettement le rôle de la température, facteur qui à lui seul contribue à environ 90% de la variation de la réponse.

IV.4.3.1 Analyse statistique

L'analyse statistique nécessite la mise en œuvre de tests appropriés. Ces derniers constituent des procédures bien définies et souvent normalisées afin d'apporter, généralement sous la forme d'une probabilité, un élément de réponse par rapport à une hypothèse émise.

1. L'analyse de la variance

L'ANOVA et en particulier le test de Fisher-Snedecor vont nous indiquer si le modèle permet d'établir une relation causale entre la variation des facteurs et la réponse ou si, à contrario les changements observés sur la réponse dépendent plutôt d'une fluctuation aléatoire dans le domaine expérimental considéré.

Il s'agit en pratique de décomposer la variabilité selon (au moins) deux critères :

- la variabilité non expliquée ou résiduelle, entre un terme estimé et la vraie valeur mesurée. Elle est notée CM_r . Cette variabilité se retrouve dans l'erreur ϵ du modèle.
- la variabilité expliquée par le modèle, notée CM_a par exemple pour la variance due au facteur A. Cette variabilité se retrouve alors dans le modèle au niveau du coefficient β relatif au facteur A.

En pratique, la valeur du rapport CM_a/CM_r obtenu est comparée à une loi de F, en se donnant un risque α (cf. II.6.5). Si la valeur obtenue est trop grande, l'effet du facteur A est déduit.

Tableau IV- 9 : Exemple d'ANOVA sans interaction appliquée à la tension de pile pour un courant de 100A.

Source de variation	ddl	SCE	CTR %	Carrés Moyens	F _{obs}	Probabilité
P	2	0.3486	6.95	0.1743	4.77	0.0577
T	3	4.4454	88.67	1.4818	40.51	0.0002
Erreur	6	0.2195	4.38	0.0365		
Total	11	5.0136				

Le Tableau IV- 9 est un exemple de résultats d'ANOVA sans interaction, obtenus pour une valeur du courant de 100A. Les valeurs calculées pour F_{obs} et pour le test de Fisher confirment le caractère très significatif de la variable température.

2. Contributions

La figure ci-dessous (Figure IV- 19) représente les courbes de contribution des facteurs pression et température, le long de la courbe de polarisation. Les contributions des facteurs pression et température sont quasiment stables pour des courants compris entre 50 et 100A. La contribution de la température à la tension est très majoritaire (près de 90%).

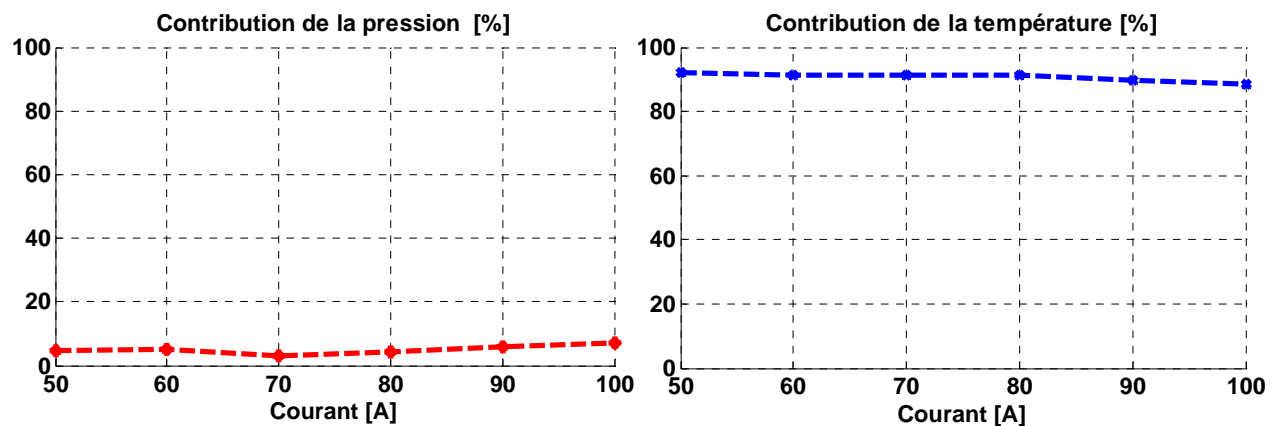


Figure IV- 19 : Graphes de contribution des facteurs.

IV.4.3.2 Analyse mathématique

Comme dans tout ce chapitre, l'analyse mathématique consiste en premier lieu à estimer les p inconnues du modèle.

1. Modèle empirique

Le modèle matriciel exprimant la tension de la PàC en fonction de la pression et de la température s'écrit sous la forme suivante :

$$\hat{U}_{\text{stack}(I)} = M + [E_{P(1)} \quad E_{P(2)} \quad E_{P(3)}][P] + [E_{T(1)} \quad E_{T(2)} \quad E_{T(3)} \quad E_{T(4)}][T] \quad (\text{IV. 7})$$

$$\hat{U}_{\text{stack}(100A)} = 29.506 + [-0.238 \quad 0.1487 \quad 0.089][P] + [-0.835 \quad -0.264 \quad 0.318 \quad 0.782][T]$$

Exemple de calcul pour un courant de 100A :

Pour P : niveau 3 = 1bar

Pour T : niveau 4 = 60°C

$$\hat{U}_{\text{stack}(100A)} = 29.506 + [-0.238 \quad 0.1487 \quad 0.089][P] + [-0.835 \quad -0.264 \quad 0.318 \quad 0.782][T]$$

$$\hat{U}_{\text{stack}(100A)} = 29.506 + [-0.238 \quad 0.148 \quad 0.089] \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} + [-0.835 \quad -0.264 \quad 0.318 \quad 0.782] \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (\text{IV. 8})$$

$$\hat{U}_{\text{stack}(100A)} = 29.506 + 0.089 + 0.782 = 30.378 \quad (\text{Modèle})$$

$$U_{\text{stack}(100A)} = 30.641 \quad (\text{Mesure})$$

$$\varepsilon = U_{\text{stack}(100A)} - \hat{U}_{\text{stack}(100A)} = 0.263$$

2. Qualité du modèle (R^2 , R_a^2)

Il convient maintenant de considérer les tests statistiques et les coefficients de détermination R^2 et R^2 ajusté (R_a^2), comme des outils d'aide à la décision. En effet, la seule observation des équations obtenues ne permet pas de conclure sur la qualité du modèle retenu.

Ainsi, dans notre étude, pour $I=100A$, nous avons : $R^2 = 0.9542$ et $R_a^2 = 0.9370$.

D'après les résultats relatifs aux coefficients de détermination R^2 , R_a^2 , pour des courants allant de 50A jusqu'à 100A, la qualité descriptive du modèle est très satisfaisante.

IV.4.4 PLAN COMPLET RESTREINT (2 NIVEAUX POUR T / 3 NIVEAUX POUR P)

Afin de diminuer encore le nombre d'essais, et pour tenir compte des dernières observations concernant la linéarité du facteur T (température de pile) et la non linéarité du facteur P (pression des gaz), nous choisissons de ramener le nombre de niveaux à deux pour le facteur température et de conserver trois niveaux pour le facteur pression. Les niveaux adoptés pour les facteurs sont donnés dans le Tableau IV- 10.

Tableau IV- 10 : Niveaux adoptés pour les facteurs dans le plan complet restreint P, T

Facteurs	Niveau		
	(i=1)	(i=2)	(i=3)
P	0.6 bar rel.	0.8 bar rel	1 bar rel.
T	30°C	60°C	

IV.4.4.1 Analyse graphique

Le PE étudié est un plan factoriel complet à 2x3 traitements.

Tableau IV- 11 Plan complet restreint P, T (2x3) ; résultats d'essais pour six courants

N° exp	N° essai	P	T	U_{stack} à 50A	U_{stack} à 60A	U_{stack} à 70A	U_{stack} à 80A	U_{stack} à 90A	U_{stack} à 100A
1	95	1	1	31.59	30.90	30.20	29.66	29.11	28.46
2	108	1	2	32.83	32.17	31.57	30.97	30.38	29.80
3	94	2	1	31.98	31.26	30.53	29.88	29.24	28.80
4	107	2	2	33.27	32.52	31.77	31.34	30.91	30.42
5	113	3	1	31.60	30.98	30.43	29.88	29.31	28.74
6	106	3	2	33.11	32.59	32.06	31.57	31.09	30.64

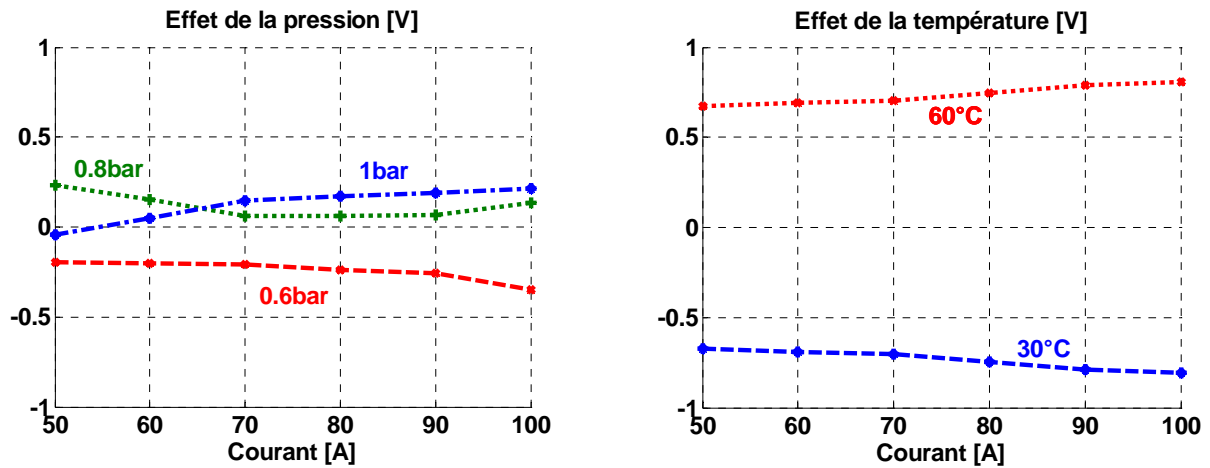


Figure IV- 20 : Tracés des effets le long de la courbe de polarisation

Il faut noter que les résultats obtenus au moyen du plan complet restreint P, T sont proches de ceux issus de la dernière étude (plan complet 3x4 niveaux). Le paramètre température représente ainsi environ 90% du total des contributions et il est très significatif (Figure IV- 18). Le diagramme de Pareto confirme cela.

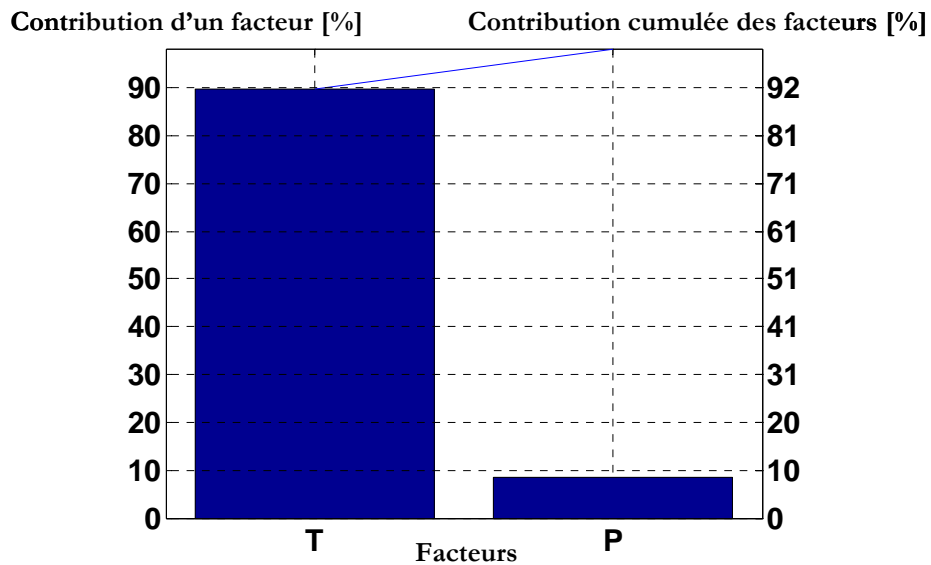


Figure IV- 21 : Diagramme de Pareto relatif à la tension de pile pour un courant de 100A

IV.4.4.2 Analyse statistique

1. ANOVA

Le Tableau IV- 12 est un exemple de résultats d'ANOVA sans interaction réalisée pour une valeur de courant de 100A.

Tableau IV- 12 : Exemple d'ANOVA sans interaction effectuée pour un courant de 100A

Source de variation	ddl	SCE	CTR %	Carrés Moyens	F _{obs}	Probabilité
P	2	0.3677	8.4	0.1838	4.68	0.1762
T	1	3.9272	89.8	3.9272	99.88	0.0099
Erreur	2	0.0789	1.8	0.0393		
Total	5	4.3736				

2. Contributions

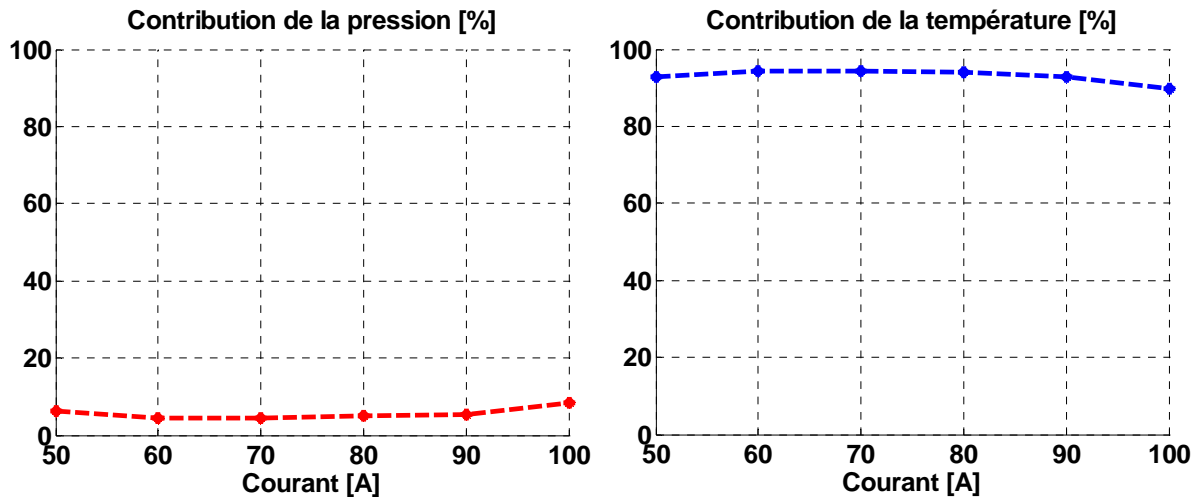


Figure IV- 22 : Tracés des contributions des facteurs dans le cadre du plan complet (2x3)

En ne choisissant d'adopter que deux modalités pour le paramètre température, nous aboutissons aux mêmes conclusions que celles obtenues à l'issu du plan complet (4x3), à savoir un effet prépondérant et très significatif du facteur température par rapport à celui de la pression. L'étude de linéarité des facteurs réalisée par le plan (4x3) a été déterminante car elle a permis de mettre en évidence la linéarité du facteur température et la non linéarité du facteur pression dans le domaine expérimental choisi.

IV.4.4.3 Analyse mathématique

Le modèle matriciel de la tension de la PàC en fonction de la pression et de la température s'écrit sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}\hat{U}_{\text{stack}(I)} &= M + [E_{P(1)} \quad E_{P(2)} \quad E_{P(3)}] [P] + [E_{T(1)} \quad E_{T(2)}] [T] \\ \hat{U}_{\text{stack}(100A)} &= 29.4798 + [-0.347 \quad 0.133 \quad 0.2137] [P] + [-0.809 \quad 0.809] [T]\end{aligned}\quad (\text{IV. 9})$$

avec :

$$R^2 = 0.9816 \text{ (pour } I=100A)$$

$$R^2 a = 0.9694 \text{ (pour } I=100A)$$

IV.4.5 INTERPRETATIONS PHYSIQUES

Dans le domaine expérimental considéré, les courbes de contributions soulignent l'importance majeure du facteur température sur le niveau de tension atteint par la PàC. Le facteur pression joue aussi un rôle non négligeable dans l'obtention de meilleures performances, mais à un degré moindre par rapport à la température, ce qui peut aussi s'expliquer par la plage de pression explorée relativement étroite.

L'importance capitale du facteur température dans la gestion des PàC est à présent bien connue. La température apparaît d'ailleurs au sein des modèles physiques de pile, dans bon nombre d'équations qui gouvernent son fonctionnement. Ainsi, dans le modèle proposé par J.C.Amphlett [Amp95a, Amp95b], on constate que le paramètre température intervient à plusieurs niveaux dans l'expression de la tension de sortie d'une cellule V_{cell} : dans le calcul du potentiel à vide E_{th} , (lié à l'équation de Nernst), dans les équations envisageables pour exprimer les surtensions d'activation η_{act} (liées à l'équation de Butler-Volmer) mais aussi dans l'expression de la chute ohmique η_{ohmic} .

$$V_{\text{cell}} = E_{\text{th}} - \eta_{\text{act}} - \eta_{\text{ohmic}}$$

avec :

$$E_{\text{th}} = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{PH_2 \times (PO_2)^{1/2}}{PH_2O} \right) \quad (\text{IV. 10})$$

$$\eta_{\text{act}} = \xi_1 + \xi_2 T_{\text{stack}} + \xi_3 T_{\text{stack}} \times \ln(CO_2^*) + \xi_4 T_{\text{stack}} \times \ln(i)$$

$$\eta_{\text{ohmic}} = -i \times R_{\text{int}} = -i \times (\xi_5 + \xi_6 T_{\text{stack}} + \xi_7 i)$$

et :

$$\xi_1, \xi_4, \xi_6 < 0 \quad \text{et} \quad \xi_2, \xi_3, \xi_5, \xi_7 > 0$$

- Différents essais réalisés au L2ES sur les piles ZSW 100W et 500W ont montré qu'une augmentation de la température de pile de 30°C à 60°C (pour une humidité relative constante de 100% en amont du stack côté air et une température de rosée de 25°C) se traduisait par des performances plus élevées.
- La chute de tension ohmique η_{ohmic} varie aussi en fonction de la température. Ainsi, les relevés par spectrométrie d'impédance réalisés au L2ES sur des stacks ZSW comportant trois cellules mettent en évidence une augmentation de la résistance interne liée à l'assèchement de la membrane au-delà d'une température de pile de 60°C environ (et pour des conditions d'humidification des gaz identiques) [Can05 rapport interne]. Le chapitre VI aborde ce problème.

En ce qui concerne le facteur pression, d'une manière générale, une élévation de son niveau permet d'améliorer les performances de la pile, mais au prix d'un apport d'énergie supplémentaire nécessaire pour comprimer l'air. L'amélioration des performances de la pile en fonction de l'augmentation de la pression se traduit dans les modèles physiques au niveau de l'expression du potentiel réversible et dans l'écriture des surtensions d'activation. Au niveau de la gestion de l'eau dans la pile, une augmentation de la pression peut rendre son évacuation hors de la pile plus difficile, entraîner des problèmes de diffusion des réactifs et faire baisser la tension par noyage des électrodes.

L'étude menée dans ce chapitre a montré que, dans le domaine expérimental retenu, les taux de surstoéchiométrie ont peu, voire pas d'impact sur les performances de la PàC. Des interactions significatives entre les surstoéchiométries et les facteurs température, pression ont cependant pu être décelées.

Des variations opérées sur les facteurs de surstoéchiométrie peuvent avoir des impacts assez différents sur le rendement électrique de la PàC. Les cellules de PàC doivent être alimentées en gaz réactifs à des stoéchiométries supérieures à l'unité afin qu'une homogénéité de la distribution des fluides soit assurée au sein de la pile. Pour de faibles surstoéchiométries, des gouttelettes d'eau liquide risquent d'obstruer les canaux d'écoulement ou les couches de diffusion, ce qui conduit à des variations dans les tensions de cellules. A contrario, et particulièrement aux températures de pile élevées, des surstoéchiométries trop élevées couplées à des gaz réactifs insuffisamment humidifiés peuvent dessécher les cœurs de pile. D'autre part, les consommations plus élevées du compresseur mènent potentiellement à une moins bonne efficacité (rendement) du système PàC.

On le voit, le choix des conditions de fonctionnement liant stoéchiométries, pression des gaz, température de stack (voire humidités des réactifs) n'est pas une chose aisée, compte tenu de la diversité des phénomènes physiques mis en jeu dans les piles et de leurs couplages potentiels.

IV.5 OPTIMISATION DES CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT DE LA PAC

Le but de l'optimisation menée ici consiste à trouver les niveaux des paramètres surstoéchiométries (FSA et FSC), température de pile (T) et pressions des réactifs (P) qui mènent à la tension de la PàC la plus élevée pour des courants donnés. Chaque paramètre est supposé linéaire entre les limites inférieures et supérieures du domaine expérimental (Tableau IV- 313). Le problème de programmation linéaire satisfaisant quelques contraintes d'égalité peut être résolu par exemple grâce à la fonction linprog de MatlabTM, dont l'algorithme est basé sur les méthodes LIPSOL (Linear Interior Point Solver) et Simplexe.

Pour réaliser l'optimisation des conditions de fonctionnement, nous nous plaçons tout d'abord dans le cadre du premier plan complet mis en œuvre, plan dans lequel les facteurs FSA, FSC, P et T comportent chacun deux niveaux (-1 et +1, exprimés en valeurs centrées réduites).

Le problème d'optimisation peut être posé comme suit :

Trouver $X = [FSA_r \quad FSC_r \quad T_r \quad P_r]$ qui minimise la fonction suivante, issue du modèle relatif au premier plan complet :

$$f(X) = -(M + E_{FSA} \times FSA_r + E_{FSC} \times FSC_r + E_T \times T_r + E_P \times P_r) \quad (IV. 11)$$

Avec M qui est la moyenne arithmétique des réponses et $E_{FACTEUR}$ l'effet du facteur considéré. La solution X est alors fonction des contraintes ci-dessous :

$$\begin{cases} 1.1 \leq FSA_r \leq 1.2 \\ 2 \leq FSC_r \leq 2.4 \\ 40 \leq T_r \leq 60 \\ 0.8 \leq P_r \leq 1 \end{cases}$$

Par exemple, pour un courant de charge de 120A, nous devons trouver X qui minimise la fonction :

$$f(X) = -26.815 + 1.23 \times FSA_r + 0.3295 \times FSC_r - 0.053 \times T_r - 1.633 \times P_r \quad (IV. 12)$$

La Figure IV- 23 présente les résultats de l'optimisation multi-paramétrique réalisée pour le premier PE et pour différentes valeurs de courant de charge.

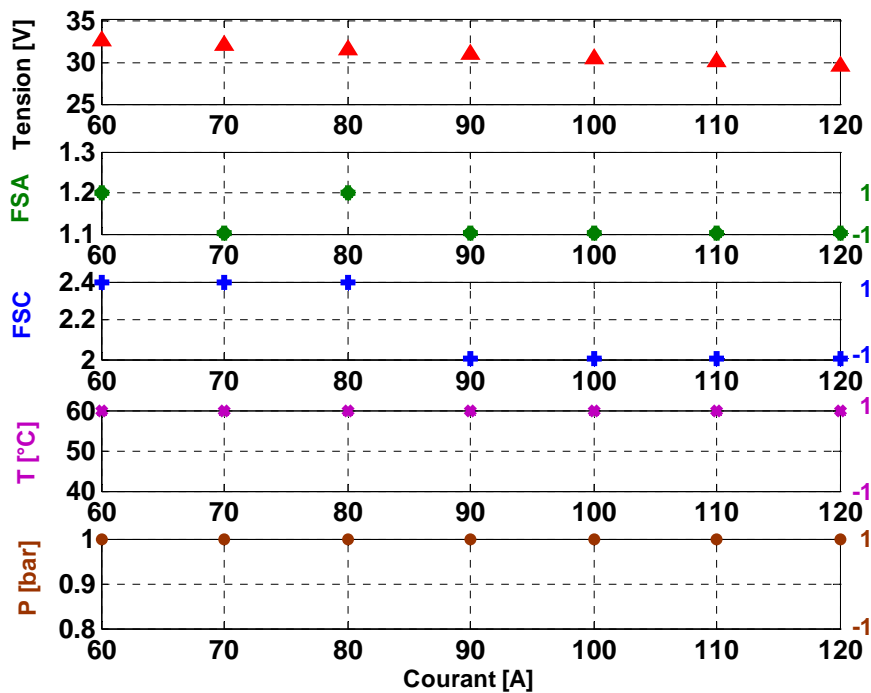


Figure IV- 23 : Résultats de l'optimisation des conditions de fonctionnement, réalisée dans le cadre du premier PE de l'étude

(affichage de la tension maximale atteinte par la PàC pour des jeux optimaux de paramètres et pour différents courants de charge)

Les résultats concernant la température de pile et la pression des gaz sont, du point de vue physique, sans réelle surprise. Dans le domaine expérimental considéré, des températures de stack et des pressions élevées mènent à des performances électriques plus élevées de la PàC. Les

résultats obtenus en ce qui concerne les taux de surstoéchiométrie peuvent être plus intéressants, même si le caractère peu significatif des facteurs a déjà été relevé.

Un second processus d'optimisation est employé dans le cas du troisième PE, le plan complet P, T restreint (Figure IV- 24). Le paramètre pression ayant trois niveaux (1, 2 et 3 en valeur codées), deux optimisations sont d'abord faites sur les différents domaines [1, 2] et [2, 3]. Puis, les deux résultats intermédiaires sont comparés et la combinaison des paramètres physiques menant à la tension de PàC la plus élevée est finalement retenue.

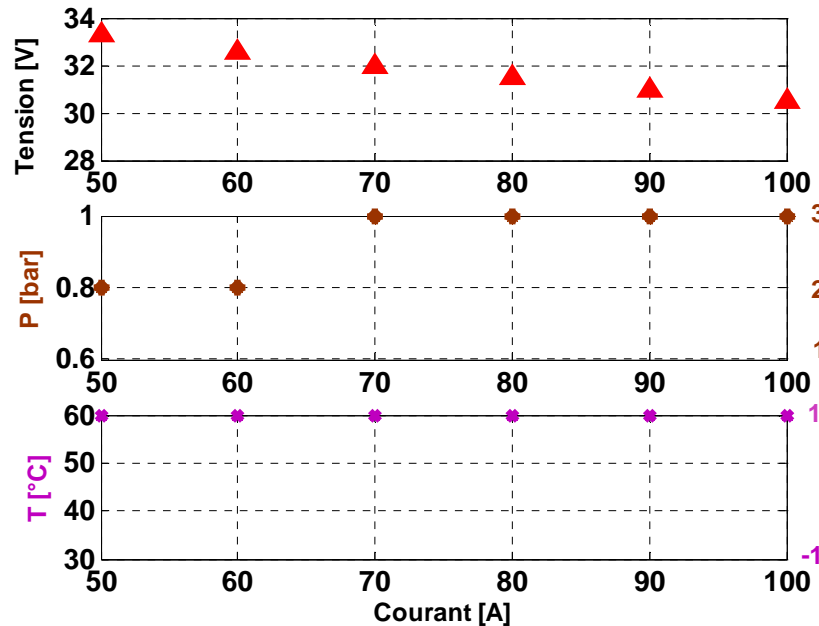


Figure IV- 24 : Résultats de l'optimisation réalisée dans le cadre du plan complet restreint P, T (affichage de la tension de pile maximale atteinte et des valeurs de paramètres y conduisant, en fonction de différents courants de charge)

IV.6 CONCLUSION DU CHAPITRE IV

Un ensemble de courbes de polarisation a été relevé sur une pile Helion 5kW en 2004 dans diverses conditions de température de stack, de pression des gaz et de surstoéchiométries. Afin d'analyser les impacts des facteurs physiques sur la tension de PàC, des courbes de polarisation ont été sélectionnées parmi tous les essais statiques disponibles en appliquant la méthodologie des PE et des courbes « manquantes » ont été relevées. Un premier plan factoriel complet de 16 expériences (avec quatre facteurs possédant deux niveaux chacun) a été établi afin d'obtenir un premier aperçu quant aux impacts respectifs des quatre facteurs sur les performances de la PàC. Différentes analyses graphiques, statistiques et mathématiques ont été effectuées pour calculer les effets et les contributions respectives des paramètres physiques. Les effets dominants de la température de stack et de la pression des gaz ont été détectés. Un deuxième PE comportant 12 expériences et mettant en jeu les deux facteurs (avec 3 niveaux pour la pression et 4 niveaux pour la température) a alors été mis en oeuvre afin d'identifier plus précisément les influences de la température et de la pression de gaz sur le rendement électrique de la PàC. Cette étude a souligné la linéarité et la non-linéarité respective des facteurs température et pression, dans le domaine