



HAL
open science

Un outil de simulation pour l'étude de la fiabilité d'une pile à combustible de type PEM

Nicolas Noguer, Denis Candusso, Raed Kouta, Fabien Harel, Willy Charon,
Gerard Coquery

► **To cite this version:**

Nicolas Noguer, Denis Candusso, Raed Kouta, Fabien Harel, Willy Charon, et al.. Un outil de simulation pour l'étude de la fiabilité d'une pile à combustible de type PEM. Symposium de Génie Électrique 2014, Jul 2014, Cachan, France. hal-01065268

HAL Id: hal-01065268

<https://hal.science/hal-01065268v1>

Submitted on 18 Sep 2014

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.

Un outil de simulation pour l'étude de la fiabilité d'une pile à combustible de type PEM

Nicolas NOGUER^{1,2,3}, Denis CANDUSSO^{2,3}, Raed KOUTA^{1,2},

Fabien HAREL^{2,4}, Willy CHARON^{1,2}, Gérard COQUERY³

¹ UTBM, IRTES, M3M, Rue de Leupe, F-90400 Sévenans

² FCELLSYS, Plateforme pile à combustible, UTBM bâtiment F, Rue Thierry Mieg, F-90010 Belfort Cedex

³ IFSTTAR / COSYS / LTN, 25 Allée des marronniers, F-78000 Versailles Satory

⁴ Université de Lyon, IFSTTAR / AME / LTE, 25 Av. F. Mitterrand, Case24, Cité des mobilités, F-69675 Bron Cedex

[*] Contact: nicolas.noguer@utbm.fr ; Tél. : +33 (0)3 84 58 36 33 ; Fax : +33 (0)3 84 58 36 36 ;

Autres adresses courriels: denis.candusso@ifsttar.fr , raed.kouta@utbm.fr , fabien.harel@ifsttar.fr , willy.charon@utbm.fr , gerard.coquery@ifsttar.fr

RESUME - Cet article présente une démarche d'aide à l'évaluation de la fiabilité d'une pile à combustible de type PEM. L'objectif est de garantir un niveau de performance électrique donné dans les différentes conditions d'usage envisagées. La démarche 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 sont mises à profit pour considérer un maximum de paramètres, opératoires ou liés au design de l'assemblage, et pour simuler les conséquences de différents types d'incertitudes ou de dégradations; leurs influences sur la réponse électrique de la pile peuvent être observées.

Mots-clés—Pile à combustible, Modélisation, Fiabilité, Analyse statistique, Modelica.

1. INTRODUCTION

Une pile à combustible (PAC) est un convertisseur d'énergie qui transforme l'énergie liée à la réaction chimique entre un combustible et un comburant (généralement de l'air et de l'hydrogène), en énergie électrique, de la chaleur et de l'eau. Une cellule de pile à combustible de type PEM (Proton Exchange Membrane Fuel Cell - PEMFC) est composée de deux électrodes (lieux des réactions chimiques), de deux couches de diffusion (GDL) séparées par une membrane remplissant le rôle d'électrolyte; le tout est pris en sandwich entre les plaques de distribution des gaz. Une PAC peut aussi être considérée comme une batterie dans laquelle les réactifs ne sont pas stockés à l'intérieur du dispositif électrochimique, mais sont fournis et évacués en continu.

Le potentiel électrique d'une seule cellule est faible (moins d'un Volt à vide). Pour des applications réelles, différentes cellules sont donc assemblées (en série d'un point de vue électrique et en parallèle pour les fluides) afin de former une pile ou « stack ». Cependant, comme dans tous les systèmes en série, lorsque l'un des éléments de la chaîne est en panne, l'ensemble du stack est hors service. Il s'agit clairement d'un

problème qui freine le déploiement des technologies à base de PAC dans les systèmes de transport pour lesquels des taux de disponibilité élevés sont nécessaires. De plus, les conditions environnementales liées aux utilisations transport sont caractérisées par de fortes contraintes qui impactent fortement la fiabilité et la durée de vie des systèmes embarqués. Le fonctionnement des générateurs PAC est soumis à des incertitudes liées à divers paramètres matériels et de contrôle, ce qui provoque la variabilité des performances et impacte la fiabilité des cellules. Si la fiabilité et la durée de vie intrinsèque sont évidemment deux points clés qui doivent être pris en considération pour une commercialisation plus large des PEMFC, il existe aussi un besoin de solutions techniques permettant des fonctionnements en modes dégradés et une continuité du service en cas de défaut.

Une des solutions possibles est de considérer une approche multi-stack ou de travailler avec une pile segmentée [1] [2] [3]. Dans ce cas, en utilisant des dispositifs de dérivation électriques (et éventuellement fluidiques) bien adaptés, il sera possible d'isoler une cellule individuelle à l'intérieur de la pile ou un segment de la PAC qui commence à montrer une faiblesse liée à un possible mode de défaillance [4] [5].

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 spécifique combinées avec des outils de simulation et de modélisation adaptés peuvent être mis en œuvre. Mawardi et al. proposent une méthodologie basée sur une modélisation monodimensionnelle, non isotherme des phénomènes physiques et un modèle d'échantillonnage stochastique afin d'analyser les effets d'incertitude sur des paramètres observables sur les performances d'une PEMFC [6]. Naga Srinivasulu et al. ont utilisé une analyse de sensibilité multiparamétrique pour évaluer des modèles électrochimiques de PEMFC dans le but de déterminer l'importance relative de chaque paramètre du modèle sur les résultats de la simulation [7]. Dans [8], Placca et al. mettent en œuvre un plan d'expérience factoriel complet et une analyse de sensibilité statistique (ANOVA) pour évaluer les effets et les contributions des paramètres du modèle soumis à des

incertitudes sur la tension de sortie calculée. 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 les performances de la PAC en développant un modèle à trois dimensions, multiphasique et reposant sur la description de neuf couches [9]. 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 [10].

Dans cet article, nous étudions, à titre d'exemple, l'effet d'incertitude de la porosité des GDL sur la performance électrique d'une PAC. L'environnement logiciel de la modélisation et les possibilités qu'il offre sont brièvement présentées dans la section suivante. La troisième partie du document est consacrée à la présentation de notre modélisation de PAC [11]. Des résultats de simulation sont présentés dans la suite de l'article. Des effets de paramètres sur le comportement de la PAC modélisée sont examinés en tenant compte de deux types de réponses : temporel et statistique.

2. LOGICIEL DE MODELISATION

DYMOLA a été développé par Dassault Systèmes [12]. Le logiciel apporte une interface graphique au langage Modelica [13] et offre la possibilité de créer des bibliothèques de modèles de composants qui peuvent être utilisés de façon modulaire grâce à de la programmation orientée objet et à des équations symboliques. Ces bibliothèques permettent à l'utilisateur de créer des éléments dans un large panel de domaines physiques et d'élaborer ainsi des modèles multiphysiques. Le logiciel DYMOLA a été retenu pour mener à bien notre travail notamment parce qu'il intègre un module spécifique qui facilite la création de variations sur un ou plusieurs paramètres dans le modèle conformément à des lois de probabilités qui traduisent différentes formes de distributions des incertitudes à prendre en compte (optimiste, pessimiste ou réaliste). Ce logiciel dispose de moyens permettant la modélisation probabiliste des conséquences de l'incertitude injectée sur la performance électrique 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 défini par le concepteur et fonction du mode d'usage. Le module de fiabilité intégré à DYMOLA peut être utilisé avec des simulations numériques faisant appel à des analyses de type tirage de Monte-Carlo. En outre, lorsque le modèle est construit, il est possible de définir des unités pour chaque grandeur physique et de déterminer ensuite si les équations du modèle sont homogènes ou non. Des équations temporelles peuvent être directement mises en œuvre dans le code, mais les variations spatiales nécessitent cependant de développer un modèle discret.

3. MODELE MATHEMATIQUE

Dans notre travail, la modélisation concerne une cellule de PEMFC entière, divisée en neuf parties : deux couches actives (couches catalytiques), deux couches de diffusion (GDL), deux plaques bipolaires (ou unipolaires), deux plaques collectrices de courant et une membrane. La Figure 1 est issue de

l'interface graphique de DYMOLA ; elle correspond au modèle multicouche de la cellule. Ce modèle de cellule unitaire peut être assemblé avec d'autres modèles de cellules pour aboutir à une représentation complète du stack. Dans la modélisation entreprise, une approche globale a été considérée afin de développer le modèle en ayant le pouvoir de déterminer l'évolution temporelle des variables liées à chaque élément de la cellule. Les conditions locales dans les différentes sections du modèle sont calculées dynamiquement en utilisant les lois classiques de bilan de masse et de transport ainsi que les relations de conservation d'énergie qui peuvent être trouvées par exemple dans [14] [15]. Le logiciel ne calcule pas de variation spatiale directement à l'intérieur des éléments et il n'est pas possible de connaître directement la valeur d'une variable atteinte localement au sein d'une zone particulière d'un élément. Cependant, une discrétisation de celui-ci peut être réalisée pour obtenir ce genre d'information.

Le principe de notre approche consiste à créer un modèle initial contenant autant de paramètres physiques que possible, comme les porosités des couches de diffusion ou des surfaces actives, afin d'être en mesure ultérieurement d'observer les effets de ces valeurs de paramètres sur la réponse électrique de la cellule et plus globalement sur les comportements physiques de la PAC. Au stade de développement actuel, le modèle comprend plus de 500 variables et équations.

La cellule modélisée est alimentée par de l'air et de l'hydrogène humidifiés qui transitent dans les canaux des plaques de distribution de gaz à la cathode et à l'anode respectivement. Les réactifs traversent les GDL et atteignent les zones actives des électrodes. Le courant de charge est imposé à la cellule (fonctionnement en mode galvanostatique) et les potentiels électriques au niveau des électrodes sont calculés en fonction des concentrations des réactifs; ils dépendent aussi de la température dans les couches catalytiques. Le modèle calcule la tension électrique entre les bornes de la cellule en tenant compte des chutes de tension dans ses différentes zones / couches. Chaque couche de cellule est régie par ses propres phénomènes physiques qui donnent potentiellement lieu à des pertes électriques. Par exemple, dans les GDL, une diffusion des gaz multi-espèces et multiphasique est considérée ; elle se traduit aux niveaux des électrodes par une chute de potentiels (la diffusion est représentée suivant des principes physiques décrits dans [16], avec une analogie faite entre les comportements électriques et fluidiques). La tension de la cellule peut être calculée dans différentes conditions liées aux choix de paramètres :

- opératoires comme la température de la cellule (valeur estimée en sortie de pile et utilisée pour la régulation à l'aide du circuit de refroidissement), les coefficients stœchiométriques et les pressions des réactifs, les taux d'humidité des gaz à l'entrée de la cellule,
- physiques intrinsèques (tels que les épaisseurs des couches de l'empilement ou la porosité des GDL)
- semi-empiriques éventuellement utilisés dans certaines relations semi-physiques liés à des zones particulières du modèle (comme les valeurs des coefficients désignés par les α ou β intervenant dans l'expression de lois courant-tension de pile et généralement calculées à partir de régressions).

Grâce au modèle, il sera possible d'évaluer les effets de ces différents paramètres sur la réponse électrique de la cellule par l'analyse des réponses temporelles et / ou statistiques (voir les Sections 5 et 6). Les comparaisons avec les données expérimentales et les analyses de sensibilité permettront de trouver des valeurs adaptées pour ces paramètres ou d'en négliger certains.

Des états transitoires peuvent être observés à l'aide du modèle ; l'étude de l'influence des phénomènes aux constantes de temps supérieures à 0.1 secondes environ peut être envisagée.

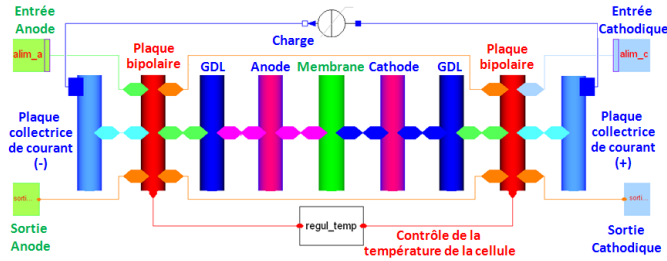


Figure 1 : Modèle graphique de PEMFC dans l'environnement DYMOLA

Les principales simplifications et hypothèses considérées dans l'état actuel du développement du modèle sont les suivantes :

- Des gammes habituelles de conditions d'exploitation des PAC sont considérées (par exemple, une gamme de température de pile allant de 20 à 85°C).
- Les gaz correspondent à des mélanges idéaux et les flux de fluides sont considérés comme étant laminaires.
- Les transports de matière et de charges sont unidimensionnels.
- La température est uniforme au sein d'un élément.
- La membrane est imperméable aux gaz.
- Les couches catalytiques comprennent à la fois les « couches » de carbone et de platine.
- Les contacts électriques et les comportements mécaniques ne sont pas encore pris en considération, mais la structure du modèle permettra leurs futures implantations.

Comme cela a déjà été évoqué précédemment, les mélanges de gaz sont de type multiphasique. Dans chaque couche, l'eau est présente sous forme gazeuse ou liquide, et l'équilibre entre les deux phases dépend principalement de la pression de saturation de l'eau et de la pression de la vapeur d'eau. L'eau liquide produite dans la zone du catalyseur à la cathode se vaporise ou traverse la GDL puis est évacuée. La vapeur d'eau, avec les électrons, les protons et la chaleur sont le résultat de la réaction chimique. La température n'est ni homogène ni constante à travers l'empilement modélisé; elle est cependant uniforme dans chaque couche de la cellule. Depuis la couche cathodique, la chaleur produite se propage dans toute la cellule. Le côté anodique consomme une partie de l'énergie thermique produite due à la réduction de l'hydrogène. Un sous-système simple de refroidissement est modélisé pour réguler la température de l'empilement.

Plus de détails sur différents phénomènes physiques pris en compte dans la modélisation, liés notamment à la diffusion et au transport de matière, sont donnés dans les paragraphes suivants.

3.1. Nomenclature

| | |
|--------------|--|
| J_{O_2} | Flux d'oxygène [mol/(m ² .s)] |
| J_{H_2} | Flux d'hydrogène [mol/(m ² .s)] |
| J_{N_2} | Flux d'azote [mol/(m ² .s)] |
| J_{H_2O} | Flux de vapeur d'eau [mol/(m ² .s)] |
| F | Constante de Faraday [C/mol] |
| R | Constante des gaz parfaits [J/(K.mol)] |
| T | Température de la cellule [K] |
| I | Courant [A] |
| I_{min} | Courant utilisé pour calculer le flux minimal de gaz [A] |
| k_a | Coefficient de stoechiométrie anodique [-] |
| k_c | Coefficient de stoechiométrie cathodique [-] |
| HR | Humidité relative [%] |
| p_{sat} | Pression de vapeur saturante [Pa] |
| p_{air} | Pression d'air [Pa] |
| p_{O_2} | Pression partielle d'oxygène [Pa] |
| p_{H_2} | Pression partielle d'hydrogène [Pa] |
| p_{H_2O} | Pression partielle de vapeur d'eau [Pa] |
| A_{cell} | Surface active [m ²] |
| D_i | Coefficient de diffusion de Knudsen de l'espèce de gaz i [m ² /s] |
| D_{ij} | Coefficient de diffusion de Stefan-Maxwell des espèces de gaz i et j [m ² /s] |
| R_{ij} | Résistance fluïdique de Knudsen [(kg.m)/(mol.s)] |
| D_{ij}^0 | Coefficient de diffusion de référence de Stefan-Maxwell pour les gaz i and j [m ² /s] |
| T_0 | Température de référence [K] |
| P_0 | Pression de référence [Pa] |
| ϵ | Coefficient de porosité [-] |
| r_p | Rayon des pores [m] |
| M_i | Masse molaire de l'espèce i [kg/mol] |
| τ | Coefficient de tortuosité [-] |
| λ | Teneur en eau de la membrane [-] |
| EW | Masse équivalente en eau de la membrane [kg/mol] |
| ρ_m | Densité de la membrane [kg/m ³] |
| e_{pm} | Epaisseur de la membrane [m] |
| λ_i | Teneur i en eau de l'électrode i [-] |
| a_i | Eau disponible à l'électrode i [-] |
| n_{wl} | Nombre de moles d'eau liquide [mol] |
| n_{wg} | Nombre de moles d'eau gazeuse [mol] |
| p_{gas} | Pression de gaz [Pa] |
| J_{drag} | Flux d'eau causé par l'électro-osmose [mol/(m ² .s)] |
| Δx | Epaisseur d'un élément [m] |
| $D_{i,eff}$ | Coefficient de diffusion effectif de Knudsen pour le gaz i [m ² /s] |
| $D_{ij,eff}$ | Coefficient de diffusion effectif de Stefan-Maxwell pour les gaz i et j [m ² /s] |
| V_{ij} | Interaction entre les gaz i et j [Pa] |

3.2. Modélisation des alimentations en gaz de la pile

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 stoechiométrie choisis :

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

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

Pour la pile expérimentée $I_{min} = 20A$ (pour une pile avec une surface d'électrode de 220 cm²).

Les flux des autres gaz entrant dans la pile (la vapeur d'eau, l'azote et l'oxygène du coté cathodique ; la vapeur d'eau du coté anodique) sont ensuite calculés.

Le flux de vapeur d'eau entrant dans la pile dépend des niveaux de température et d'humidité relative choisis.

Il est nécessaire de déterminer la pression de vapeur saturante à l'aide de la relation suivante :

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

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

$$p_{H_2O} = p_{sat} \times HR \quad (4)$$

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 :

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

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

A partir de ces pressions, on peut déterminer les flux correspondant :

$$J_{N_2} = J \times \left(\frac{p_{N_2}}{p_{O_2}}\right) \quad (7)$$

$$J_{H_2O} = J \times \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{O_2}}\right) \quad (8)$$

3.3. Transport de matière dans les couches de diffusion

Le transport de matière dans les GDL est décrit par des lois de Knudsen et Stephan-Maxwell. Le transport du mélange de gaz est gouverné pour chaque espèce i du gaz constituant le mélange par :

$$\frac{\partial P_i}{\partial x} = -\frac{RT}{A_{cell}} \cdot \left(\frac{J_i}{D_{i,eff}} + \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{P_j \cdot J_i - P_i \cdot J_j}{P \cdot D_{ij,eff}} \right) \quad (9)$$

Où N est le nombre d'espèces, $D_{i,eff}$ est le coefficient de diffusion de Knudsen pour le gaz i , P_i est la pression partielle et J_i est le flux molaire, $D_{ij,eff}$ est le coefficient de diffusion de Stefan-Maxwell entre les espèces i et j , et P est la pression totale.

Une analogie électrique - fluïdique peut être faite pour déterminer l'expression des flux molaire [16] :

$$J_i(x) = \frac{P_i(x) + \left(\sum_{j=1, j \neq i}^N V_{ij}(x)\right) - P_i(x + \Delta x)}{R_i + \sum_{j=1, j \neq i}^N R_{ij}(x)} \quad (10)$$

Dans l'équation (10), $P_i(x)$ est la pression partielle du $i^{\text{ème}}$ gaz en entrée de l'élément considéré. $P_i(x + \Delta x)$ est la pression de sortie de l'élément. $V_{ij}(x)$ représente l'interaction entre le $i^{\text{ème}}$ et le $j^{\text{ème}}$ gaz. R_i est la résistance fluïdique de Knudsen pour le $i^{\text{ème}}$ gaz. Enfin $R_{ij}(x)$ représente la résistance d'interaction entre le $i^{\text{ème}}$ et $j^{\text{ème}}$ gaz. Cette équation est équivalente à la formulation de Knudsen et Stephan-Maxwell mais elle permet une implémentation plus facile des phénomènes 1D dans le modèle tout en gardant les équilibres de matière dans les différentes couches. Les expressions relatives à l'équation (10) sont explicitées ci-dessous :

$$V_{ij}(x) = \frac{RT \cdot \Delta x}{A_{cell} \cdot D_{ij,eff}} \cdot \frac{P_i(x)}{P(x)} \cdot J_j(x) \quad (11)$$

$$R_{ij}(x) = \frac{RT \cdot \Delta x}{A_{cell} \cdot D_{ij,eff}} \cdot \frac{P_j(x)}{P(x)} \quad (12)$$

$$R_i(x) = \frac{RT \cdot \Delta x}{A_{cell} \cdot D_{i,eff}} \quad (13)$$

Δx est la variation de discrétisation spatiale. Dans notre étude, elle correspond à l'épaisseur de la couche.

La diffusion binaire effective est calculée suivant :

$$D_{ij,eff}(T, P) = D_{ji,eff}(T, P) = D_{ij}(T, P) \cdot \varepsilon^{1.5} \quad (14)$$

ε est la porosité de l'élément et $D_{ij}(T, P)$ est définie suivant :

$$D_{ij}(T, P) = D_{ij}^0(T_0, P_0) \cdot \frac{P_0}{T} \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1.5} \quad (15)$$

La diffusion effective est déterminée par :

$$D_i = \frac{1}{3} \cdot rp \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M_i}} \cdot \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (16)$$

rp est le rayon des pores, τ est la tortuosité et M_i est la masse molaire de l'espèce i .

3.4. Transport de matière dans les couches catalytiques

Le transport de matière dans les couches catalytiques ne dépend que de la diffusion de Knudsen. Cette diffusion respecte la relation suivante :

$$D_i = \frac{1}{3} \cdot rp \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M_i}} \cdot \varepsilon^{1.5} \quad (17)$$

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 :

$$R_i = \frac{R \cdot T \cdot e_p}{D_i} \quad (18)$$

3.5. Transport de l'eau dans la membrane

La membrane est divisée en deux parties, une pour chaque électrode [17], [18]. Les principaux phénomènes considérés sont :

- l'électro-osmose,
- l'absorption,
- la back diffusion

Le premier phénomène est dû aux protons qui traversent la membrane et « entraînent » 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. La variable généralement utilisée pour désigner cette quantité est lambda et elle est exprimée suivant :

$$\frac{d\lambda_i}{dt} = \frac{\left(\frac{EW}{\rho_m}\right) \cdot \sum j}{e p_m} \quad (19)$$

Avec la charge en eau λ 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 ρ_m est exprimée en [kg/m³]. L'épaisseur de la membrane e_m est en [m]. Le flux d'eau molaire j en [mol/(m².s)].

Le flux électro-osmotique est déterminé par la relation suivante :

$$J_{drag} = n \times I \quad (20)$$

Avec n le nombre de molécules d'eau entraînées par proton. Ce nombre dépend principalement de λ .

$$n = \left(\frac{2.5}{22}\right) \cdot \lambda \quad (21)$$

Le second phénomène considéré est donc l'absorption qui dépend de la quantité d'eau disponible dans les électrodes et 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.

$$J = \frac{h \cdot \Delta \lambda}{\left(\frac{EW}{\rho_m} \cdot e_m\right)} \quad (22)$$

Le flux d'eau dépend de la différence entre les deux lambdas correspondant aux deux parties de la membrane. L'eau disponible de chaque coté est calculée par :

$$\lambda_i = \begin{cases} (0.43 + 17.81 \times a_i - 39.85 \times a_i^2 + 36 \times a_i^3), (a_i \leq 1) \\ (14 + (1.4 \times (a_i - 1))), (a_i > 1) \end{cases} \quad (23)$$

L'activité de l'eau a_i est déterminée par la relation suivante :

$$a_i = \frac{\left(\frac{n_{wl} + n_{wg}}{n_t + n_{wl}}\right)}{\left(\frac{p_{sat}}{p_{gas}}\right)} \quad (24)$$

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.

La back diffusion est le troisième phénomène considéré et elle caractérise l'équilibre entre les deux parties de la membrane. Les échanges sont exprimés suivant :

$$J_m = \left((k_c \cdot (\lambda_1 - \lambda_{sat})) + (k_a \cdot (\lambda_{sat} - \lambda_2)) \right) \times \left(\frac{S}{\left(\frac{EW}{\rho_m} \cdot e_m\right)} \right) \quad (25)$$

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

$$k_c = \begin{cases} d_{abso} (\lambda_{sat} < \lambda) \\ d_{deso} (\lambda_{sat} > \lambda) \end{cases} \quad (26)$$

$$d_{abso} = 24.5 \times 10^{-10} \times e^{2416 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)} \quad (27)$$

$$d_{deso} = 1.2 \times 10^{-10} \times e^{2416 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)} \quad (28)$$

3.6. Equilibre en eau liquide et gazeuse

L'eau est donc présente sous deux phases, liquide et vapeur, dans les différentes couches du modèle. Les échanges entre les deux phases sont déterminés par la relation suivante :

$$J_w = h \left(\frac{P_{wg}}{P_{gas}} - \frac{P_{sat}}{P_{gas}} \right) \quad (29)$$

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_{gas} . Le paramètre h de cinétique de vaporisation ou de condensation est donné dans [14].

L'eau liquide peut remplir les volumes et noyer l'empilement ; le noyage peut se produire dans tous les éléments.

3.7. Les équations électriques

Le potentiel électrique de la cellule est déterminé à partir des relations semi-empiriques ci-dessous [19] :

$$U(i) = E_{rev} - R_{mi} + \beta_1 + \beta_2 \cdot T + \beta_3 \cdot T \cdot \ln(i) + \beta_4 \cdot T \cdot \ln([O_2]) + \beta_5 \cdot T \cdot \ln([H_2]) \quad (30)$$

$$[O_2] = \frac{0,21 \cdot P_{air}^*}{5,08 \times 10^{-5} \times e^{\frac{-498}{T}}} \quad (31)$$

$$[H_2] = \frac{P_{H_2}^*}{8,314 \cdot T \times 1,09 \times 10^{-5} \times e^{\frac{77}{T}}} \quad (32)$$

Le potentiel électrique dépend donc de la pression d'hydrogène et d'oxygène, de la température aux électrodes et du courant. Les coefficients semi-empiriques sont définis ci-dessous :

- $\beta_1 = -1.146$
- $\beta_2 = 0.003307$
- $\beta_3 = -0.0000675$
- $\beta_4 = 8.95e-6$
- $\beta_5 = 0.0000677$

Les coefficients semi-empiriques ont été ajustés pour que la courbe courant - tension corresponde à des expériences réalisées sur la plateforme PAC de Belfort.

4. LIAISON ENTRE CELLULES

La modélisation est symbolique et modulaire. Les modèles unitaires peuvent ainsi ensuite être assemblés. L'élément de base peut être une cellule unique ou un groupe équivalent à plusieurs cellules.

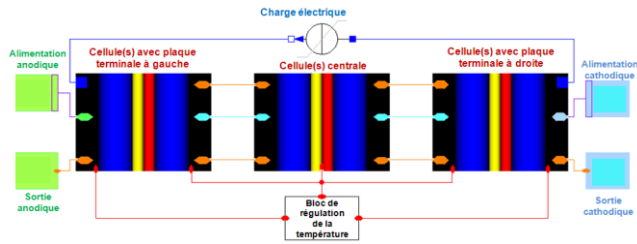


Figure 2 : Modèle graphique multi-cellule dans l'environnement DYMOLA

5. ANALYSES TEMPORELLES

Dans cette section, des 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 peut par exemple être étudié sur des cycles temporels.

La variation de la température est choisie ici car elle affecte la gestion de l'eau dans l'ensemble de la pile. La cellule est modélisée avec les paramètres physiques donnés dans le Tableau 1 (qui correspondent aux dimensions principales de la cellule) dans les conditions opératoires nominales regroupées au sein du Tableau 2. La pile modélisée a des caractéristiques proches des PEMFC développées par le CEA LITEN de Grenoble et dédiées à des applications automobiles.

Tableau 1. Caractéristiques géométriques de la cellule

| Paramètre | Valeur | Unité |
|---------------------------------------|----------------------|----------------|
| Surface active | 0.022 | m ² |
| Épaisseur de la membrane | 30.10 ⁻⁶ | m |
| Épaisseur des couches actives | 50.10 ⁻⁶ | m |
| Épaisseur des couches de diffusion | 180.10 ⁻⁶ | m |
| Épaisseur des plaques de distribution | 1.10 ⁻³ | m |

Tableau 2. Conditions opératoires nominales

| Paramètre | Valeur | Unité |
|---|--------|-------|
| Température de la cellule | 80 | °C |
| Température des gaz en entrée | 80 | °C |
| Pression des gaz en entrée de stack | 1.5 | MPa |
| Coefficient de stoechiométrie cathodique | 2 | [-] |
| Coefficient de stoechiométrie anodique | 1.5 | [-] |
| Humidité relative des gaz en entrée de pile | 50 | % |

Le profil du courant de charge utilisé pour la simulation, représenté Figure 3, a également été appliqué durant une campagne d'essais réalisée sur un banc de caractérisation de la plateforme PAC de Belfort.

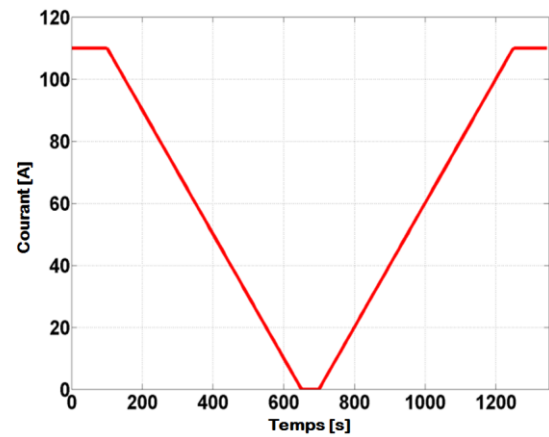


Figure 3 : Profil de courant appliqué à la PAC durant les simulations et les expérimentations

Le temps à l'OCV (Open Circuit Voltage) est limité à 50 secondes pour ne pas endommager la pile. La dynamique du profil, relativement lente, a été imposée par le banc d'essai et ses organes de régulation de pression.

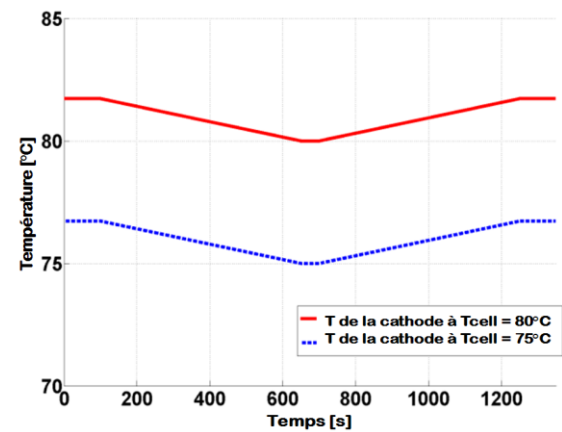


Figure 4 : Courbes de température de la cathode calculées pour deux températures de pile (régulées en sortie de pile sur le circuit caloporteur / circuit de refroidissement)

L'évolution progressive de la température, observée Figure 4, entre les forts courants et les courants nuls est liée à la fois au dégagement de chaleur occasionné par la réaction chimique et au refroidissement qui se fait par les plaques bipolaires. La chaleur doit donc diffuser depuis les électrodes jusqu'aux plaques, ce qui provoque une différence de température de quelques degrés entre la cathode et le caloporteur.

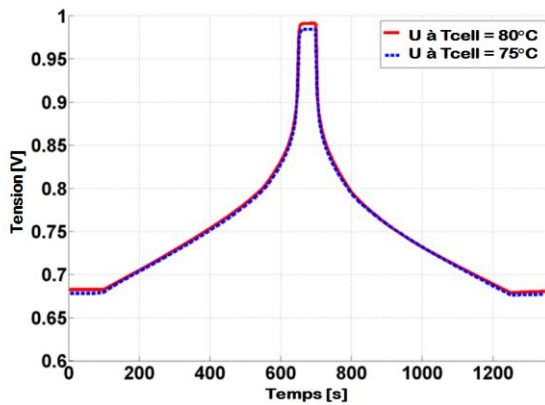


Figure 5 : Courbes calculées de la tension de la cellule pour deux températures

L'évolution simulée de la teneur en eau dans la membrane (Figure 6) va dans le sens des mesures d'impédance faites lors des expériences (Figure 7). Le calcul numérique de cette variation est, dans la version actuelle du modèle, plus qualitative que quantitative sous certaines conditions opératoires.

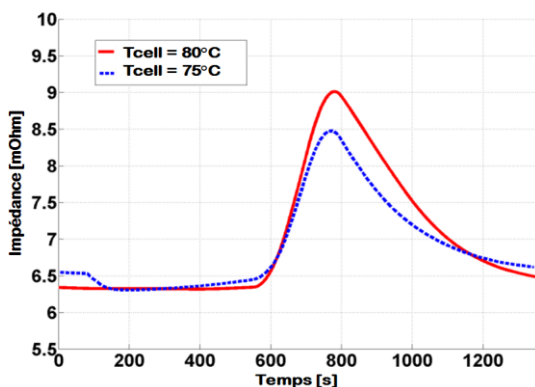


Figure 6 : Courbes calculées de l'impédance de la membrane (image de la variation de sa teneur en eau λ) à deux températures différentes (autres paramètres correspondant aux conditions nominales)

Les mécanismes modélisés ne permettent pas de reproduire les comportements plus complexes des échanges d'eau dans la membrane.

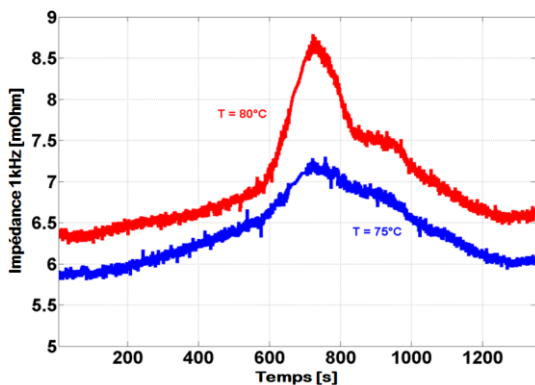


Figure 7 : Courbes de la variation de l'impédance mesurée aux bornes du stack à 1kHz

Sur la Figure 6, on observe que l'impédance électrique du stack est plus faible pour des températures plus basses ; cela est dû à la quantité d'eau liquide plus importante pour des températures plus basses.

Après une phase de développement et de validation du modèle multi-physique, le paragraphe suivant est consacré à l'introduction de la nature incertaine de la porosité des GDL et à l'étude des conséquences sur la performance électrique de la PAC.

6. ANALYSE STATISTIQUE

Comme évoqué dans la section 1, le logiciel DYMOLA offre la possibilité de réaliser des analyses statistiques de deux types :

- 1- la simulation d'un échantillon selon une distribution théorique par la méthode Monte-Carlo,
- 2- la modélisation probabiliste d'un échantillon censé représenter les conséquences de l'incertitude injectée dans le modèle de PAC.

6.1. Analyses statistiques - Simulations (Tirages de Monte-Carlo)

L'analyse statistique fait appel à la simulation numérique basée sur un modèle physique dans lequel certains paramètres sont incertains. Cette méthode permet de quantifier le niveau d'incertitude du paramètre, d'observer la propagation des incertitudes à travers un modèle déterministe et d'analyser les paramètres de sortie pour déterminer la robustesse et la fiabilité de la pile.

Les incertitudes sont décrites par des lois de probabilités. Ces dernières traduisent la nature que nous voulons accorder à l'incertitude. Trois scénarii sont 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 ».

La méthode Monte-Carlo est utilisée pour la simulation de l'échantillon censé représenter le paramètre considéré comme incertain. Pour chaque simulation effectuée, le modèle multi-physique calcule une réponse et ainsi, après un nombre de simulations donné, une distribution de sortie est construite et analysée [6]. Le nombre de simulations effectuées garantit que les résultats obtenus ne sont pas biaisés par du bruit numérique.

Une fois le modèle construit, il est possible de faire varier un paramètre (qu'il soit opérationnel, intrinsèque ou semi-empirique) selon les lois de distributions proposées et d'observer les effets de ces distributions sur la réponse électrique de la cellule par exemple. Il est également possible d'identifier certains paramètres semi-empiriques et d'observer leurs effets sur la réponse électrique. Des variations sur plusieurs paramètres sont également possibles.

Chaque analyse peut être lancée à partir d'un état particulier de la simulation de la PAC (par exemple, aux conditions nominales de fonctionnement de la cellule) pour analyser l'effet de l'introduction de l'incertitude sur la ou les réponses

(Figure 8). Plusieurs lois statistiques classiques sont disponibles dans le logiciel DYMOLA : normale, uniforme, log-normale, Pareto, exponentielle, uniforme circulaire, Beta, Weibull, Poisson, Erlang. Dans les conditions nominales et sans tenir compte des modes dégradés, la loi normale est utilisée pour observer les réponses électriques de la cellule. Pour les cas plus complexes (par exemple les modes dégradés), toutes les lois mentionnées précédemment peuvent être appliquées spécifiquement pour mieux correspondre aux représentations des différents groupes de paramètres (paramètres physiques, de fonctionnement ou coefficients semi-empiriques des sous-modèles). Afin de définir des distributions statistiques, 2 000 (il est possible d'en faire plus) simulations peuvent être exécutées. Ici, la fiabilité peut être définie comme étant la probabilité pour que la PAC fournisse un minimum de tension U_{\min} (ou de puissance 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.

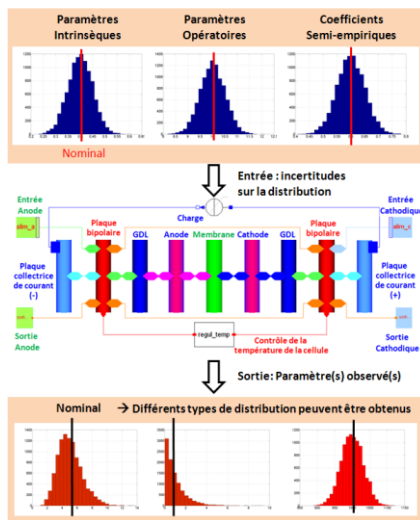


Figure 8 : Représentation schématique de la procédure d'analyse statistique

6.2. Exemple d'analyse statistique – Simulation

Pour cet exemple, le paramètre considéré comme incertain est la porosité du GDL côté cathode. L'incertitude ici représente les imperfections de la fabrication et/ou des dégradations mineures qui ne constituent pas des dégradations significatives des performances initiales définies par le concepteur. La distribution gaussienne résume ce type d'incertitude. Une distribution de Gauss (ou Normale) est représentée par la valeur nominale, appelée moyenne (m), de la variable étudiée et le pourcentage de sa dispersion, appelée coefficient de variation (v). Ce dernier est défini comme suit :

$$V = \frac{\sigma}{m} \quad (33)$$

avec σ l'écart-type de la variable étudiée. Nous considérons ici une dispersion ni élevée ni faible ; elle est prise à 10%. Comme indiqué précédemment, 2000 valeurs ont été tirées ; ce nombre correspond à un compromis temps de simulation / précision. La distribution ainsi obtenue est représentée Figure 9. Le paramètre choisi est la porosité des GDL coté cathode.

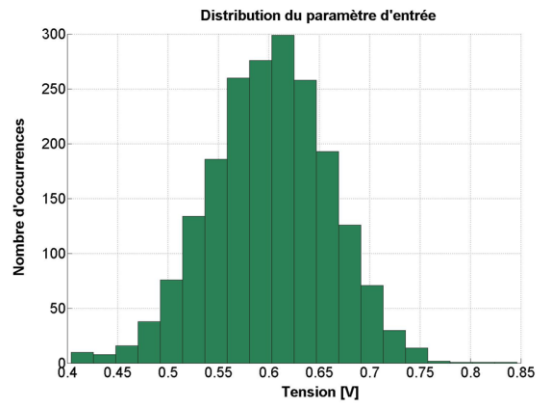


Figure 9 : Distribution imposée sur le paramètre d'entrée, la porosité des GDL

Le paramètre observé ici est la tension de la cellule (Figure 10). En observant la distribution de sortie relative à ce paramètre, on constate une dispersion d'une nature particulière. D'après la théorie des surfaces de probabilités de K. Pearson [21], cette dispersion est de type Gamma inversée. Pour faciliter la modélisation probabiliste, nous effectuons une symétrie de cette distribution afin d'utiliser une loi Gamma classique.

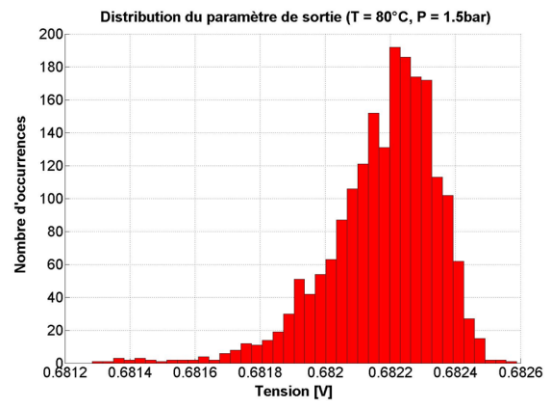


Figure 10 : Distribution du paramètre de sortie, ici la tension de la cellule

6.2.1 Présentation de la loi Gamma

Selon la théorie de K. Pearson [21], cette loi de probabilité est définie entre un seuil δ et l'infini. La forme normalisée de cette loi de probabilité s'exprime de la manière suivante :

$$f_X(x) = \frac{\alpha^p}{\Gamma(p)} X^{p-1} \cdot e^{-\alpha x} \quad (34)$$

Les coefficients a et p sont les paramètres de forme de la loi de probabilité. Ils s'expriment en fonction de la moyenne (m_X) et de l'écart type (σ_X) de la variable aléatoire X .

$$p = \frac{1}{V_X^2} \quad (35) \quad \text{et} \quad a = \frac{1}{m_X \cdot V_X^2} \quad (36)$$

La Figure 11 présente différentes formes de cette loi de probabilité en fonction de a et de p . Pour ce graphique, a est fixé à 1 et p varie entre 0.5 et 5. La variation de a conduit uniquement à des homothéties sur les courbes de densité de probabilité. Ce type de loi de probabilité est utilisable pour des

sollicitations aléatoires dont on observe (ou dont on pense) que physiquement, les phénomènes importants de déplacement de la moyenne ou d'asymétrie sont plus prépondérants que les phénomènes d'aplatissement (ou de dispersion).

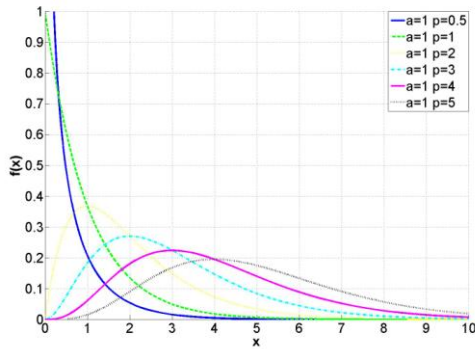


Figure 11 : Fonction Densité de Probabilité $f_x(x)$ de la loi Gamma en fonction de ses paramètres

6.2.2 Analyse des résultats

La Figure 12 montre l'adéquation d'une distribution de type Gamma sur la dispersion de la tension. 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% [21]. Les caractéristiques de la dispersion de la tension inversée obtenue sont :

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

Ainsi, nous pouvons évaluer la fiabilité prévisionnelle de la pile par la probabilité suivante :

$$P(U < U_{min}) = 77.4\%$$

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

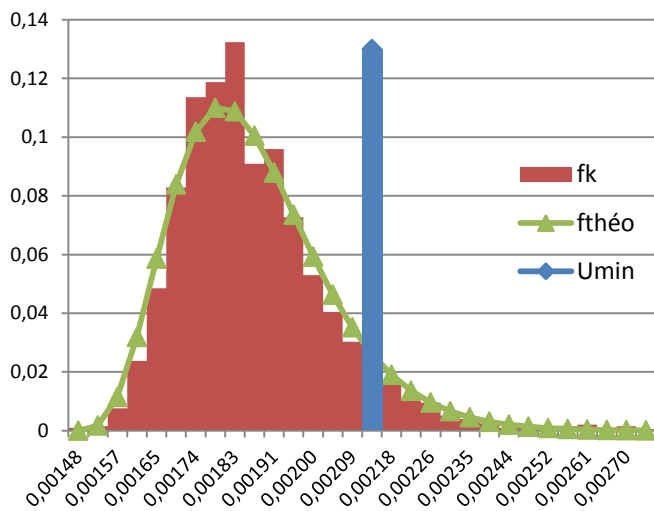


Figure 12 : Densité de probabilité de sortie inversée (fk) et théorique (fthéo)

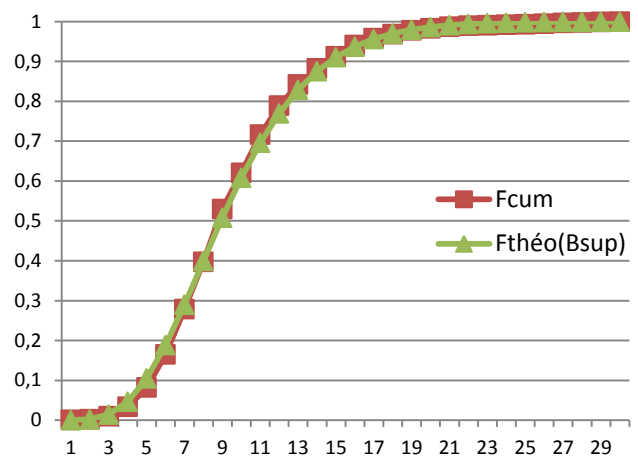


Figure 13 : Densité de probabilité cumulée de sortie (Fcum) et théorique (Fthéo(Bsup))

7. CONCLUSION

Un modèle physique de PAC est développé dans le but de proposer un outil permettant l'analyse de la fiabilité des architectures de pile de type PEMFC. L'environnement logiciel DYMOLA a été choisi car il permet un couplage étroit entre la modélisation multi-physique et des traitements statistiques. Les modules d'analyse statistique et la modélisation modulaire permettent d'étudier les effets de paramètres sur le comportement physique de la PEMFC et d'analyser les performances en utilisant des distributions statistiques comme paramètres d'entrées. L'outil développé doit permettre une meilleure conception des piles et aider à proposer des solutions technologiques innovantes pour assurer une plus grande fiabilité des PAC ainsi que des taux plus élevés de disponibilité. Dans les travaux futurs, il sera possible de mettre en œuvre des phénomènes physiques supplémentaires tels que ceux liés à la mécanique par exemple. La mise au point du modèle peut donc être considérée comme une étape vers l'analyse de la fiabilité des systèmes PEMFC et la préparation d'architectures PAC novatrices qui permettent une meilleure continuité du service.

8. REFERENCES

- [1] H. Janßen H, J. Supra, L. Lüke, W. Lehnert, D. Stolten. Development of HT-PEFC stacks in the kW range, International Journal of Hydrogen Energy (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.127>
- [2] Schunk Graphite Technology, LLC. <http://www.schunkgraphite.com>
- [3] A. De Bernardinis, E. Frappé, O. Béthoux, C. Marchand, G. Coquery. Multi-port power converter for segmented PEM fuel cell in transport application. European Physical Journal - Applied Physics, Vol. 58, Issue 2, May 2012, 15 Pages. Article Nr. 20901, DOI: 10.1051/epjap/2012120056.
- [4] D. Candusso, A. De Bernardinis, M-C. Péra, F. Harel, X. François, D. Hissel, G. Coquery, J-M. Kauffmann. Fuel cell operation under degraded working modes and study of diode by-pass circuit dedicated to multi-stack association. Energy Conversion and Management, Vol. 49, Issue 4, April 2008, Pages 880-895.
- [5] A. De Bernardinis, D. Candusso, F. Harel, X. François, G. Coquery. Experiments of a 20 cell PEFC operating under fault conditions with diode by-pass circuit for uninterrupted power delivery. Energy Conversion and Management, Vol. 51, Issue 5, May 2010, Pages 1044-1054.

- [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, Issue 1, Sept. 2006, Pages 232-245.
- [7] G. Naga Srinivasulu, T. Subrahmanyam, V. Dharma Rao. Parametric sensitivity analysis of PEM fuel cell electrochemical Model. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, Issue 22, Nov. 2011, Pages 14838-14844
- [8] 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, Issue 1, 20 Oct. 2009, Pages 313-327.
- [9] 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, Issue 1, Mars 2010, Pages 656-66.
- [10] 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*.
- [11] Nicolas Noguier. Analyse de la fiabilité d'une pile à combustible et architectures de piles autorisant des fonctionnements en modes dégradés. UTBM – IFSTTAR PhD work in progress (Period: 2011-2014).
- [12] DYMOLAsoftware.
<http://www.3ds.com/products/catia/portfolio/dymola/overview/>
- [13] MODELICA language. <https://www.modelica.org/>
- [14] J-P. Poirot-Crouvezier. Modélisation dynamique des phénomènes hydrauliques, thermiques et électriques dans un groupe électrogène à pile à combustible. Institut National Polytechnique de Grenoble, PhD Thesis, 2000.
- [15] P. Schott, P. Baurens. Fuel cell operation characterization using simulation. FDFC'04 France Deutschland Fuel Cell Conference, Pages 383-388, Belfort (France), 2004.
- [16] P. Noiying, M. Hinaje, P. Thounthong, S. Raël, B. Davat. Using electrical analogy to describe mass and charge transport in PEM fuel cell. *Renewable Energy*, Vol. 44, August 2012, Pages 128-140.
- [17] J.P. Poirot-Crouvezier, Modélisation de la réponse énergétique d'une pile à combustible et du groupe électrogène associé. Soutenance de thèse INPG réalisée au CEA Grenoble (2000) pour PSA Peugeot Citroën
- [18] Pascal Schott, Jean-Philippe Poirot-Crouvezier, Pierre 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
- [19] Denis Candusso, Hybridation du groupe électrogène à pile à combustible pour l'alimentation d'un véhicule électrique, Institut National Polytechnique de Grenoble, PhD Thesis, 2002.
- [20] M. Boillot. Validation expérimentale d'outils de modélisation d'une pile à combustible de type PEM. PhD Thesis of M. Boillot, INPL, 26 October 2005 (Table 3-3, Page 106). 220 pages.
- [21] Johnson L. Norman et al, (oct. 1994). Continuous Univariate Distributions, A Wiley-Interscience Publication, 791 pages.