

Modélisation fractionnaire des piles à combustible de type PEMFC

Sébastien Sailer^{a,b}, M. Usman Iftikhar^b, Florence Druart^a, Delphine Riu^b, Yann Bultel^a, Nicolas Retière.^b

^a :LEPMI, UMR 5631 UJF/INPG-CNRS, BP75, 1130 rue de la piscine 38402 St Martin d'Hères Cedex, France

^b :LEG, UMR 5529 UJF/INPG-CNRS, BP 46, 38402 St Martin d'Hères Cedex, France

correspondant : florence.druart@lepmi.inpg.fr, tel 04 76 82 67 33, fax 04 76 82 67 77

Résumé :

Ce travail s'inscrit dans un projet plus vaste de proposer un modèle dynamique de l'ensemble générateur électrochimique et stockage alliant une description fine des composants et une description de l'architecture du système (ensemble générateur, stockage et convertisseur). L'originalité des modèles dynamiques des composants porte sur l'utilisation de dérivées non entières pour modéliser les phénomènes de diffusion. La PEMFC est représentée par un circuit équivalent dont les différents paramètres (Résistances, Capacités, Warburg) sont obtenus par identification des spectres d'impédance électrochimique. Cette démarche présente l'avantage d'avoir un nombre réduit de paramètres tout en étant valide pour un domaine de fréquence étendu, ce qui permet de simuler précisément la réponse dynamique d'une PEMFC.

De plus cette construction de modèles dynamiques est modulable et basée sur des paramètres pertinents et dimensionnant. Elle permettra d'étudier différentes solutions technologiques.

Mots-clefs :PEMFC, dérivée non-entière, spectroscopie d'impédance

Abstract :

The modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) may work as a powerful tool in the development and widespread testing of alternative energy sources in the next decade. In order to obtain a suitable PEMFC model, which can be used in the analysis of fuel cell based power generation systems, it is necessary to define the values of a specific group of modeling parameters. In this paper, the authors propose a dynamic model of PEMFC, the originality of which lays on the use of non-integer derivatives to model diffusion phenomena. This model has the advantage of having few number of parameters while being valid on a wide frequency range and allows simulating an accurate dynamic response of the PEMFC. In this model, the fuel cell is represented by an equivalent circuit, whose components are identified with the experimental technique of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). This identification process is applied to a single cell PEMFC

Keywords: Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC), fractional modeling, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS).

1 Introduction

Actuellement, de nombreuses études sont menées pour diminuer l'utilisation des énergies fossiles; elles concernent le développement du tout-électrique, des sources d'énergie renouvelable (éolien et solaire par exemple), des piles à combustible (PAC) et des dispositifs de stockage d'énergie. Ainsi, dans le domaine de l'automobile, le véhicule à PAC devient une alternative intéressante au moteur thermique. La source d'énergie embarquée devant assurer non seulement le fonctionnement normal et autonome du véhicule, mais aussi délivrer une puissance importante en régime transitoire (accélérations), une solution hybride consiste à utiliser une PAC pour la première fonction et des dispositifs tampons comme les supercapacités pour la deuxième. Il est cependant indispensable au préalable d'analyser la pertinence d'une telle solution, notamment sur la base d'études en simulation de l'ensemble PAC et supercapacités. Le principe de fonctionnement des dispositifs électrochimiques repose sur des phénomènes physico-chimiques de nature diffusive, non linéaires et fortement couplés, ce qui rend leur modélisation complexe.

En conséquence, la modélisation des piles à combustible est devenue de plus en plus importante. Ceci dans le but de parvenir à simuler l'intégration de la pile dans un système électrique. Ces modèles se doivent d'être suffisamment complets pour prendre en compte tous les phénomènes électrochimiques mis en jeu, tout en étant assez simple pour permettre la simulation du système complet.

Dans ce travail, nous avons essayé de concilier deux approches différentes (approche système et approche composant) en utilisant le concept de système fractionnaire. Ainsi nous avons pu développer un modèle d'impédance de pile à combustible facilement utilisable dans une optique de simulation de systèmes. Ce type de modèle n'a été que très récemment étudié. Le modèle obtenu est précis, présente peu de paramètres et possède un domaine de validité en fréquence étendu. De plus, les paramètres du modèle fractionnaire sont clairement liés aux phénomènes physiques dans la pile.

2 Modélisation de la pile à combustible en utilisant les circuits équivalents

Plusieurs type de modèles peuvent être utilisés, le choix s'est porté sur un circuit équivalent de pile à combustible présenté par Diard et col (1998). Par la suite, ce circuit équivalent peut être introduit dans des schémas électriques ou utilisé pour simuler le comportement dynamique d'une pile à combustible. La pile à combustible étant un assemblage de deux électrodes à gaz et d'une membrane, elle peut être décrite par le circuit présenté dans la figure 1.

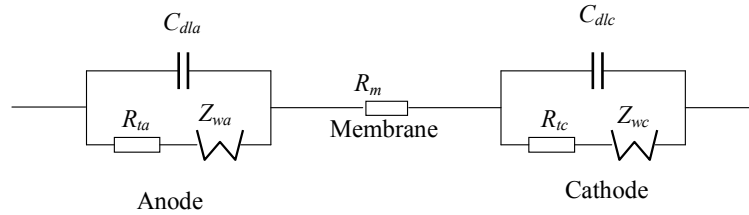


Figure 1. Schéma équivalent de la pile à combustible

Chaque électrode à gaz peut être décrite comme l'association en parallèle d'une capacité de double couche, C_{dlk} (traduisant l'accumulation de charge à l'interface membrane/électrode) et d'une impédance faradique. Cette dernière étant définie comme la somme d'une résistance de transfert de charge R_k et d'une impédance de Warburg Z_{wk} .

La résistance de transfert de charge dépend du point de fonctionnement (η_k surtension de l'électrode), de la cinétique électrochimique (j_{ok} densité de courant d'échange, b_k pente de Tafel, j_{lk} densité de courant limite) et des caractéristiques de l'électrode (γ_k facteur de rugosité de l'électrode). Alors que l'impédance de Warburg traduit la résistance à la diffusion des espèces dans l'électrode. L'expression de la résistance au transfert et de l'impédance de Warburg sont alors données par les équations suivantes :

$$R_{tk} = \frac{I}{\frac{\partial j_k}{\partial \eta_k}} = \frac{I}{\gamma_k j_{ok} \frac{2.3}{b_k} \exp\left(\frac{2.3 |\eta_k|}{b_k}\right) \left(I - \frac{j}{j_{lk}}\right)}$$

$$Z_{wk}(w) = \frac{\frac{\partial j_k}{\partial c_k}}{\frac{\partial j_k}{\partial \eta_k}} \frac{\delta}{n_e F D_k^{eff}} \frac{\tanh(\sqrt{i w \tau_k})}{\sqrt{i w \tau_k}}$$

$$\text{soit } Z_{wk}(\omega) = A_k(j) \frac{\tanh(\sqrt{i \omega \tau_k})}{\sqrt{i \omega \tau_k}} \quad \text{avec } \tau_k = \frac{\delta^2}{D_k^{eff}}$$

avec A_k , constante qui dépend de la cinétique électrochimique (n_e nombre d'électrons échangés, F constante de Faraday), de la diffusion des espèces dans l'électrode (D_k^{eff} coefficient effectif de diffusion, δ épaisseur de l'électrode) et τ_k , constante de temps qui dépend de la structure de l'électrode et du coefficient de diffusion de l'espèce.

Finalement, le modèle d'impédance de la pile est défini comme la somme des deux impédances d'électrodes et d'un terme de chute ohmique R_m qui prend en compte les résistances internes de la PEMFC. Il dépend essentiellement de la résistivité de la membrane mais également de résistances de contact. L'impédance de la pile est donc donnée par l'équation suivante :

$$Z_{Total}(\omega) = Z_a(\omega) + R_m + Z_c(\omega) \quad \text{avec} \quad Z_k(\omega) = \frac{I}{(R_k + Z_{wk}(\omega))^{-1} + i\omega C_{dl}}$$

Il est possible d'obtenir une solution analytique du modèle, cependant le terme de Warburg, comporte une tangente hyperbolique, cause d'instabilité numérique. Il est donc nécessaire de trouver une bonne approximation de l'impédance de Warburg permettant ainsi de simuler numériquement le comportement diffusif et d'obtenir un modèle dit « simple ». Plusieurs développements sont possibles : un développement en série de Foster et un développement de Taylor (D. Riu et col, 2003) . Le développement en série de Foster est couramment utilisé et permet d'assimiler l'élément de Warburg comme étant l'association série de cellules R-C parallèles. Le nombre théorique de cellules dans ce modèle est infini, mais une bonne approximation de l'impédance de Warburg est atteinte pour 20 cellules. Un développement de Taylor à l'ordre deux permet d'écrire la tangente hyperbolique selon l'équation suivante :

$$\tanh(x) = \frac{\sinh(x)}{\cosh(x)} \approx \frac{x}{1 + \frac{x^2}{2}} \approx \frac{x}{\sqrt{1+x^2}}$$

Ce développement défini pour des valeurs proches de zéro, reste valable pour des valeurs plus importantes. On obtient donc pour l'impédance de Warburg, l'expression :

$$Z_{wk}(\omega) = \frac{A_k(j)}{\sqrt{1 + i\omega\tau_k}}$$

Cette impédance qui dépend donc de la racine carré de la pulsation ω définit alors un système d'ordre $\frac{1}{2}$. Dans le domaine temporel, cette impédance décrit le lien entre le courant et la dérivé d'ordre $\frac{1}{2}$ de la tension.

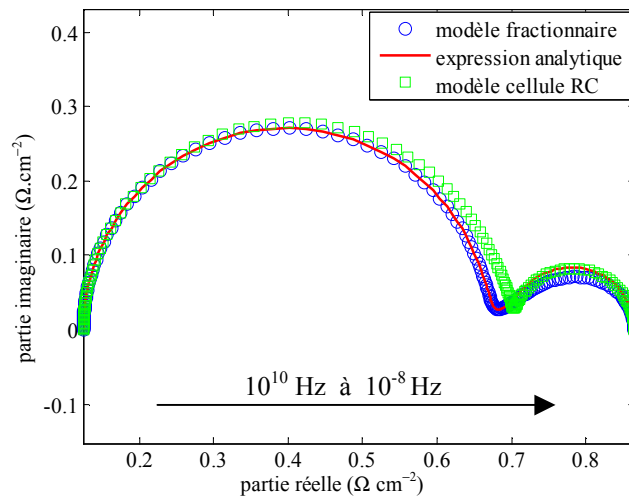


Figure 2. Comparaison des 3 modèles pour la simulation de l'impédance d'une cathode

La figure 2 compare le spectre d'impédance simulé d'une cathode de PEMFC d'après les deux développements de l'impédance de Warburg proposés (modèle fractionnaire avec un développement de Taylor et modèle de cellule RC avec un développement de Foster comprenant 20 cellules) avec l'expression analytique.

On peut voir sur la figure 2 que le modèle fractionnaire est en meilleure adéquation que le modèle possédant 20 cellules RC. Les deux modèles ont le même comportement à haute fréquence (premier arc). Ceci est dû au fait que l'impédance de Warburg traduisant les limitations par diffusion est limitante seulement dans le domaine des basses fréquences. De plus, on peut voir que le modèle fractionnaire, tout comme l'expression analytique, présente une portion de droite à 45°, ceci est représentatif d'un transport de matière.

3 Validation expérimentale du modèle.

Les paramètres du modèle ont été déterminés par identification paramétrique sous matlab® de spectres d'impédance réalisés sur une PEMFC de 1 cm² constituée de 2 électrodes E-Tek® et d'une membrane de Nafion 115 (Y. Bultel, 2005). La PEMFC est alimentée avec de l'hydrogène pur et un mélange oxygène/azote dans 2 compositions différentes 10% et 20%. Les spectres d'impédances ont été obtenus pour 3 points de fonctionnement différents c'est à dire 3 densités de courant : 200 mA cm⁻², 300 mA cm⁻², 750 mA cm⁻². Le spectre d'impédance est réalisé de 10⁻⁸ à 10¹⁰ Hz.

Les figures 3 et 4 présentent l'influence de la densité de courant sur des spectres expérimentaux à différents taux d'oxygène et les spectres simulés obtenues après identification des paramètres du modèle soit : R_m , C_{alk} , R_{tk} , A_k , τ_k . Les résultats issus de l'identification paramétrique sont consignés dans la tableau 1. La fréquence au sommet expérimentale est comparée à la fréquence au sommet théorique (valeur soulignée). Le modèle choisit permet d'obtenir une bonne adéquation du modèle à l'expérience.

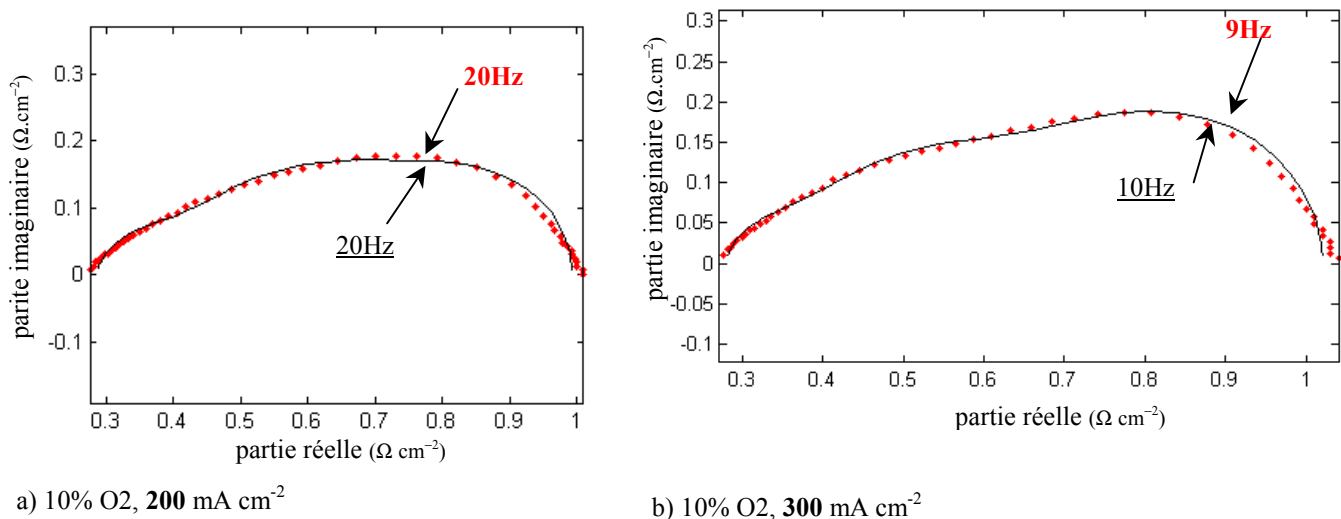


Figure 3. Influence de la densité de courant : Spectres expérimentaux (points) et simulés (ligne continue) pour un faible taux de O₂ de **10%**

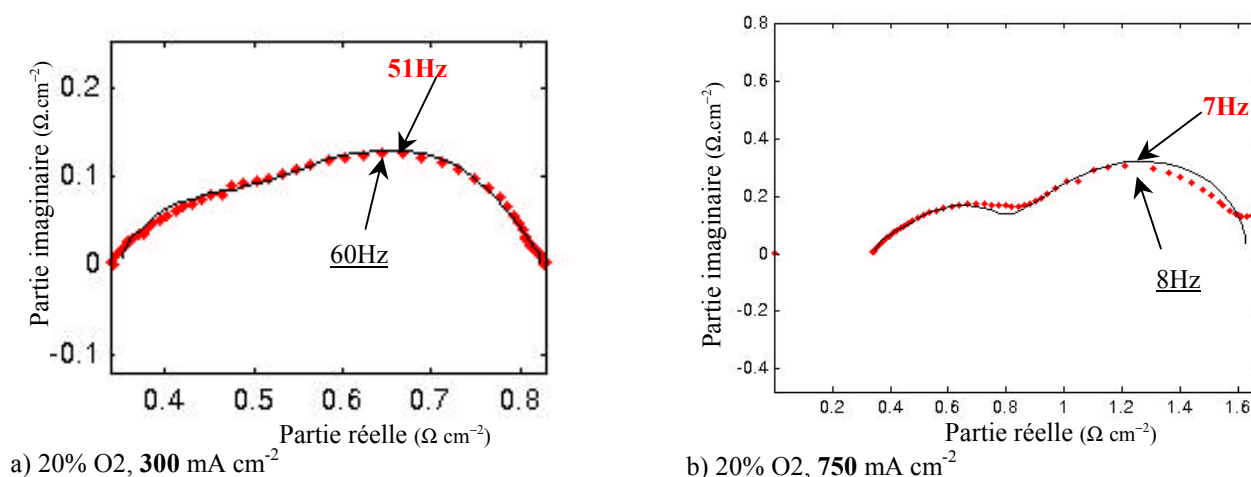


Figure 4. Influence de la densité de courant : Spectres expérimentaux (points) et simulés (ligne continue) pour un taux de O₂ de **20%**.

Les résultats obtenus dans le tableau 1 donnent les évolutions des paramètres. La nature des électrodes étant identiques, les capacités de double couche sont considérées également identique pour l'anode et la cathode et sont sensiblement constantes. La résistance interne est constante indépendante du taux d'oxygène et de la densité de courant comme le prévoit la théorie. La résistance au transfert est sensible aux variations de la densité de courant, on retrouve pour la cathode, les variations prédites par l'expression de la résistance de transfert : elle diminue pour une densité de courant croissante (surtension croissante). Quant au gain et à la constante de temps de l'impédance de Warburg, comme les contributions anodique et cathodique ne peuvent pas être séparées sur les spectres expérimentaux, il apparaît clairement que leur identification est difficile. On constate cependant qu'à la cathode le gain A_c est plus élevé pour les faibles taux d'oxygène conformément à la théorie. Les écarts sur la constante de temps peuvent s'expliquer par une modification du coefficient de diffusion effective due à la présence d'eau.

La réduction de l'oxygène à la cathode est plus limitante que l'oxydation de l'hydrogène. D'autre part l'hydrogène étant pur, les phénomènes de diffusion sont quasiment négligeables à l'anode. Le modèle proposé est donc capable de retranscrire l'influence du taux d'oxygène et de la densité de courant sur les phénomènes les plus limitants.

Figure	3a	3b	4a	4b	%
Taux d'oxygène	10	10	20	20	%
Densité de courant	200	300	300	750	mA cm ⁻²
Capacité $C_{dla}=C_{dlc}$	$7.5 \cdot 10^{-6}$	$7.4 \cdot 10^{-6}$	$9.6 \cdot 10^{-6}$	$5.4 \cdot 10^{-6}$	F
Résistance interne R_m	0.286	0.343	0.351	0.346	Ω cm ⁻²
Resistance au transfert cathodique $R_{t,c}$	0.075	0.0204	0.122	0.065	Ω cm ⁻²
Resistance au transfert anodique $R_{t,a}$	0.018	0.077	0.027	0.0231	Ω cm ⁻²
Gain du Warburg cathodique A_c	0.396	0.339	0.210	0.290	Ω cm ⁻² rad ^{1/2} s ^{-1/2}
Constante de temps cathodique τ_c	0.03	0.019	0.0038	0.0014	s
Gain du Warburg anodique A_a	0.217	0.220	0.058	0.907	Ω cm ⁻² rad ^{1/2} s ^{-1/2}
Constante de temps anodique τ_a	0.003	0.0021	0.086	0.027	s

Tableau 1: Valeurs des paramètres identifiés

4 Conclusions

Le modèle dynamique de pile à combustible présenté ici est défini à partir de paramètres physiques qui prennent en compte la diffusion et le transfert de charge. De plus, cette nouvelle méthode de modélisation se démarque complètement des modèles traditionnels par l'utilisation des dérivées non entières. On a pu grâce à elle, définir un modèle de pile à combustible valable pour un domaine de fréquences important, avec un nombre limité de paramètres. Ce modèle est donc simple et peut être facilement intégré dans des modèles de système dédiés à la simulation de systèmes électriques couplés.

Références

- J.P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, C. Poinson, G. Vitter, 1998, Impedance measurements of polymer electrolyte fuel cells running on constant load, *J. Power Sources*, **74**, 244-245
- D. Riu, N. Retière, M. Ivanès, 2003, Induced Currents Modeling by Half-Order Systems Application to Hydro- and Turbo-Alternators, *IEEE Transaction on Energy Conversion*, **18(1)** 94-99
- M. Usman Iftikhar, D. Riu, F. Druart, S. Rosini, Y. Bultel and N. Retière, 2006, Dynamic Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using Non-integer Derivatives, *J. Power Sources*, **160**, 1170-1182
- Y. Bultel, K. Wiezell, F. Jaouen, P. Ozil, G. Lindberg, 2005, Investigation of Mass Transport in Gas Diffusion Layer at the Air Cathode of a PEMFC, *Electrochimical Acta*, **51**, 474-484