

Validation expérimentale d'un modèle quasi-statique d'une pile à combustible sous différentes conditions de fonctionnement

Rania MEZZI^{1,2,3}, Nadia YOUSFI STEINER^{1,2,3}, Marie Cécile PERA^{1,2}, Daniel HISSEL^{1,2}, Laurent LARGER¹

¹ FEMTO-ST Institute, Univ. Bourgogne Franche-Comté, CNRS Rue Ernest Thierry Mieg, F-90000 Belfort, France.

² FCLAB, Univ. Bourgogne Franche-Comté, CNRS Rue Ernest Thierry Mieg, F-90010 Belfort, France.

³ Labex ACTION, CNRS, Belfort, France

RESUME

La performance des Piles à Combustible (PàC) dépend fortement des conditions de fonctionnement: notamment la température T , la pression des gaz à l'entrée, la stœchiométrie de l'oxygène S_c et de l'hydrogène S_a , l'humidité relative des gaz entrants HR et le courant I . Un choix judicieux de ces paramètres peut décélérer le vieillissement de la pile et empêcher certaines dégradations. L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet des conditions opératoires (T , S_c , S_a , I) sur la tension de la pile (indicateur de vieillissement). Une campagne d'essai a été menée pour collecter une base de données expérimentale dédiée à valider un modèle quasi-statique de la pile. Un algorithme d'optimisation Big Bang-Big Crunch (BB-BC) a été utilisé pour le calcul des paramètres du modèle. Le modèle choisi pour réaliser cette étude dépend des conditions opératoires (T , S_c , I , P et HR_{air}). Néanmoins, dans le cadre de notre étude, on va s'intéresser uniquement aux effets de (T , S_c , S_a , I) sur la tension de la pile.

Mots-clés : PEMFC, identification, conditions opératoires, modèle quasi-statique.

1. INTRODUCTION

Les performances de la PàC peuvent être affectées par de nombreux facteurs tels que le vieillissement des composants et les défauts des auxiliaires, et un choix judicieux des conditions de fonctionnement peut prévenir certains défauts et décélérer les mécanismes de vieillissement. Dans la littérature, de nombreuses recherches mettent en évidence l'effet des conditions opératoires sur la performance des PàC. Becherif et al. [1] proposent de calculer la stœchiométrie de référence qui correspond à la puissance maximale de la pile à combustible, tandis que Abdi et al. [2] ont étudié l'effet de la température et de la teneur en eau de la membrane sur la puissance de sortie de la pile à combustible. Beaucoup de travaux [3-6] ont proposé l'optimisation des conditions de fonctionnement afin de maximiser la puissance et le rendement du système. Cependant, à notre connaissance, l'optimisation des conditions opératoires pour améliorer la durabilité de la PEMFC n'est pas traitée dans la littérature. La dépendance de la durée de vie de la PEMFC des conditions opératoires est évoquée dans [7]. Un état de l'art de la durabilité du catalyseur pour la PEMFC est également proposé par [8], cette étude a confirmé que T , HR et la tension des cellules ont un impact important sur la durabilité

du catalyseur et donc sur la durée de vie de la PàC. Dans [9], les auteurs mettent également en évidence l'effet de la tension et des conditions opératoires sur la réduction de la durabilité des PàC.

Une optimisation des conditions de fonctionnement pourrait être une solution efficace pour éviter les conditions les plus nuisibles et donc prolonger la durée de vie de la PEMFC.

C'est pourquoi cet article propose d'étudier l'effet de la température, des stœchiométries des gaz et de la tension sur la puissance de la pile. Un modèle quasi statique de la pile est validé en utilisant des données expérimentales générées à FCLAB dans le cadre du projet St@rc [10]. Il est organisé comme suit: une brève description du modèle quasi statique de la pile à combustible est faite dans la section 2. Puis, le protocole d'essai pour générer la base de données de validation est expliqué dans la section 3. Enfin, la validation du modèle ainsi que les résultats de simulations sont discutés dans la section 4, suivis des conclusions de l'étude.

2. MODELE DE LA PEMFC

Plusieurs modèles décrivant le fonctionnement de la pile à combustible existent dans la littérature. Notre choix a porté sur le modèle quasi-statique développé par les auteurs dans [11]. Ce modèle présente l'avantage d'être dépendant des conditions de fonctionnement de la pile, notamment la température, la pression, l'humidité relative cathode et le facteur stœchiométrique cathodique ($S_c = \frac{\text{débit d'air en entrée}}{\text{débit consommé}}$).

Le modèle de la tension d'une cellule est décrit par l'équation de Butler-Volmer (1):

$$V_{CELL} = E_{rev}(T, P) - \eta_{activation} - \eta_{ohmiques} - \eta_{diffusion} \quad (1)$$

La tension à vide d'une cellule est égale au potentiel réversible de Nernst. Dès que la PàC commence à débiter du courant, différents phénomènes se produisent et sont à l'origine de la diminution de la tension: au début de la courbe de polarisation se trouvent les pertes liées à la surtension d'activation $\eta_{activation}$, qui se produisent à courant faible et qui sont dues au transfert de charge. Viennent ensuite les pertes ohmiques $\eta_{ohmiques}$, qui se produisent

principalement dans l'électrolyte et qui correspondent à la partie linéaire de la courbe de polarisation. Enfin, à courant élevé, les pertes de transport de matières (diffusion de réactifs vers les sites catalytiques) sont prédominantes.

En remplaçant les pertes d'activation, de transport de masse et ohmiques par leurs expressions, on obtient (2):

$$V_{CELL} = E_{rev}(T, P) - \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left(\frac{I + I_n(T, P)}{I_0(T, P)} \right) - \left| \frac{RT}{\beta n F} \ln \left(1 - \frac{I}{I_{lim}(T, P, HR_{air}, Sc)} \right) \right| - R_{ohm}(T, P, HR_{air}, Sc, I) * I \quad (2)$$

Avec

E_{rev} : Le potentiel de Nernst [V]
 T : Température [°K]
 I_0 : Le courant d'échange [A]
 I : Courant limite [A]
 I_n : Le courant de cross-over de l'hydrogène [A]
 I_{lim} : Le courant limite de diffusion [A]
 α : Coefficient de transfert de charge
 β : Le coefficient de diffusion
 F : Constante de Faraday [C. mol⁻¹]
 n : Nombre d'électrons échangés dans la réaction globale
 R : Constante des gaz parfaits [J.mol⁻¹.K⁻¹]
 R_{ohm} : Résistance ohmique [Ohm]

$E_{rev}(T, P)$ est le potentiel de Nernst, il est calculé en fonction de la température T et les pressions partielles P_{O_2} et P_{H_2} .

$$E_{rev}(T, P) = E^{\circ}_{rev}(T) + \frac{R * T}{2 * F} * \ln (P_{H_2} (P_{O_2})^{1/2}) \quad (3)$$

Le coefficient de transfert de charge α est fixé à 0.5 [11].

Les courants de fuite interne et les courants de cross-over des gaz sont assimilés à I_n , le courant de cross-over de l'hydrogène.

Les courants d'échange sont modélisés par l'équation 4 :

$$I_0(T, P) = I^{\circ}_{ref} * \left(\frac{P}{P_{ref}} \right)^{\gamma} \exp \left(\frac{E_a}{RT} * \left(1 - \left(\frac{T}{T_{ref}} \right) \right) \right) \quad (4)$$

Une identification des paramètres (I°_{ref} , E_a et γ) a été faite dans les travaux de Labach et al. [11]. Trois jeux de paramètres ont été proposés et testés avec nos données expérimentales. La solution retenue est celle qui correspond à l'erreur minimale.

3. PROTOCOLE D'ESSAI

L'objectif de cette campagne d'essai du projet St@rc est de valider le modèle de simulation donné par l'équation (2). Pour illustrer les performances de la PàC, des courbes de polarisation ont été enregistrées. Des mesures fréquentielles (Spectroscopie d'Impédance Electrochimique, SIE) ont été réalisées également pour trois niveaux de densité de courant : 0,2-0,5-0,7A/cm² et pour 25 points de fonctionnement.

Parmi les différents paramètres opératoires susceptibles d'avoir un effet notable sur la performance de la pile, trois facteurs ont été identifiés et étudiés dans la campagne d'essai: la température de fonctionnement de la PàC, T (°C), la sur-stœchiométrie anodique, S_a et la sur-stœchiométrie cathodique, S_c . Les plages de variation de ces paramètres

sont présentées dans le tableau 1. Le choix des extrêmes a été réalisé de façon à respecter les plages de fonctionnement nominal recommandées par le constructeur.

Tableau 1 : Plages de variation des paramètres

	T [°C]	S _a	S _c
Minimum	50	2	2
Maximum	65	2.5	3.5

La pression absolue de fonctionnement ainsi que les humidités relatives anodique et cathodique n'ont pas été prises en compte. Cela permet de se rapprocher le plus possible d'un système réel, où une régulation de pression et d'hygrométrie ne sont pas systématiquement réalisées. Ces valeurs ont donc été fixées à la valeur nominale recommandée par le constructeur des piles ZSW, soit 1.3 bars de pression absolue et 0% et 30% d'humidification respectivement dans les lignes anodique et cathodique.

Des courbes de polarisations expérimentales correspondant à quelques points de fonctionnement réalisés sont illustrées dans la figure 1.

Pour désigner les conditions de fonctionnement dans lesquelles une courbe a été tracée, on utilisera l'ordre suivant : S_a , T et S_c .

Les courbes de polarisations sont tracées en courant décroissant afin de garantir une bonne humidification de la membrane et par la suite une meilleure conductivité.

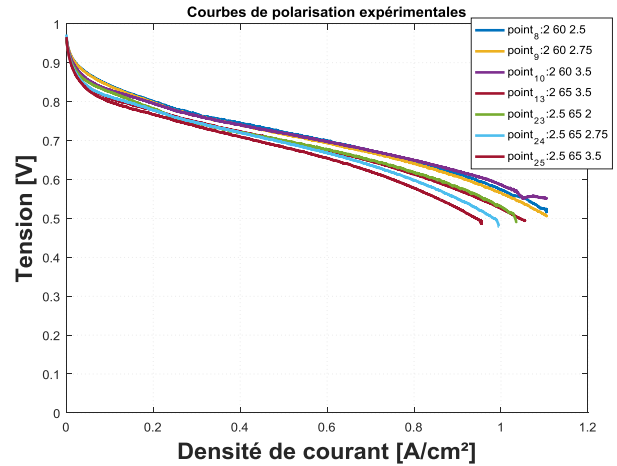


Figure 1: Courbes de polarisation expérimentales

Comme le montre la figure 1, les résultats expérimentaux confirment la dépendance de la tension de la pile aux conditions de fonctionnement, notamment T (°C), S_a , et S_c .

Les spectroscopies d'impédance sont également présentées dans la figure 2. Chaque courbe correspond à une condition de fonctionnement déterminée. Les courbes présentées sont mesurées pour une densité de courant de 0.5 A/cm². Comme mentionné précédemment, les SIE sont mesurées pour différentes densités de courant. Cela permet d'étudier les différents phénomènes pouvant avoir lieu dans

une pile à différentes conditions de fonctionnement d'une part, et de déterminer certains paramètres qui dépendent du courant d'autre part. Les SIE ont été effectuées sur une plage de fréquence comprise entre 5 kHz et 0.1 Hz avec une amplitude de perturbation de 10 % de l'amplitude du courant.

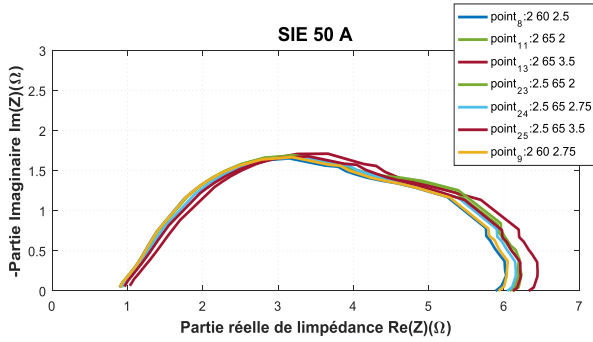


Figure 2: SIE à 0.5 A/cm²

L'objectif de ces essais est d'étudier l'influence des conditions opératoires sur la tension sans provoquer de défauts. On suppose donc que l'écart entre les tensions d'un point de fonctionnement à un autre est dû seulement au changement des conditions de fonctionnement.

4. VALIDATION DU MODELE DE LA PEMFC

4.1. Méthodologies

4.1.1. L'algorithme d'optimisation BB-BC

Le BB-BC est une méthode d'optimisation globale, inspirée de la théorie de l'évolution de l'univers. Le Big Bang ou la phase d'expansion de l'univers prendra fin et sera suivi par la phase de contraction ou le Big Crunch [12].

Par analogie à cette théorie inspirée de la nature, dans la phase du Big bang, une population initiale de candidats est créée aléatoirement. Ils sont distribués uniformément dans l'espace de recherche. Dans la phase du Big Crunch (phase de contraction), un opérateur de convergence est calculé (le centre de masse). Les performances de chaque candidat sont évaluées en utilisant la fonction objectif. Le meilleur individu de cette population devient le centre de masse de la génération suivante (celui qui obtient le meilleur résultat lors de l'évaluation de la fonction objectif).

Ensuite une nouvelle population est calculée autour du centre de masse selon l'équation 5 :

$$x_{new} = x_c + \frac{l \cdot r}{k} \quad (5)$$

Où l est la limite supérieure de l'espace de recherche, k est le numéro de l'itération et r est un nombre aléatoire compris entre -1 et +1. Le rapport $\frac{l \cdot r}{k}$ indique une division de l'espace de recherche à chaque itération.

Lors de la phase du Big Bang, de nouveaux candidats sont créés autour du centre de masse, permettant ainsi l'exploration de l'espace de recherche restreint au préalable. La phase du Big Crunch réduit cette population de candidats

à une seule solution représentée par un centre de masse. Ces étapes sont répétées jusqu'à atteindre un critère d'arrêt.

Morando et al [13] ont proposé une fonction exponentielle pour réduire l'espace de recherche de BB-BC qui a remplacé la fonction suivante :

$$RS_{div}(k) = \frac{1}{k} \quad (6)$$

Cette fonction réduit l'espace de recherche drastiquement. Au bout de la seconde génération, la moitié de l'espace de recherche disparaît et ceci peut conduire à un minimum local. Ainsi dans nos travaux, on a adopté la fonction de division de l'espace de recherche proposée par les auteurs dans [13] pour éviter de tomber dans un minimum local, et donnée par l'équation 7 :

$$f(k) = A^{k-1} \quad (7)$$

Avec $A = \exp\left(\frac{\ln(gm)}{(gm-1)}\right)$, gm est le nombre d'itération maximum. Plus d'informations sur ce calcul sont données dans [13].

Cette fonction permet, lors des premières itérations, de limiter la division de l'espace de recherche, réduisant ainsi les chances de rester bloqué dans un optimum local. Puis, après un certain nombre d'itérations, la division de l'espace de recherche devient plus rapide, afin de limiter l'exploration autour du centre de masse.

L'objectif des travaux présentés dans cet article ne porte pas sur le choix de la méthode d'optimisation. Ce choix provient de l'article [13], où une étude a été réalisée entre différents algorithmes d'optimisation. Cette étude, portant sur la précision et la robustesse des résultats obtenus, montre que les résultats issus de ces optimisations ne divergent pas d'un algorithme à un autre pour nos applications. Le choix final s'est donc porté sur la facilité d'implémentation, le BB-BC étant plus simple que les autres algorithmes présentés dans cet article.

4.1.2. Identification des paramètres du modèle

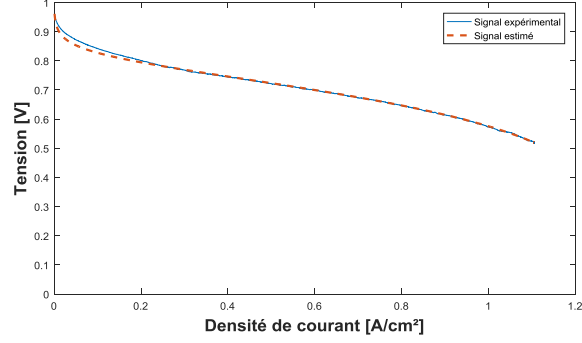
La validation du modèle est faite en deux étapes. Les paramètres sont déterminés en utilisant la base de données expérimentales décrite dans la section 3 et l'algorithme d'optimisation décrit dans la section précédente.

1^{ère} étape: Détermination du courant de crossover I_n , du courant limite I_{lim} et de la résistance ohmique R_{ohm}

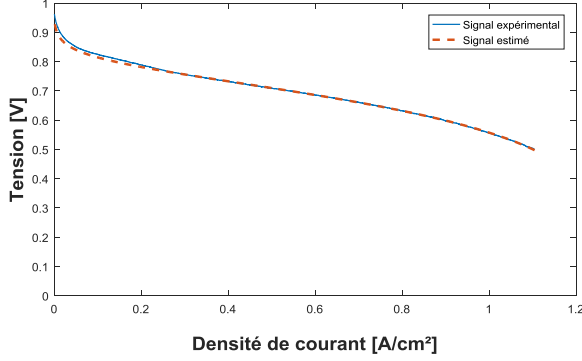
Les données de polarisation des essais St@rc et le BB-BC ont été utilisés afin de déterminer I_n , I_{lim} et R_{ohm} permettant de faire correspondre le modèle aux données expérimentales pour les différents points de fonctionnement réalisés.

Les résultats de l'identification des paramètres du modèle sont illustrés par la figure 3. On a choisi deux conditions de fonctionnement différentes pour souligner la capacité du BB-BC à trouver le triplet (I_n , I_{lim} et R_{ohm}) permettant au modèle d'être fidèle aux données expérimentales pour toutes les conditions de fonctionnement.

(a)

Estimation de la courbe de la polarisation nominale: $T=60^{\circ}\text{C}$, $S_c=2.5$ et $S_a=2$ 

(b)

Estimation de la courbe de la polarisation pt12: $T=65^{\circ}\text{C}$, $S_c=2.75$ et $S_a=2$ Figure 3: (a) 1^{ère} étape d'identification obtenue en conditions nominales. (b) 1^{ère} étape d'identification obtenue en conditions du pt 12.

À l'issue de cette étape, trois vecteurs composés de 25 points chacun correspondant respectivement à I_n , I_{lim} et R_{ohm} sont déterminés. Chaque ligne de ces vecteurs correspond à une condition de fonctionnement différente. Etant donné que les seuls paramètres variables durant ces essais sont T , S_a , S_c et I , on peut en déduire que la variation de I_n , I_{lim} et R_{ohm} est fonction de ces paramètres. D'où l'intérêt de la prochaine étape. Les résistances ohmiques ont été déterminées grâce aux données issues des SIE.

2^{ème} étape: Détermination des coefficients empiriques pour exprimer I_n , I_{lim} et R_{ohm} en fonction de T , S_a , S_c et I

Les différents paramètres identifiés à l'étape 1 dépendent des conditions opératoires, une seconde optimisation a été réalisée pour chacun des paramètres afin d'identifier les coefficients (a , a' , b , b' , c , c' , ...).

La résistance ohmique de la cellule est majoritairement due à la résistance protonique de la membrane. Ainsi le niveau d'hydratation de la membrane reflète sa conductivité. Plus la membrane est hydratée, meilleure sa conduction ionique. Ainsi, les paramètres susceptibles d'influencer la résistance ohmique sont la température, l'humidité relative, le courant et les débits de gaz. L'humidité relative est maintenue constante durant nos essais, par la suite, ce paramètre n'intervient pas dans la modélisation. Plus la température est élevée, plus la résistance diminue. Elle diminue également lorsque le courant est important (car la

membrane est plus hydratée). Cependant, augmenter les débits de gaz risque d'assécher la membrane et par la suite augmenter sa résistance.

$$I_n = \langle I_n \rangle + a.T + b.S_a + c.S_c + d.T.S_a + e.T.S_c + f.S_c.S_a \quad (8)$$

$$I_{lim} = \langle I_{lim} \rangle + a'.T + b'.S_c + c'.S_c + d'.T.S_a + e'.T.S_c + f'.S_c.S_a \quad (9)$$

$$R_{ohm} = A(T, S_c).I + B(T, S_c) \quad (10)$$

$$A(T, HR, CSF) = \langle A \rangle + a_1.T + b_1.S_c + e_1.T.S_c \quad (11)$$

$$B(T, HR, CSF) = \langle B \rangle + a_2.T + b_2.S_c + e_2.T.S_c \quad (12)$$

Les résultats de simulation présentés dans la figure 4 correspondent au point de fonctionnement nominal.

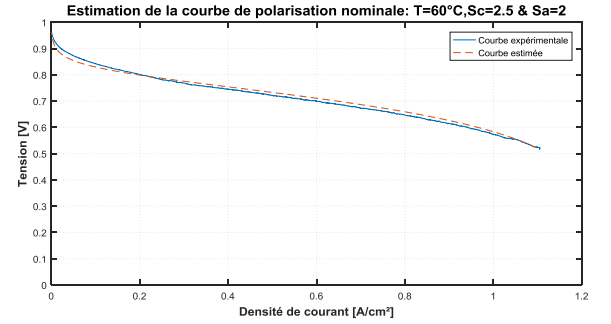


Figure 4: Résultats de validation obtenus en conditions nominales

4.2. Etude de la robustesse

Pour vérifier la fiabilité de l'algorithme utilisé pour l'identification du modèle de simulation présenté dans la section 1, il a été exécuté cent fois. Des métriques pour l'étude de la précision et de la robustesse ont été calculées et illustrées dans le tableau 2 pour 3 différents points de fonctionnement. Le coefficient de variation CV est une mesure importante de la fiabilité, il permet de mesurer la dispersion des données autour de la moyenne. C'est le ratio de l'écart type rapporté à la moyenne.

$$CV = \frac{\text{Ecart type}}{\text{Moyenne}} * 100 \quad (13)$$

L'objectif de cette étude est de vérifier la convergence de l'algorithme et sa robustesse par rapport à l'initialisation des paramètres.

Tableau 2 : Dispersion des erreurs absolues moyennes

Métriques	Moyenne des erreurs absolues [%]	Ecart type	CV [%]
Point 1 (nominal)	0.42	0.0054	1.27
Point 12	0.37	0.0056	1.5
Point 25	0.59	0.0061	1

Des boxplot des 100 erreurs absolues moyennes en pourcentage (la MAPE : Mean Absolute Percentage Error)

sont réalisés pour les 25 points de fonctionnement et sont présentés dans la figure 5. Cette représentation permet de voir plus facilement la façon dont les erreurs sont distribuées. Ce travail a été réalisé seulement pour la première étape d'identification de paramètres.

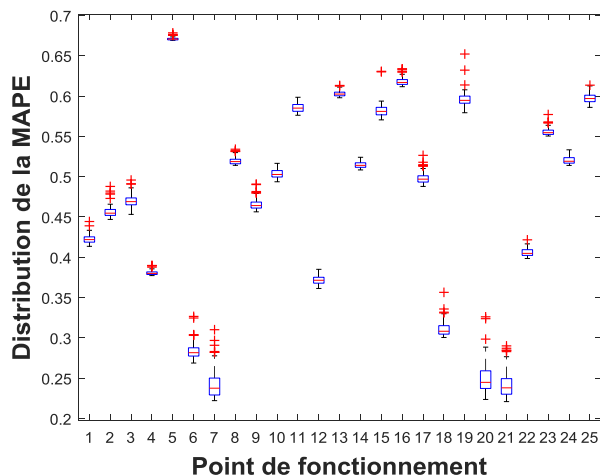


Figure 5: Distribution des erreurs de simulation

Comme le montre la figure 5, l'écart entre le maximum et le minimum de l'erreur est minimal. La distribution des MAPE calculées prouvent que l'algorithme BB-BC convergent et que les conditions initiales n'ont pas un effet notable sur les paramètres du modèle.

5. CONCLUSIONS

Les données expérimentales générées dans le cadre du projet St@rc mettent en évidence la dépendance de la tension de la PàC des conditions de fonctionnement, et que pour des valeurs bien déterminées de (T , S_c , S_a , I) on est capable d'optimiser le fonctionnement de la pile en utilisant l'algorithme Minimum degradation Tracking Ponit MDPT [14].

Le modèle de simulation a été validé pour différents points de fonctionnement en utilisant les données du projet St@rc et un algorithme d'optimisation BB-BC. Les faibles erreurs obtenues prouvent la validité du modèle pour des conditions opératoires variables, et ce dernier devrait évoluer pour intégrer le vieillissement de la pile.

La prochaine étape consistera à intégrer les dégradations qui pourront se produire dans la pile. Ensuite, un pronostic de la pile en utilisant le Réservoir Computing est prévu, la sortie du pronostic sera utilisée pour reconfigurer en temps réel le contrôle dans un objectif de continuité de fonctionnement du système pile, d'amélioration de ses performances et/ou d'augmentation de sa durée de vie. Ces tâches doivent être réalisées afin de disposer d'un modèle adapté au FTC (Fault Tolerant Control).

6. REMERCIEMENTS

Ce travail est financé par le projet ST@RC du Labex ACTION (contrat ANR-11-LABX-0001-01).

7. REFERENCES

- [1] M. Becherif et al., « MPPT of a PEMFC based on air supply control of the motocompressor group ». *International Journal of Hydrogen Energy, Bio-Ethanol and Other Renewable Sources and Reforming Process for Sustainable Hydrogen Production*, 35, n° 22, novembre 2010, p. 12521- 30.
- [2] Sh.Abdı et al., « A Novel Approach for Robust Maximum Power Point Tracking of PEM Fuel Cell Generator Using Sliding Mode Control Approach (PDF Download Available) », *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, 7 Mai 2012, p. 4192-209.
- [3] Z. Hengbing et al., « Optimization of fuel cell system operating conditions for fuel cell vehicles ». *Journal of Power Sources* 186, n° 2, 15 janvier 2009, p. 408- 16.
- [4] J. A. Salva et al., « Optimization of a PEM fuel cell operating conditions: Obtaining the maximum performance polarization curve », *International journal of Hydrogen Energy, The 5th Iberian Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries (HYCELTEC 2015)*, 5-8 July 2015, Tenerife, Spain, 41, no 43, 16 novembre 2016, p. 19713- 23.
- [5] J. Wu et al., « Toward the optimization of operating conditions for hydrogen polymer electrolyte fuel cells ». *Journal of Power Sources*, 156, n° 2, 1 juin 2006, p. 388- 99.
- [6] R. Roshandel et al., « New approach to optimize the operating conditions of a polymer electrolyte membrane fuel cell based on degradation mechanisms ». *Energy Systems*, 4, 2013, p. 219-237
- [7] J. Wu et al., « A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies », *Journal of Power Sources* 184, no 1, 15 septembre 2008, p.104- 19.
- [8] Y. Shao et al., « Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell », *Journal of Power Sources*, 171, no 2 27 septembre 2007, p. 558- 66.
- [9] F.A. de Bruijn et al., « Review: Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components », *Fuel Cells*, no 1, août 2008, p. 3- 22.
- [10] Projet St@rc, Labex Action, ANR-11-LABX-0001-01
- [11] I. Labach, PhD Thesis: Composants et Systèmes de Gestion de l'Energie. Institut national polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), 2016.
- [12] O. K. Erol and I. Eksin, « A new optimization method : big bang-big crunch », *Advances in Engineering Software*, 37, no. 2, 2006, p. 106-111.
- [13] S. Morando et al., « Reservoir Computing optimisation for PEM fuel cell fault diagnostic », in *2017 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, 2017, p. 1-6.
- [14] R. Mezzi et al., « Operating conditions control for extending Proton Exchange Membrane Fuel Cell lifetime », in *2017 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, 2017, p. 1-7.