



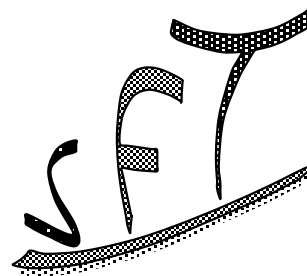
Modèle Générique de cœur de PEMFC et étude de sensibilité aux paramètres associés

LEMTA

Unité Mixte de Recherche CNRS INPL UHP 7563

2, avenue de la forêt de Haye – BP 210

54504 Vandoeuvre lès Nancy Cedex



4-5 avril 2006



Objectif : construire un modèle simple de cœur de Pile basé sur des paramètres physiques connus ou estimables.



Intégration ce modèle de cœur de pile dans le modèle du système « véhicule »

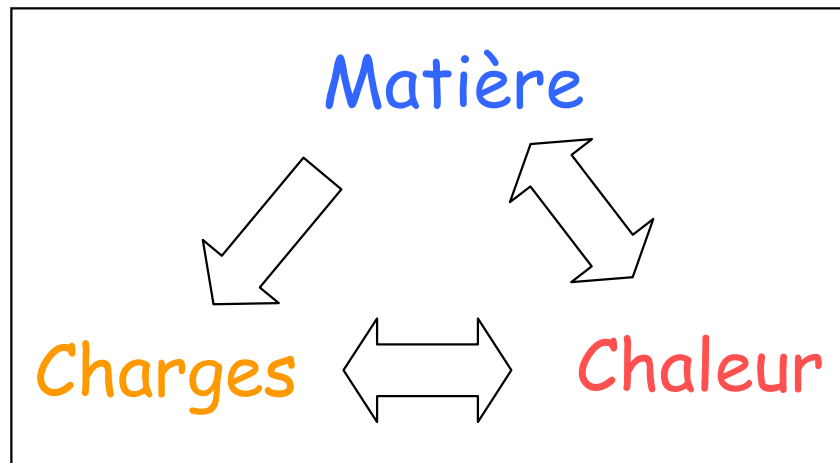


Optimisation dynamique de l'humidification de la membrane

Analyse cœur de pile : modèles 1D et 2D

1D permanent

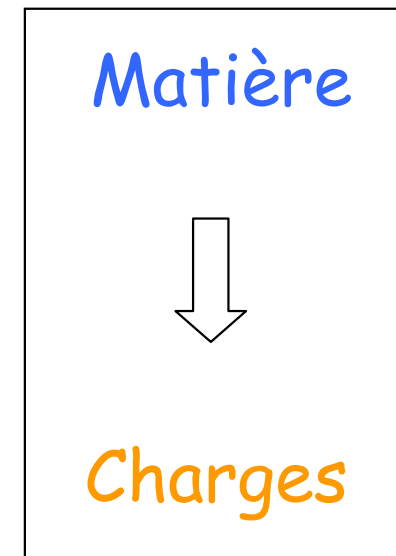
Dans l'épaisseur
de la cellule



2D permanent

Dans le plan
de la cellule

1D Dans
l'épaisseur de la
cellule



Bilan de matière dans les canaux

Transferts de matière (électrodes négligées)

- Loi de Diffusion de Stephan Maxwell dans les GDLs.
- Loi de sorption eau-Nafion à l'interface GDL-membrane.
- Modèle phénoménologique convecto-diffusif d'Okada pour le transport d'eau dans la membrane.
- Loi de noyage linéaire en fonction de la quantité d'eau liquide rejetée.

Transferts de charges

- Surtensions d'activation : Loi de Tafel modifiée
- Surtension ohmique : conductivité protonique de Springer

Transferts de chaleur

5 sources : Effet Joule - Énergie de réaction - Énergie d'activation
Énergie de sorption\désorption - Énergie de condensation

1 puit : eau de refroidissement

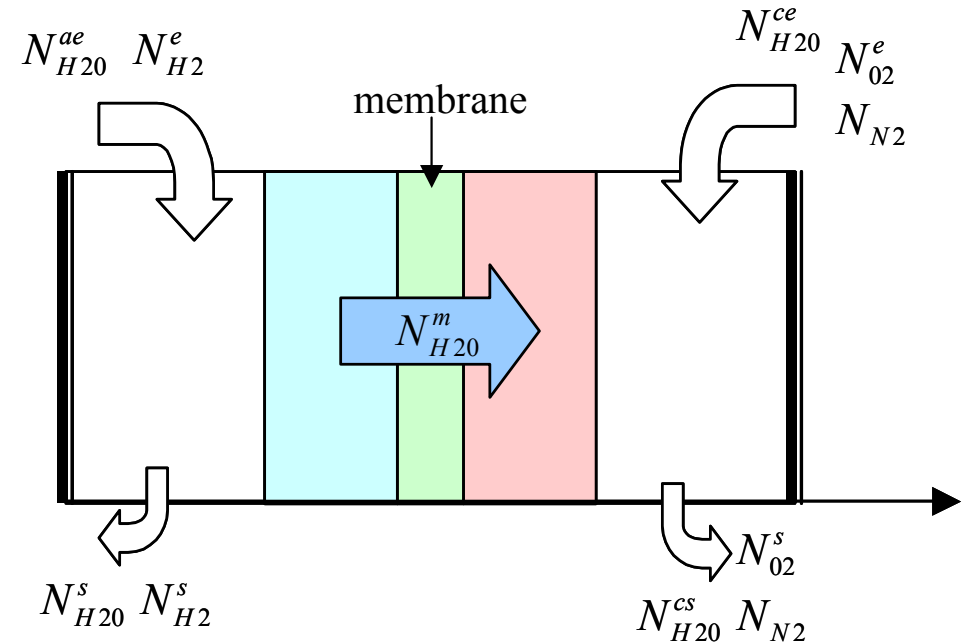
Quelles conditions limites?

anode

$$y_{H20}^{a,e} = \frac{1}{1 + 1/H_{H2}} \quad S_{H2} = N_{H2}^e / N_{H2}^m$$

$$y_{H20}^{a,s} = \frac{1}{1 + \frac{S_{H2} - 1}{H_{H2} S_{H2} - \alpha}} \quad H_{H2} = N_{H20}^{ae} / N_{H2}^e$$

$$\alpha = N_{H20}^m / N_{H2}^m$$



Explicites

$$y_{H20}^{a,0} = y_{H20}^{a,e}$$

De « Crank-Nicholson »

$$y_{H20}^{a,0} = \frac{y_{H20}^{a,e} + y_{H20}^{a,s}}{2}$$

Implicites

$$y_{H20}^{a,0} = y_{H20}^{a,s}$$

Modèle 1D : transport de matière

Diffusion dans les GDLs : Stephan Maxwell

$$\frac{dy_i}{dx} = \sum_{i,j \neq i} \frac{(y_i N_j - y_j N_i)}{cp^{3/2} D_{i,j}(T)}$$

Loi de Sorption à l'interface membrane-GDL

$$\lambda_{80^\circ C} = 0.3 + 10.8 \left(\frac{p_{H_2O}}{P_{sat}} \right) - 16 \left(\frac{p_{H_2O}}{P_{sat}} \right)^2 + 14.1 \left(\frac{p_{H_2O}}{P_{sat}} \right)^3 \text{ (Springer)}$$

Pression de vapeur

$$\frac{P_{sat}}{P} = e^{\left(13.669 - \frac{5096.23}{T} \right)}$$

Convection-Diffusion dans la membrane

$$N_{H_2O}^m = \tau \frac{I}{F} - D_{H_2O}^m \frac{\rho_{dry}}{EW} \frac{d\lambda}{dx}$$

Convection electro-osmotique

Diffusion

$$\tau = \frac{2.5}{22} \lambda \quad D_{H_2O}^m = 3,5 \cdot 10^{-6} \frac{\lambda}{14} \exp\left(-\frac{2436}{T}\right)$$

(Springer)

(Fuller & Newmann)

Surtension d'activation : Loi de TAFEL

$$\eta_a = b_T \ln \frac{i}{\gamma I_T^0}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} I_T^0 = I_{ref}^0 \exp \left(-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right) \\ b_T = b_{T_{ref}} \frac{T}{T_{ref}} \end{array} \right. \quad (\text{Parthasarathy})$$

Surtension effet Joule

$$\sigma_{H^+} = (5.139\lambda - 3.26)10^{-1} e^{\left[1263 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right]}$$

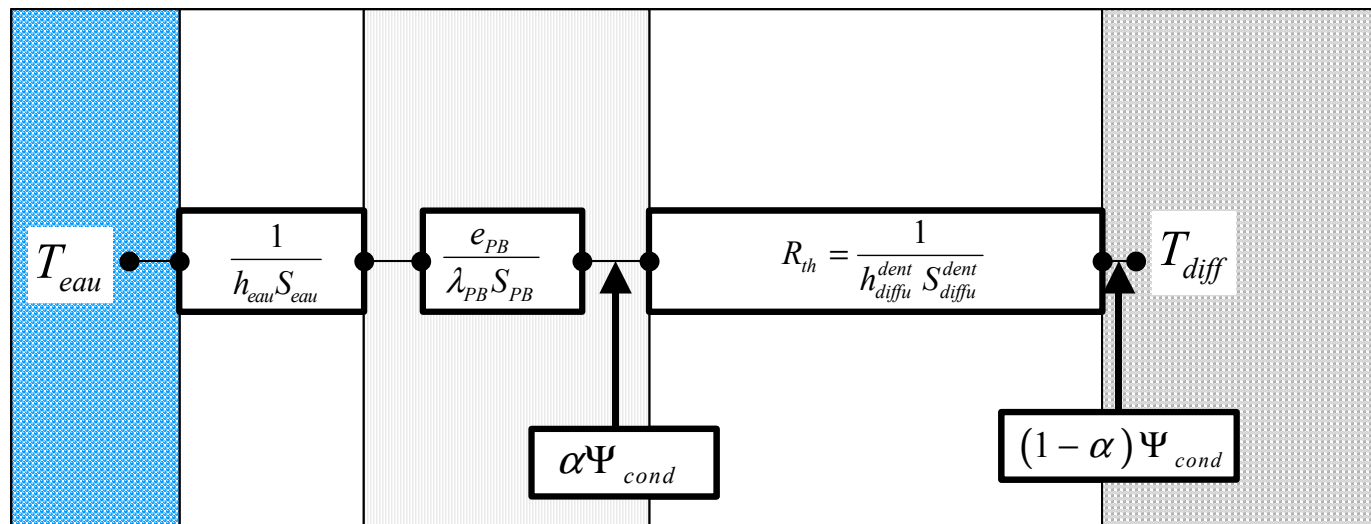
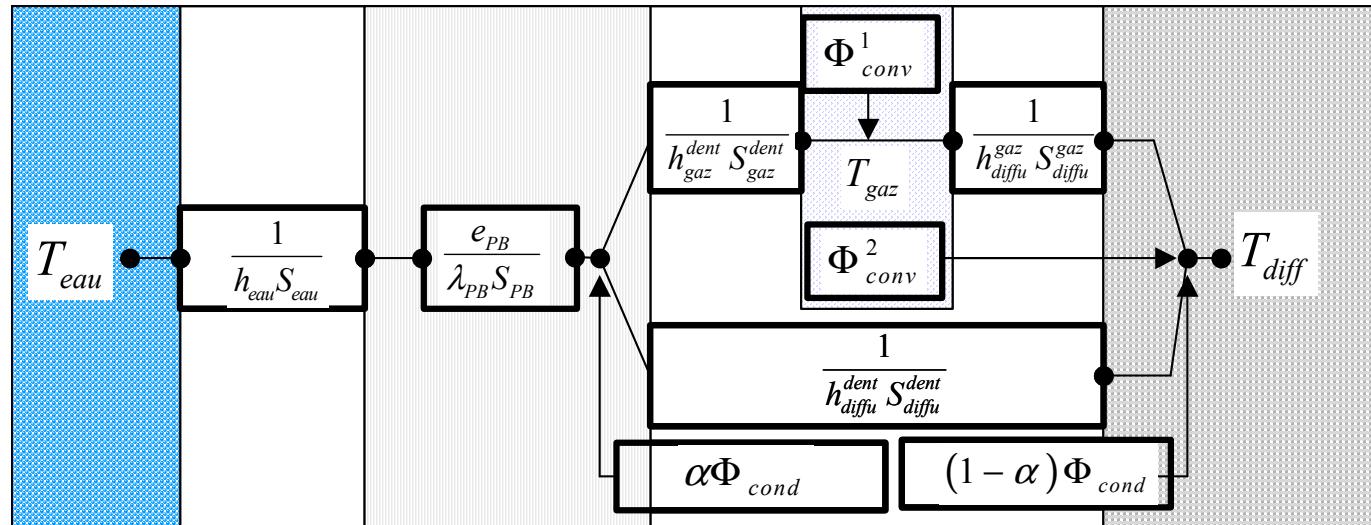
(Springer)

$$R_J^{\lambda, T} = \int_0^{L_m} \frac{1}{\sigma_{H^+}(x)} dx$$

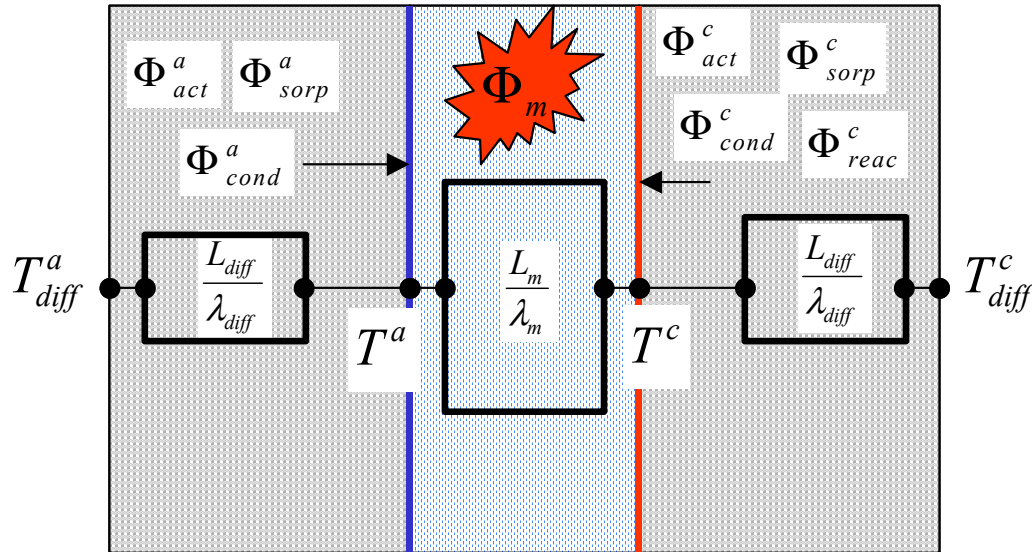
Tension de cellule (absence d'eau liquide)

$$E = -\frac{\Delta G_{H_2 + 1/2 O_2 \Rightarrow H_2 O}(T)}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left(a_{H_2} a_{O_2}^{1/2} \right) - R_J^{\lambda, T} i - b_T \ln \frac{i}{\gamma I_T^0}$$

Condition limite

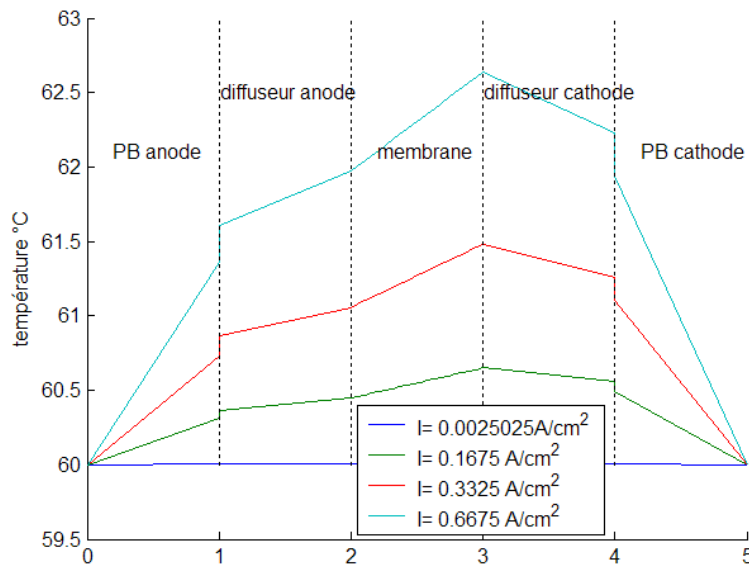


Cœur de pile



Impédance thermique totale

$$T^a_{eau} - T^c_{eau} = \left(\frac{L_{diff}}{\lambda_{diff}} + \frac{L_m}{\lambda_m} + \frac{1}{h_{eau} S_{eau}} + \frac{e_{PB}}{\lambda_{PB} S_{PB}} + R_{th}^c \right) \sum_i \Phi_i^a + \left(\frac{L_{diff}}{\lambda_{diff}} + \frac{1}{h_{eau} S_{eau}} + \frac{e_{PB}}{\lambda_{PB} S_{PB}} + R_{th}^c \right) \sum_i \Phi_i^c + \left(\frac{L_{diff}}{\lambda_{diff}} + \frac{L_m}{2\lambda_m} + \frac{1}{h_{eau} S_{eau}} + \frac{e_{PB}}{\lambda_{PB} S_{PB}} + R_{th}^c \right) L_m \Phi_m + \left(\frac{2L_{diff}}{\lambda_{diff}} + \frac{L_m}{\lambda_m} + R_{th}^a \alpha^a + \frac{1}{h_{eau} S_{eau}} + \frac{e_{PB}}{\lambda_{PB} S_{PB}} + R_{th}^c \right) \Psi^a_{cond} + \left((1 - \alpha^c) R_{th}^c + \frac{1}{h_{eau} S_{eau}} + \frac{e_{PB}}{\lambda_{PB} S_{PB}} \right) \Psi^c_{cond} + \left(\frac{2L_{diff}}{\lambda_{diff}} + \frac{L_m}{\lambda_m} + \frac{2}{h_{eau} S_{eau}} + \frac{2e_{PB}}{\lambda_{PB} S_{PB}} + R_{th}^a + R_{th}^c \right) \varphi^a_{eau}$$

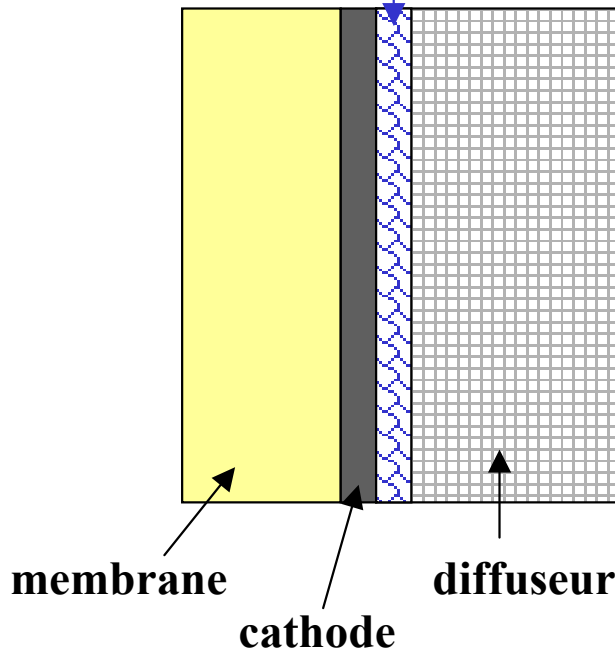


Modélisation de l'eau liquide

Modèle du blocage de la surface active

La saturation atteinte, une couche d'eau liquide imperméable à l'oxygène se développe sur la cathode.

Couche d'eau liquide



$$S_{noyée} = S_c$$

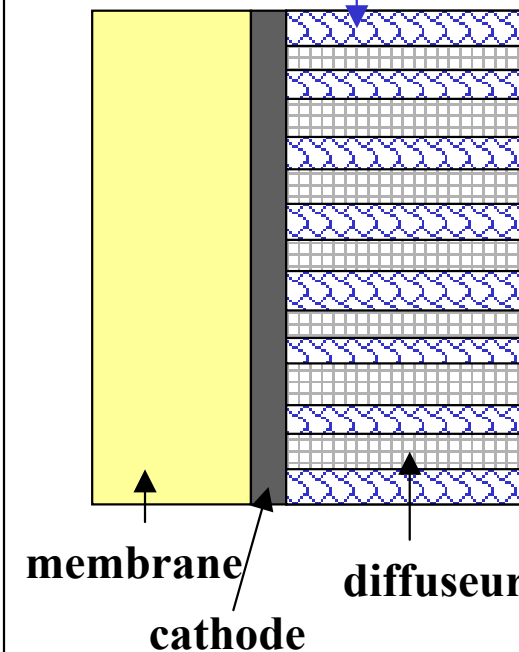
Pas de paramètre
supplémentaire

Chute brutale du
potentiel

Modèle de la réduction de la surface active

la présence d'eau liquide se traduit par une réduction de la surface active d'un facteur ε

Couche d'eau liquide



$$S_{noyée} = \varepsilon S_c$$

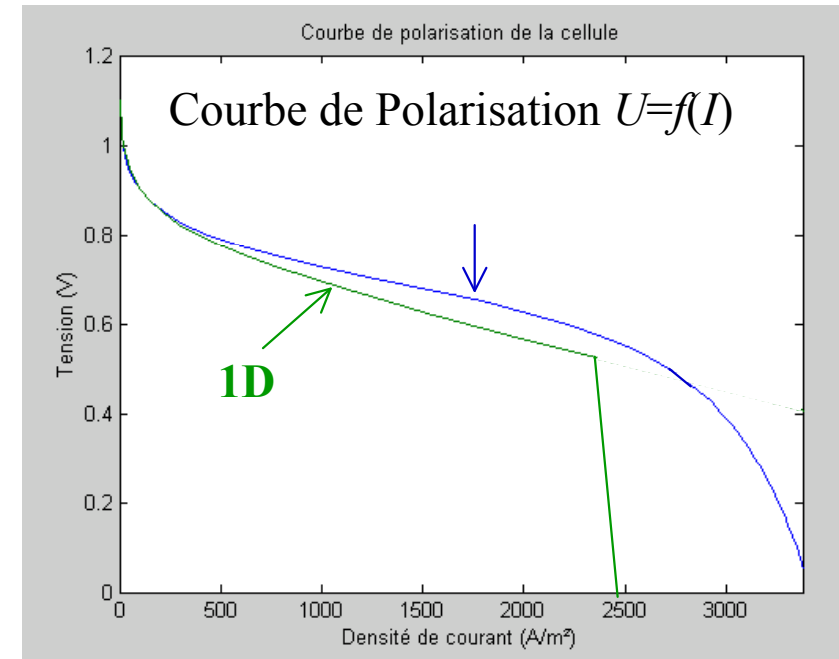
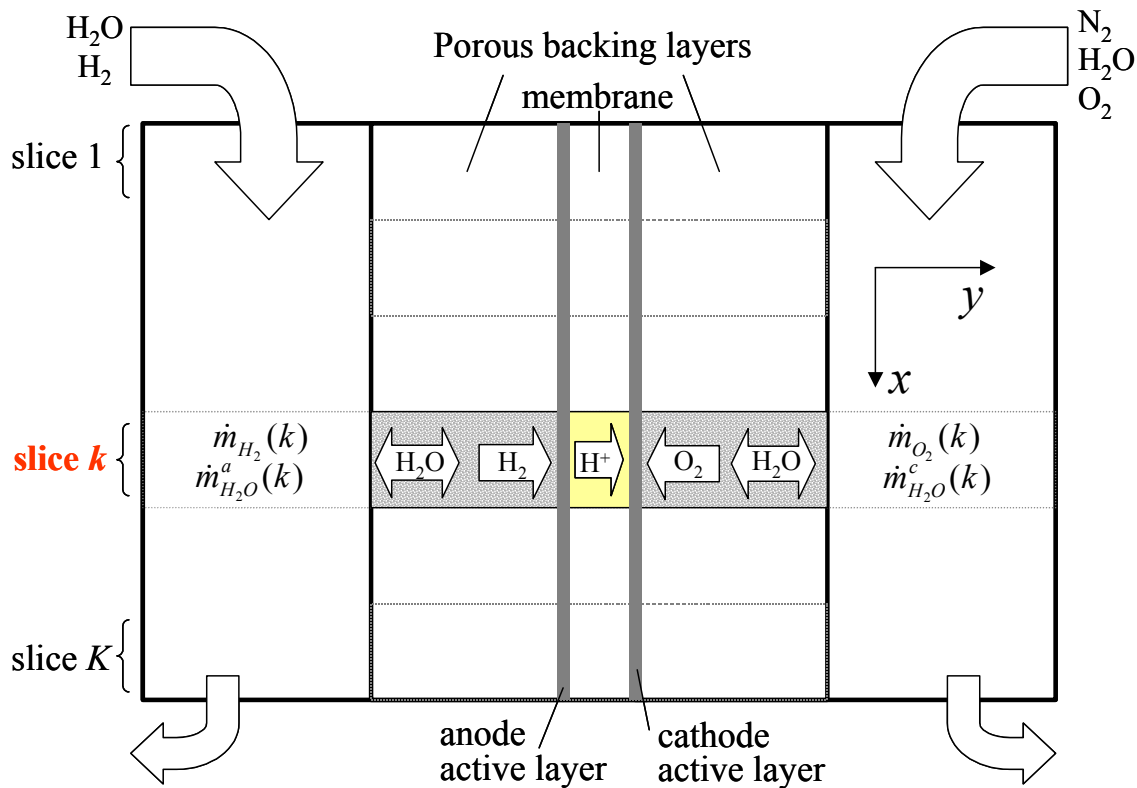
Un paramètre
supplémentaire ε

Chute progressive
du potentiel

Modèle 1D : modélisation de l'eau liquide

Modèle du blocage de la surface active

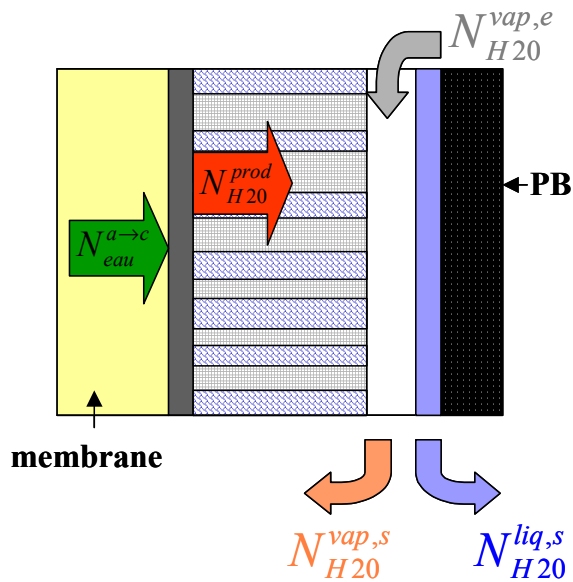
Assemblage pseudo 2D



Modèle 1D: modélisation de l'eau liquide

Modèle de la réduction linéaire de la surface active :

la surface noyée est proportionnelle au flux d'eau liquide



$$\varepsilon = \frac{S_{noyée}}{S_{totale}} = \frac{N_{H2O}^{liq,s}}{N_{H2O}^{liq,s}(\mathbf{max})}$$

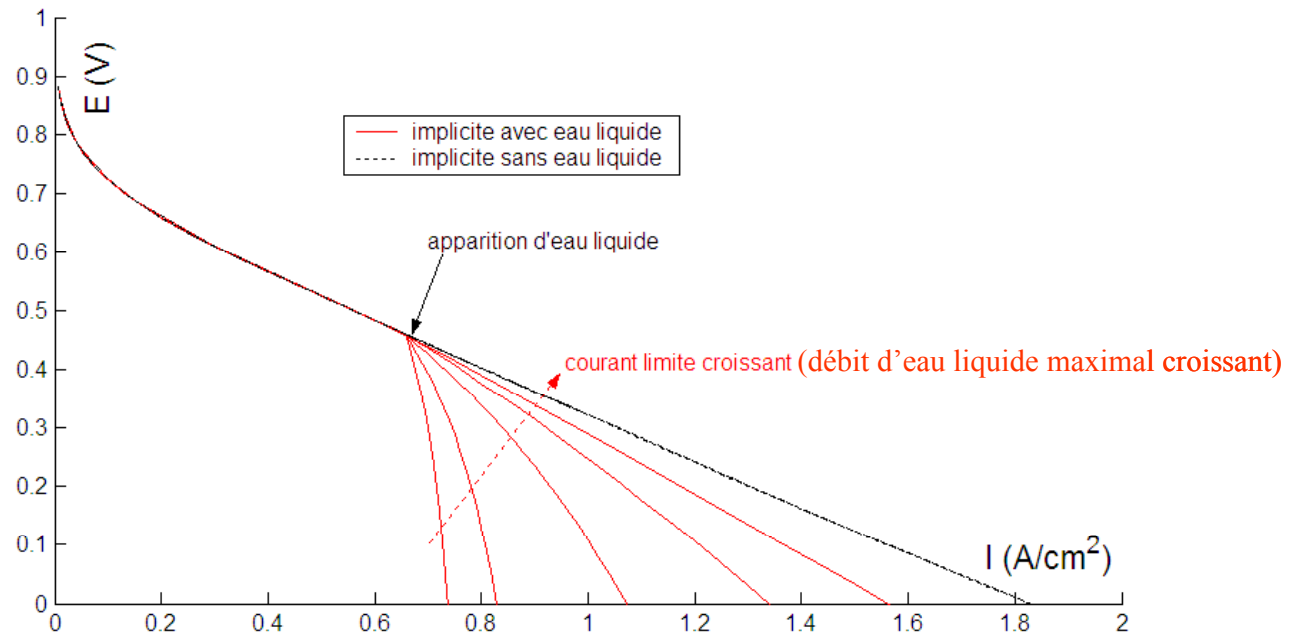
Paramètre supplémentaire
(fonction des perméabilités de Darcy)
et du gradient de pression

Loi de Tafel corrigée

$$\eta_a = b \ln \frac{i}{(1 - \varepsilon) \gamma i_0}$$

Surtension ohmique corrigée

$$\eta_{ohm} = \frac{R_J^{\lambda,T}}{1 - \varepsilon} i$$



Modèle 1D: modélisation de l'eau liquide

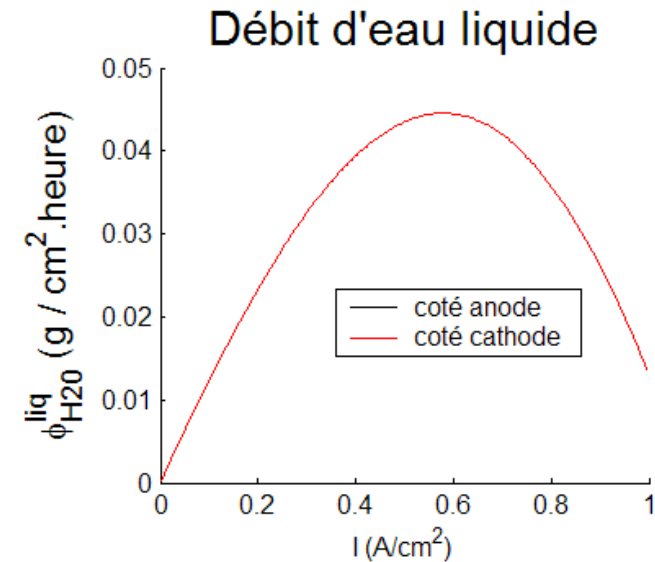
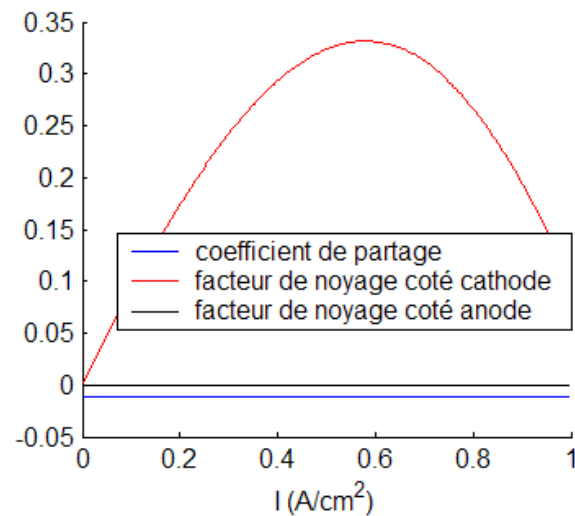
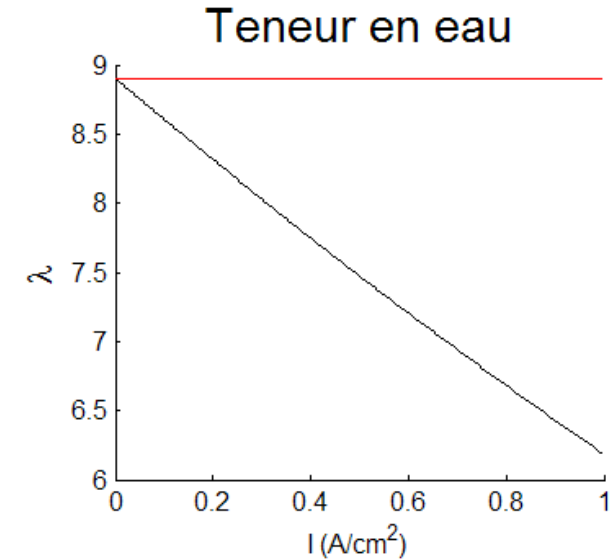
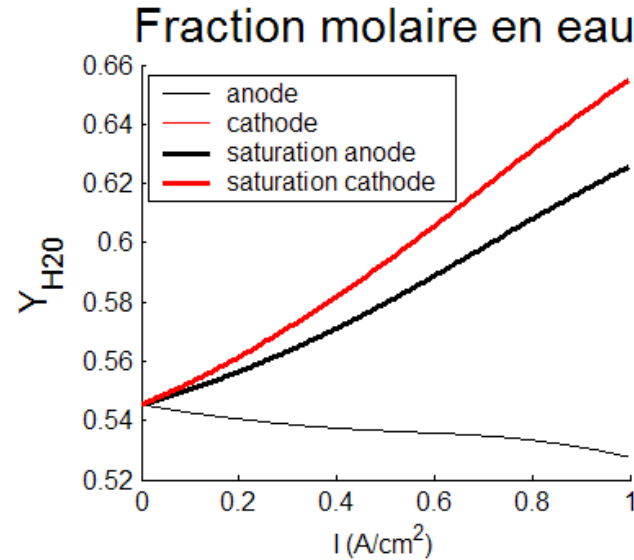
Exemple : apport du couplage des transferts de chaleur

Gaz secs

$$S_{\text{air}} = 2$$

$$S_{\text{H}_2} = 1$$

$$T_{\text{eau}} = 80^\circ\text{C}$$



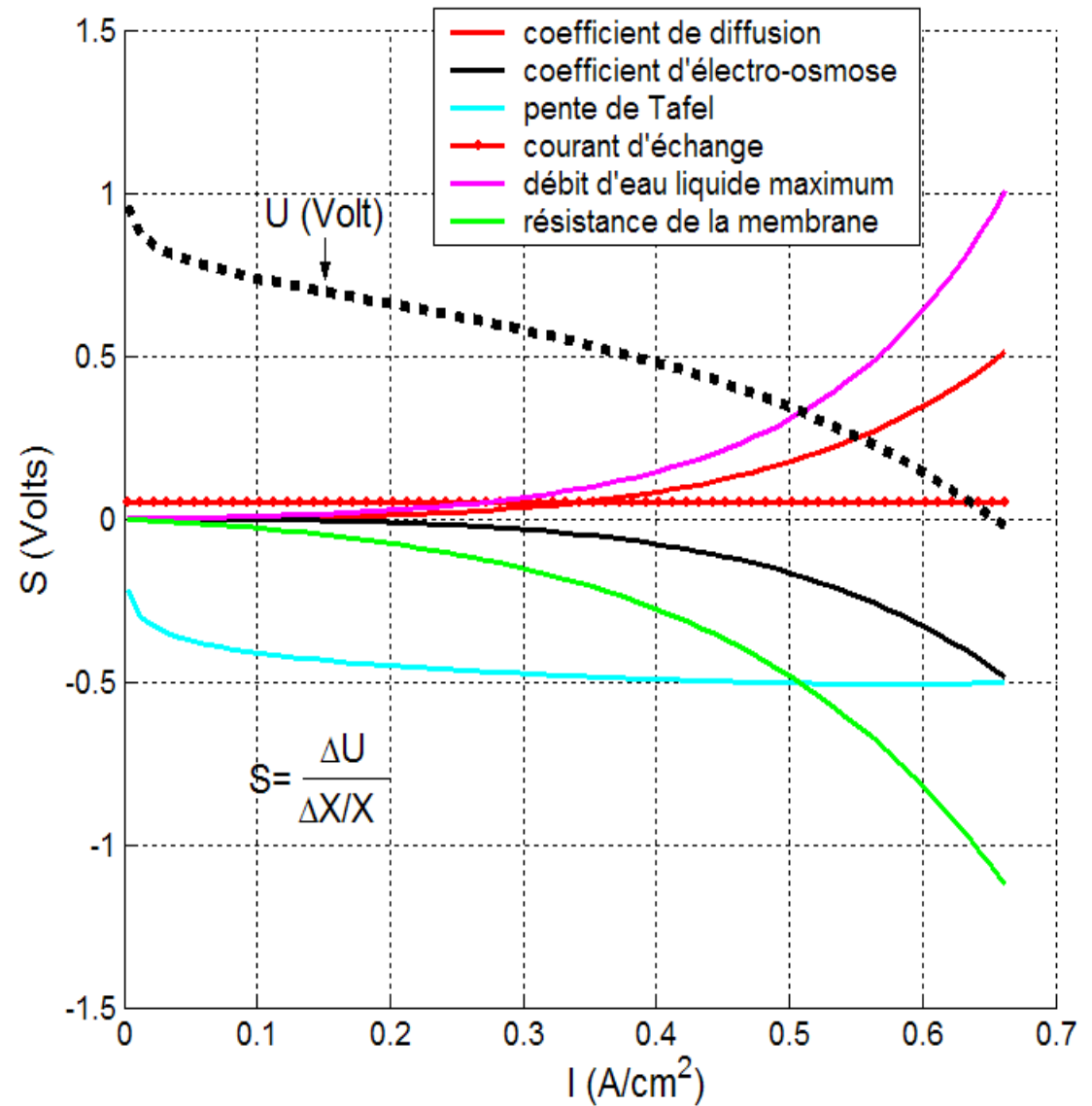
Sensibilités en fonction du courant

Gaz secs

$S_{O_2}=1.6 ; S_{H_2}= 1.6 ; T_{eau} = 50^{\circ}C$

3 degrés de liberté

- Pente de Tafel
- Courant d'échange
- Débit d'eau liquide maximum, Coefficient de diffusion, Coefficient d'électro-osmose, Conductivité protonique de la membrane



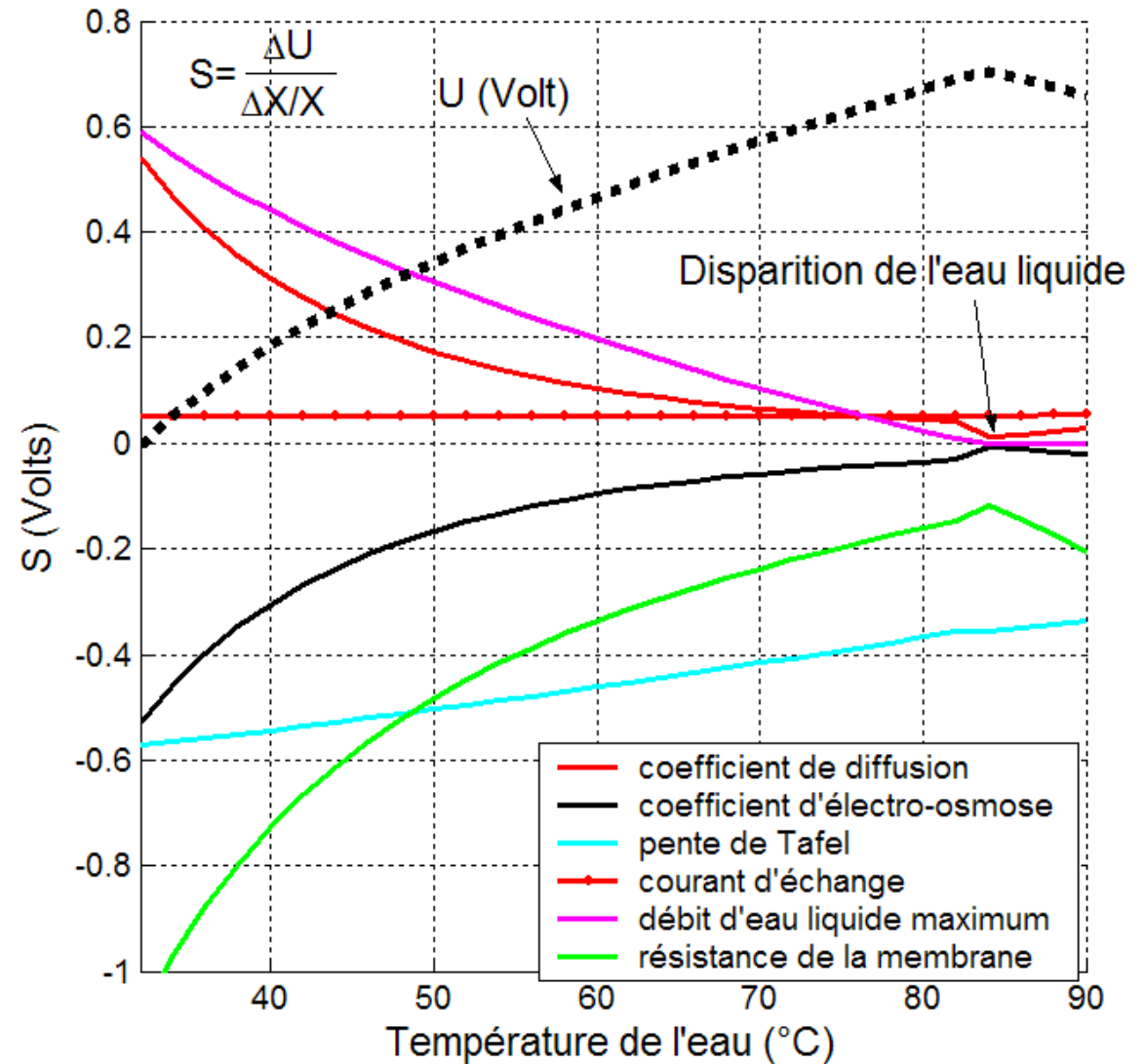
Sensibilités en fonction de la température de l'eau de refroidissement

Gaz secs

$S_{O_2}=1.6 ; S_{H_2}= 1.6 ; I = 0.5A\backslash cm^2$

4 degrés de liberté

- Pente de Tafel
- Courant d'échange
- Débit d'eau liquide maximum
- Coefficient de diffusion, Coefficient d'électro-osmose, conductivité protonique de la membrane



Sensibilités en fonction de l'humidification de l'oxygène

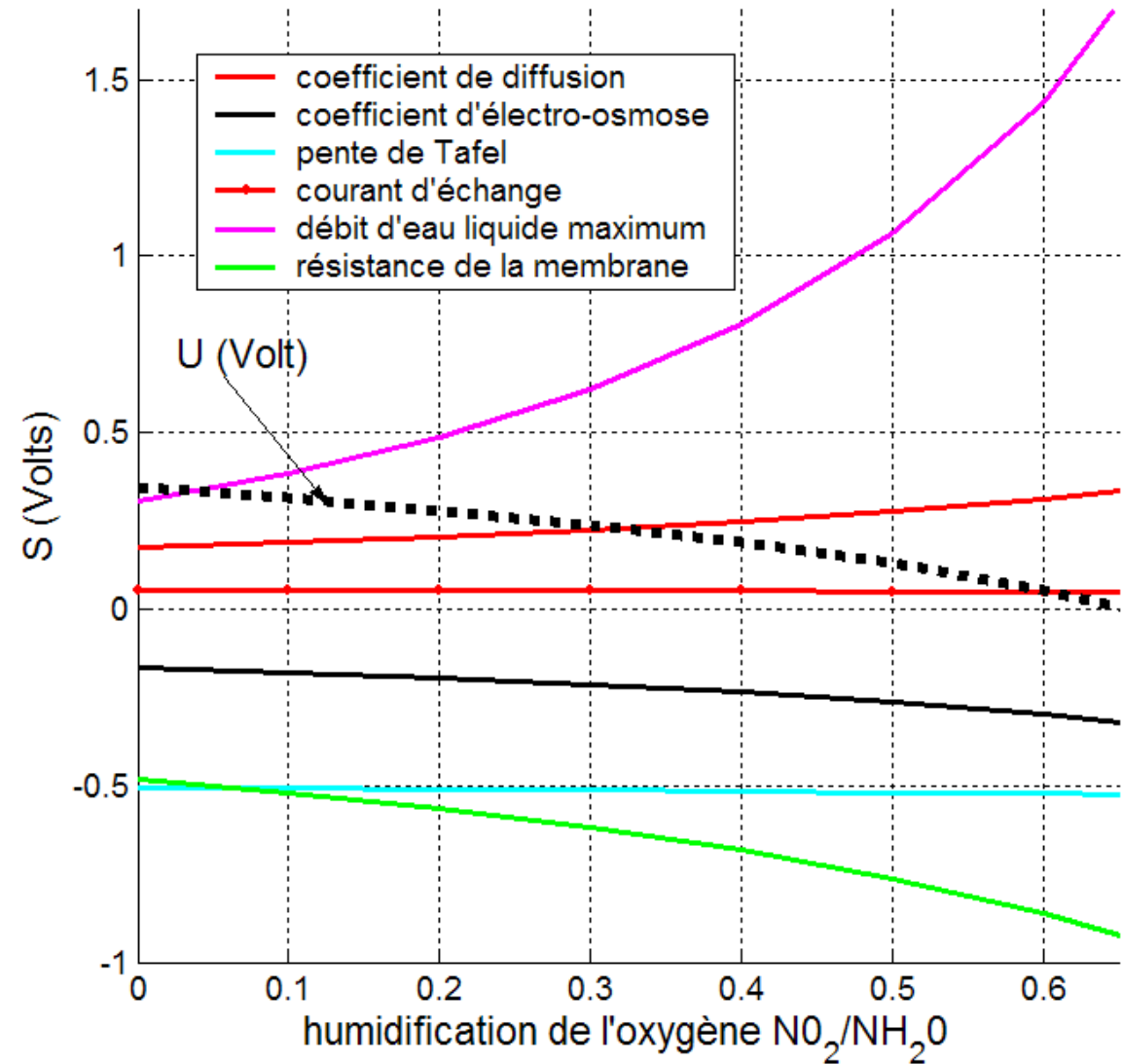
Hydrogène sec

$$S_{O_2}=1.6 ; S_{H_2}= 1.6 ; I = 0.5A/cm^2$$

$$T_{eau}=50^{\circ}C$$

2 degrés de liberté

- Pente de Tafel, Courant d'échange
- Débit d'eau liquide maximum, Coefficient de diffusion, Coefficient d'electro-osmose, Conductivité protonique de la membrane

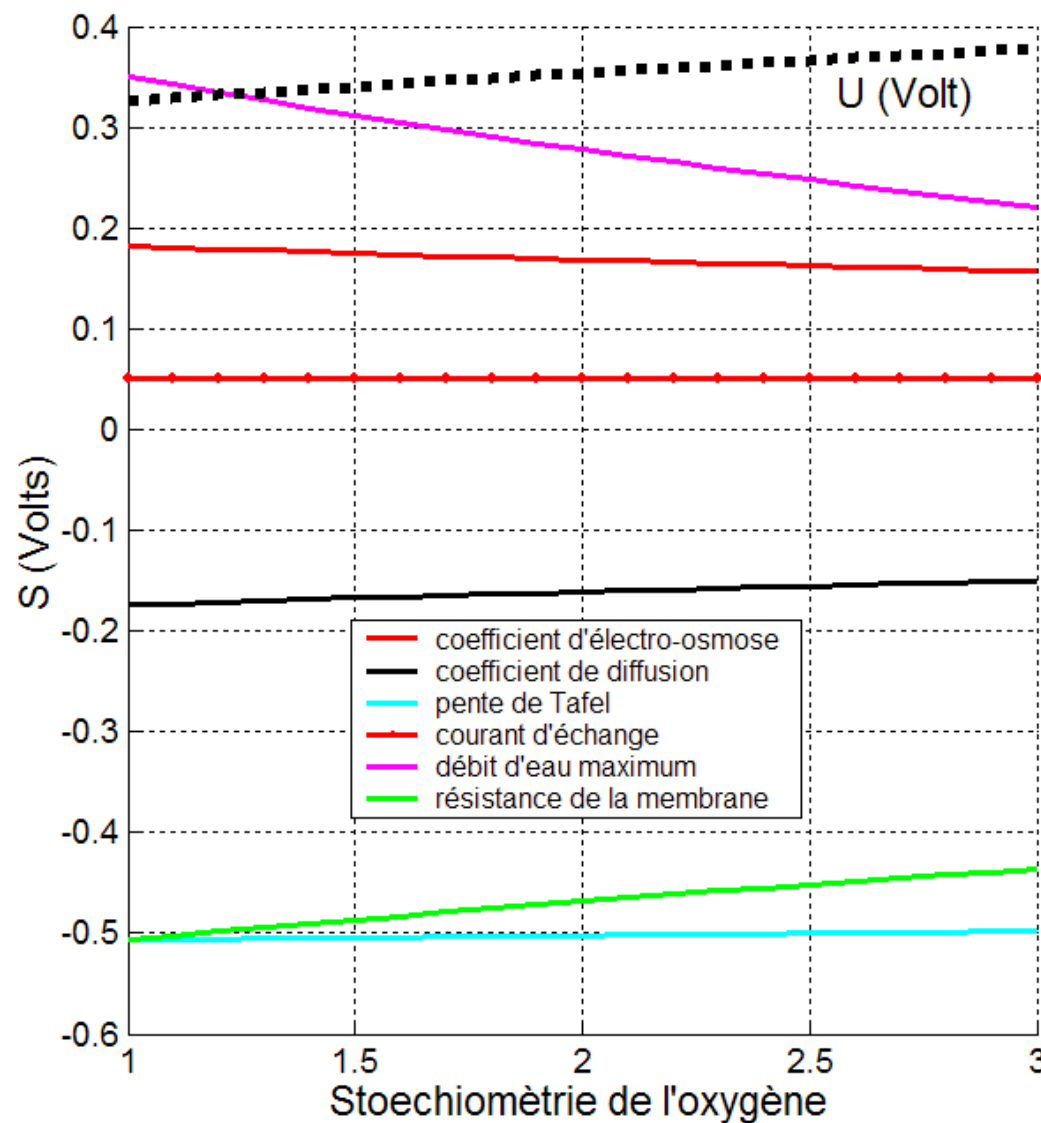


Sensibilités en fonction de la stœchiométrie en oxygène

Gaz secs
 $S_{H_2} = 1.6$; $I = 0.5 A/cm^2$
 $T_{eau} = 50^\circ C$

2 degrés de liberté

- Pente de Tafel, Courant d'échange
- Débit d'eau liquide maximum, Coefficient de diffusion, Coefficient d'electro-osmose, Conductivité protonique de la membrane



Méthode d'estimation de paramètres à 4 variables explicatives :

- Le courant I
- La température de l'eau de refroidissement T_{eau}
- L'humidité de l'oxygène $H(O_2)$
- La stœchiométrie en oxygène $S(O_2)$

Coefficient de partage

$$\min \sum_{k=1}^K \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^M \sum_{l=1}^L \frac{\left(U_{\text{exp}} \left(I_k, T_n^{\text{eau}}, H_m^{O_2}, S_l^{O_2} \right) - U_{\text{th}} \left(I_k, T_n^{\text{eau}}, H_m^{O_2}, S_l^{O_2} \right) \right)^2}{\sigma_U^2} + \delta \frac{\left(\alpha_{\text{exp}} \left(I_k, T_n^{\text{eau}}, H_m^{O_2}, S_l^{O_2} \right) - \alpha_{\text{th}} \left(I_k, T_n^{\text{eau}}, H_m^{O_2}, S_l^{O_2} \right) \right)^2}{\sigma_\alpha^2}$$

Résultats attendus :

$K \times N \times M \times L$ points de mesure !

- Estimation de la pente de Tafel
- Estimation du courant d'échange
- Estimation du débit maximal d'eau liquide
- Estimation d'une relation entre le **coefficient de diffusion** de l'eau dans la membrane, le **coefficient d'électro-osmose** et la **conductivité protonique de la membrane**

C'est fini, merci!

