# MODÉLISATION MULTIPHYSIQUE DE L'IMPÉDANCE DES PILES À COMBUSTIBLE PEM

## **Stéphane Chevalier**

Laboratoire de Thermocinétique de Nantes UMR CNRS 6607

Institut de Recherche en Énergie Électrique de Nantes Atlantique EA 4642

## APPLICATION AU DIAGNOSTIC De stack par spectroscopie

Soutenance de thèse en vue de l'obtention du grade de Docteur de l'Université de Nantes









UNIVERSITÉ DE NANTI

« Je pense qu'un jour, l'hydrogène et l'oxygène seront les sources inépuisables fournissant chaleur et lumière. »

#### L'hydrogène est aujourd'hui reconnu comme l'un des vecteurs énergétiques

- > pour l'optimisation de la production d'énergie à partir de sources renouvelables
- > pour être utilisé comme combustible propre dans les applications du transport

Exemple de projet en France

- les piles dites PEM sont aujourd'hui la technologie la plus mature
- hauts rendements de conversion (environ 50%)
- forte potentialité pour les applications du transport

L'hydrogène est aujourd'hui reconnu comme l'un des vecteurs énergétiques

- > pour l'optimisation de la production d'énergie à partir de sources renouvelables
- > pour être utilisé comme combustible propre dans les applications du transport



#### Exemple de projet en France

#### Projet MYRTE (Corse)

- les piles dites PEM sont aujourd'hui la technologie la plus mature
- hauts rendements de conversion (environ 50%)
- forte potentialité pour les applications du transport

L'hydrogène est aujourd'hui reconnu comme l'un des vecteurs énergétiques

- pour l'optimisation de la production d'énergie à partir de sources renouvelables
- > pour être utilisé comme combustible propre dans les applications du transport



Exemple de projet en France

#### Projet MobyPost

- les piles dites PEM sont aujourd'hui la technologie la plus mature
- hauts rendements de conversion (environ 50%)
- forte potentialité pour les applications du transport

L'hydrogène est aujourd'hui reconnu comme l'un des vecteurs énergétiques

- pour l'optimisation de la production d'énergie à partir de sources renouvelables
- > pour être utilisé comme combustible propre dans les applications du transport



Exemple de projet en France

Projet MobyPost

- les piles dites PEM sont aujourd'hui la technologie la plus mature
- hauts rendements de conversion (environ 50%)
- forte potentialité pour les applications du transport

L'hydrogène est aujourd'hui reconnu comme l'un des vecteurs énergétiques

- pour l'optimisation de la production d'énergie à partir de sources renouvelables
- > pour être utilisé comme combustible propre dans les applications du transport



Exemple de projet en France



#### Projet MobyPost

- les piles dites PEM sont aujourd'hui la technologie la plus mature
- hauts rendements de conversion (environ 50%)
- forte potentialité pour les applications du transport

L'hydrogène est aujourd'hui reconnu comme l'un des vecteurs énergétiques

- pour l'optimisation de la production d'énergie à partir de sources renouvelables
- > pour être utilisé comme combustible propre dans les applications du transport



Exemple de projet en France



 $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O + \text{Energie electrique} + \text{Chaleur}$ 

Projet MobyPost

- les piles dites PEM sont aujourd'hui la technologie la plus mature
- hauts rendements de conversion (environ 50%)
- forte potentialité pour les applications du transport

L'hydrogène est aujourd'hui reconnu comme l'un des vecteurs énergétiques

- pour l'optimisation de la production d'énergie à partir de sources renouvelables
- > pour être utilisé comme combustible propre dans les applications du transport



Exemple de projet en France



 $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O + \text{Energie}$ electrique + Chaleur

Projet MobyPost

- les piles dites PEM sont aujourd'hui la technologie la plus mature
- hauts rendements de conversion (environ 50%)
- forte potentialité pour les applications du transport

L'hydrogène est aujourd'hui reconnu comme l'un des vecteurs énergétiques

- pour l'optimisation de la production d'énergie à partir de sources renouvelables
- > pour être utilisé comme combustible propre dans les applications du transport



Exemple de projet en France



 $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O + \text{Energie electrique} + \text{Chaleur}$ 

Projet MobyPost

- les piles dites PEM sont aujourd'hui la technologie la plus mature
- hauts rendements de conversion (environ 50%)
- forte potentialité pour les applications du transport

#### Objectifs à l'horizon 2015 fixés pour une phase industrielle de la technologie PEMFC (source : *American Department of Energy*)

Fonction haisse des performances inférieure à 10% sur la durée d'utilisation

 $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$ 

2. les protons se combinent avec l'oxygène pour former de l'eau

 $4H^+ + 4e^- + O_2 \longrightarrow H_2O$ 

# La gestion de l'eau : compromis entre noyage et assèchement 1. Assèchement de la membrane 3. Noyage de la GDL 2. Noyage des sites catalyliques

Objectifs à l'horizon 2015 fixés pour une phase industrielle de la technologie PEMFC (source : American Department of Energy)

- une baisse des performances inférieure à 10% sur la durée d'utilisation
- une durée de vie de 5000 h (2500 h en 2009

Fonctionnement d'une PEMFC

1. le dihydrogène est dissocié en deux protons

 $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$ 

2. les protons se combinent avec l'oxygène pour former de l'eau

$$4H^+ + 4e^- + O_2 \longrightarrow H_2O$$

La gestion de l'eau : compromis entre noyage et assèchemen

 Assèchement de la membrane

3. Novage de la GDL

 Noyage des site catalytiques Noyage des canaux



Objectifs à l'horizon 2015 fixés pour une phase industrielle de la technologie PEMFC (source : American Department of Energy)

- une baisse des performances inférieure à 10% sur la durée d'utilisation
- une durée de vie de 5000 h (2500 h en 2009)

Fonctionnement d'une PEMFC

1. le dihydrogène est dissocié en deux protons

 $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$ 

2. les protons se combinent avec l'oxygène pour former de l'eau

$$4H^+ + 4e^- + O_2 \longrightarrow H_2O$$

La gestion de l'eau : compromis entre noyage et assèchement

 Assèchement de la membrane

3. Novage de la GDL

 Noyage des site: catalytiques Noyage des canaux



Objectifs à l'horizon 2015 fixés pour une phase industrielle de la technologie PEMFC (source : *American Department of Energy*)

- une baisse des performances inférieure à 10% sur la durée d'utilisation
- une durée de vie de 5000 h (2500 h en 2009)

#### Fonctionnement d'une PEMFC

1. le dihydrogène est dissocié en deux protons

 $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$ 

2. les protons se combinent avec l'oxygène pour former de l'eau

$$4H^+ + 4e^- + O_2 \longrightarrow H_2O$$

#### La gestion de l'eau : compromis entre noyage et assèchemen

1. Assèchement de la membrane

Noyage de la GDL

 Noyage des sites catalytiques Noyage des canaux



ANODE CATHODE

Objectifs à l'horizon 2015 fixés pour une phase industrielle de la technologie PEMFC (source : American Department of Energy)

- une baisse des performances inférieure à 10% sur la durée d'utilisation ►
- ► une durée de vie de 5000 h (2500 h en 2009)

Fonctionnement d'une PEMEC

1. le dihydrogène est dissocié en deux protons

 $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$ 



e

ANODE

Start Drving

0.825

0.800

CATHODE

e-

40

Air

Objectifs à l'horizon 2015 fixés pour une phase industrielle de la technologie PEMFC (source : *American Department of Energy*)

- une baisse des performances inférieure à 10% sur la durée d'utilisation
- une durée de vie de 5000 h (2500 h en 2009)

Fonctionnement d'une PEMFC

1. le dihydrogène est dissocié en deux protons

 $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$ 

2. les protons se combinent avec l'oxygène pour former de l'eau

$$4H^+ + 4e^- + O_2 \longrightarrow H_2O$$

#### La gestion de l'eau : compromis entre novage et assèchement

- 1. Assèchement de la membrane
- Noyage des sites catalytiques

- 3. Noyage de la GDL
- 4 Novage des capau



Objectifs à l'horizon 2015 fixés pour une phase industrielle de la technologie PEMFC (source : *American Department of Energy*)

- une baisse des performances inférieure à 10% sur la durée d'utilisation
- une durée de vie de 5000 h (2500 h en 2009)

Fonctionnement d'une PEMFC

1. le dihydrogène est dissocié en deux protons

 $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$ 

2. les protons se combinent avec l'oxygène pour former de l'eau

$$4H^+ + 4e^- + O_2 \longrightarrow H_2O$$

#### La gestion de l'eau : compromis entre novage et assèchement

- Assèchement de la membrane
- Noyage des sites catalytiques

- 3. Noyage de la GDL
- 4. Novage des canaux



Objectifs à l'horizon 2015 fixés pour une phase industrielle de la technologie PEMFC (source : *American Department of Energy*)

- une baisse des performances inférieure à 10% sur la durée d'utilisation
- une durée de vie de 5000 h (2500 h en 2009)

Fonctionnement d'une PEMFC

1. le dihydrogène est dissocié en deux protons

 $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$ 

2. les protons se combinent avec l'oxygène pour former de l'eau

$$4H^+ + 4e^- + O_2 \longrightarrow H_2O$$

#### La gestion de l'eau : compromis entre noyage et assèchemen

- Assèchement de la membrane
- 2. Noyage des sites catalytiques

- 3. Noyage de la GDL
- Noyage des canal



Objectifs à l'horizon 2015 fixés pour une phase industrielle de la technologie PEMFC (source : American Department of Energy)

- une baisse des performances inférieure à 10% sur la durée d'utilisation
- une durée de vie de 5000 h (2500 h en 2009)

Fonctionnement d'une PEMFC

1. le dihydrogène est dissocié en deux protons

 $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$ 

2. les protons se combinent avec l'oxygène pour former de l'eau

$$4H^+ + 4e^- + O_2 \longrightarrow H_2O$$

La gestion de l'eau : compromis entre noyage et assèchement

1. Assèchement de la membrane

3. Noyage de la GDL

 Noyage des site: catalytiques Noyage des canaux





- 4/36 -

Objectifs à l'horizon 2015 fixés pour une phase industrielle de la technologie PEMFC (source : American Department of Energy)

- une baisse des performances inférieure à 10% sur la durée d'utilisation
- une durée de vie de 5000 h (2500 h en 2009)

Fonctionnement d'une PEMFC

1. le dihydrogène est dissocié en deux protons

 $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$ 

2. les protons se combinent avec l'oxygène pour former de l'eau

$$4H^+ + 4e^- + O_2 \longrightarrow H_2O$$

#### La gestion de l'eau : compromis entre novage et assèchement

- Assèchement de la membrane
- Noyage des sites catalytiques

- Noyage de la GDL
- 4. Noyage des canaux



0.825



- 4/36 -

Objectifs à l'horizon 2015 fixés pour une phase industrielle de la technologie PEMFC (source : American Department of Energy)

- une baisse des performances inférieure à 10% sur la durée d'utilisation
- une durée de vie de 5000 h (2500 h en 2009)

Fonctionnement d'une PEMFC

1. le dihydrogène est dissocié en deux protons

 $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$ 

2. les protons se combinent avec l'oxygène pour former de l'eau

$$4H^+ + 4e^- + O_2 \longrightarrow H_2O$$

#### La gestion de l'eau : compromis entre noyage et assèchement

- 1. Assèchement de la membrane
- Noyage des sites catalytiques

- 3. Noyage de la GDL
- 4. Noyage des canaux





GDL

Membrane C.C.\*

H+

Canal

Objectifs à l'horizon 2015 fixés pour une phase industrielle de la technologie PEMFC (source : American Department of Energy)

- une baisse des performances inférieure à 10% sur la durée d'utilisation
- une durée de vie de 5000 h (2500 h en 2009)

Fonctionnement d'une PEMFC

1. le dihydrogène est dissocié en deux protons

 $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$ 

2. les protons se combinent avec l'oxygène pour former de l'eau

$$4H^+ + 4e^- + O_2 \longrightarrow H_2O$$

#### La gestion de l'eau : compromis entre noyage et assèchement

- 1. Assèchement de la membrane
- Noyage des sites catalytiques

- Noyage de la GDL
- 4. Novage des canaux





Objectifs à l'horizon 2015 fixés pour une phase industrielle de la technologie PEMFC (source : American Department of Energy)

- une baisse des performances inférieure à 10% sur la durée d'utilisation
- une durée de vie de 5000 h (2500 h en 2009)

Fonctionnement d'une PEMFC

1. le dihydrogène est dissocié en deux protons

 $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$ 

2. les protons se combinent avec l'oxygène pour former de l'eau

$$4H^+ + 4e^- + O_2 \longrightarrow H_2O$$

#### La gestion de l'eau : compromis entre noyage et assèchement

1. Assèchement de la membrane

3. Noyage de la GDL

 Noyage des sites catalytiques 4. Noyage des canaux





Objectifs à l'horizon 2015 fixés pour une phase industrielle de la technologie PEMFC (source : American Department of Energy)

- une baisse des performances inférieure à 10% sur la durée d'utilisation
- une durée de vie de 5000 h (2500 h en 2009)

Fonctionnement d'une PEMFC

1. le dihydrogène est dissocié en deux protons

 $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$ 

2. les protons se combinent avec l'oxygène pour former de l'eau

$$4H^+ + 4e^- + O_2 \longrightarrow H_2O$$

#### La gestion de l'eau : compromis entre noyage et assèchement

1. Assèchement de la membrane

3. Noyage de la GDL

 Noyage des sites catalytiques 4. Noyage des canaux





- 1. une compréhension approfondie des mécanismes de dégradation (hors ligne)
- 2. une prévention des dégradations en temps réel

#### Le Diagnostic

- 1. une compréhension approfondie des mécanismes de dégradation (hors ligne)
- 2. une prévention des dégradations en temps réel

#### Le Diagnostic

- 1. une compréhension approfondie des mécanismes de dégradation (hors ligne)
- 2. une prévention des dégradations en temps réel

## Le Diagnostic

- 1. une compréhension approfondie des mécanismes de dégradation (hors ligne)
- 2. une prévention des dégradations en temps réel

## Le Diagnostic



# SOMMAIRE



## La spectroscopie d'impédance

## 2

## L'outil de diagnostic

2.1 Les mesures expérimentales 2.2 Le modèle multiphysique 2.3 La caractérisation de l'état de santé

#### Les applications B

3.1 Etude des mécanismes d'hydratation 3.2 Détection d'un engorgement des canaux



## **Conclusions & perspectives**

# SOMMAIRE



La

## La spectroscopie d'impédance

L'outil de diagnostic

2.1 Les mesures expérimentales2.2 Le modèle multiphysique2.3 La caractérisation de l'état de sant

## 3 Les applications

**3.1** Etude des mécanismes d'hydratation**3.2** Détection d'un engorgement des canaux



Principe : réponse de la PàC à une stimulation électrique envoyée à une fréquence donnée.

Le rapport entre stimulation et réponse nous fournit :

- 1. Le module :  $\left|\left|\frac{\Delta E}{\Delta I}\right|\right|$
- 2. Le déphasage : Φ

$$Z = \left\| \frac{\Delta E}{\Delta I} \right\| . e^{i.\Phi} \tag{1}$$

Principe des mesures par E.I.S.

- 1. Non-invasive : simple mesure de tension et de courant
- Quasi on-line (~ 5 min pour une trentaine de fréquences)

- 3. Effectuée autour d'un point de fonctionnement
- L'ensemble des phénomènes électrochimiques peuvent être discriminés

Principe : réponse de la PàC à une stimulation électrique envoyée à une fréquence donnée.

Le rapport entre stimulation et réponse nous fournit :

- 1. Le module :  $\left|\left|\frac{\Delta E}{\Delta I}\right|\right|$
- 2. Le déphasage : Φ

$$Z = \left\| \frac{\Delta E}{\Delta I} \right\| \cdot e^{i \cdot \Phi} \tag{1}$$

Principe des mesures par E.I.S.

- 1. Non-invasive : simple mesure de tension et de courant
- 2. Quasi on-line (~ 5 min pour une trentaine de fréquences)

- 3. Effectuée autour d'un point de fonctionnement
- L'ensemble des phénomènes électrochimiques peuvent être discriminés

Principe : réponse de la PàC à une stimulation électrique envoyée à une fréquence donnée.

Le rapport entre stimulation et réponse nous fournit :

- 1. Le module :  $\left|\left|\frac{\Delta E}{\Delta I}\right|\right|$
- 2. Le déphasage : Φ

$$Z = \left\| \frac{\Delta E}{\Delta I} \right\| \cdot e^{i \cdot \Phi} \tag{1}$$

Principe des mesures par E.I.S.

- 1. Non-invasive : simple mesure de tension et de courant
- Quasi on-line (~ 5 min pour une trentaine de fréquences)

- 3. Effectuée autour d'un point de fonctionnement
- L'ensemble des phénomènes électrochimiques peuvent être discriminés

Principe : réponse de la PàC à une stimulation électrique envoyée à une fréquence donnée.

Le rapport entre stimulation et réponse nous fournit :

- 1. Le module :  $\left|\left|\frac{\Delta E}{\Delta I}\right|\right|$
- 2. Le déphasage : Φ

$$Z = \left\| \frac{\Delta E}{\Delta I} \right\| \cdot e^{i \cdot \Phi} \tag{1}$$

Principe des mesures par E.I.S.

- 1. Non-invasive : simple mesure de tension et de courant
- Quasi on-line (~ 5 min pour une trentaine de fréquences)

- Effectuée autour d'un point de fonctionnement
- L'ensemble des phénomènes électrochimiques peuvent être discriminés

## LIEN ENTRE IMPÉDANCE ET DÉGRADATIONS

Dans le cas idéal :



Membrane C.C. GDL Canal

Dans la réalité, les phénomènes sont couplés , sans un modèle dédié leur séparation à partir du spectre d'impédance est impossible.

#### Modèles électriques <sup>1, 2</sup> pour l'analyse de l'impédance

- Modèles de référence depuis plus de 50 ans
- Modèles déconnectés de la physique des PEMFCs
- Diagnostic limité aux dégradations extrêmes novage/assèchemen
  - 1. Fouquet et al., Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements, 2006
  - 2. Randles, Kinetics of rapid electrode reactions, 1947

## LIEN ENTRE IMPÉDANCE ET DÉGRADATIONS

Dans le cas idéal :



 Cinétique électrochimique 4. Transport de l'oxygène dans le canal

Dans la réalité, les phénomènes sont couplés , sans un modèle dédié leur séparation à partir du spectre d'impédance est impossible.

#### Modèles électriques <sup>1, 2</sup> pour l'analyse de l'impédance

- Modèles de référence depuis plus de 50 ans
- Modèles déconnectés de la physique des PEMFCs
- Diagnostic limité aux dégradations extrêmes novage/assèchemen
  - 1. Fouquet et al., Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements, 2006
  - 2. Randles, Kinetics of rapid electrode reactions, 1947



#### 1. La spectroscopie d'impédance

- 9/36 -
Dans le cas idéal :



- 1. Transport des protons dans la membrane
- 2. Cinétique électrochimique

- Iransport de l'oxygène dans la GDL
- 4. Transport de l'oxygène dans le canal

Dans la réalité, les phénomènes sont couplés , sans un modèle dédié leur séparation à partir du spectre d'impédance est impossible.

#### Modèles électriques <sup>1, 2</sup> pour l'analyse de l'impédance

- Modèles de référence depuis plus de 50 ans
- Modèles déconnectés de la physique des PEMFCs
- Diagnostic limité aux dégradations extrêmes novage/assèchemen
  - 1. Fouquet et al., Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements, 2006
  - 2. Randles, Kinetics of rapid electrode reactions, 1947



- 9/36 -

Dans le cas idéal :



2. Cinétique électrochimique 4. Transport de l'oxygène



Dans la réalité, les phénomènes sont couplés , sans un modèle dédié leur réparation à partir du spectre d'impédance est impossible.

- Modèles de référence depuis plus de 50 ans
- Modèles déconnectés de la physique des PEMFCs
- Diagnostic limité aux dégradations extrêmes novage/assèchemen
  - 1. Fouquet et al., Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements, 2006
  - 2. Randles, Kinetics of rapid electrode reactions, 1947

Dans le cas idéal :





Dans la réalité, les phénomènes sont couplés , sans un modèle dédié leur séparation à partir du spectre d'impédance est impossible.

- Modèles de référence depuis plus de 50 ans
- Modèles déconnectés de la physique des PEMFCs
- Diagnostic limité aux dégradations extrêmes novage/assèchemen
  - 1. Fouquet et al., Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements, 2006
  - 2. Randles, Kinetics of rapid electrode reactions, 1947

Dans le cas idéal :



1. Transport des protons dans la membrane  Transport de l'oxygène dans la GDL

2. Cinétique électrochimique  Transport de l'oxygène dans le canal

Dans la réalité, les phénomènes sont couplés , sans un modèle dédié leur séparation à partir du spectre d'impédance est impossible.







- 1. Fouquet et al., Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements, 2006
- 2. Randles, Kinetics of rapid electrode reactions, 1947

Dans le cas idéal :



1. Transport des protons dans la membrane  Transport de l'oxygène dans la GDL

2. Cinétique électrochimique  Transport de l'oxygène dans le canal

Dans la réalité, les phénomènes sont couplés , sans un modèle dédié leur séparation à partir du spectre d'impédance est impossible.







- 1. Fouquet et al., Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements, 2006
- 2. Randles, Kinetics of rapid electrode reactions, 1947

Dans le cas idéal :



1. Transport des protons dans la membrane

électrochimique

2. Cinétique

- embrane
- Transport de l'oxygène dans la GDL
- Transport de l'oxygène dans le canal

Dans la réalité, les phénomènes sont couplés , sans un modèle dédié leur séparation à partir du spectre d'impédance est impossible.

- Modèles de référence depuis plus de 50 ans
- Modèles déconnectés de la physique des PEMFCs
- Diagnostic limité aux dégradations extrêmes noyage/assèchement
  - 1. Fouquet et al., Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements, 2006
  - 2. Randles, Kinetics of rapid electrode reactions, 1947





Dans le cas idéal :



- 1. Transport des protons dans la membrane
- 2. Cinétique électrochimique

- Transport de l'oxygène dans la GDL
- 4. Transport de l'oxygène dans le canal

Dans la réalité, les phénomènes sont couplés , sans un modèle dédié leur séparation à partir du spectre d'impédance est impossible.

- Modèles de référence depuis plus de 50 ans
- Modèles déconnectés de la physique des PEMFCs
- Diagnostic limité aux dégradations extrêmes noyage/assèchement
  - 1. Fouquet et al., Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements, 2006
  - 2. Randles, Kinetics of rapid electrode reactions, 1947





Dans le cas idéal :



1. Transport des protons dans la membrane

électrochimique

2. Cinétique

- 9
- l'oxygène dans la GDL 4. Transport de l'oxygène dans le canal

3. Transport de



- Modèles de référence depuis plus de 50 ans
- Modèles déconnectés de la physique des PEMFCs
- Diagnostic limité aux dégradations extrêmes noyage/assèchement
  - 1. Fouquet et al., Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements, 2006
  - 2. Randles, Kinetics of rapid electrode reactions, 1947





Dans le cas idéal :



1. Transport des protons dans la membrane  Transport de l'oxygène dans la GDL

2. Cinétique électrochimique  Transport de l'oxygène dans le canal

Dans la réalité, les phénomènes sont couplés , sans un modèle dédié leur séparation à partir du spectre d'impédance est impossible.

#### Modèles électriques <sup>1, 2</sup> pour l'analyse de l'impédance

- Modèles de référence depuis plus de 50 ans
- Modèles déconnectés de la physique des PEMFCs
- Diagnostic limité aux dégradations extrêmes noyage/assèchement

1. Fouquet et al., Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements, 2006

2. Randles, Kinetics of rapid electrode reactions, 1947





Le diagnostic est très souvent limité à la mono-cellule alors que l'application nécessite un fonctionnement en stack

- les études en stack ne prennent pas en compte le comportement individuel de chacune des cellules
- les problématiques spécifiques aux stack sont peu abordées

<sup>3.</sup> Gao et al., Multiphysic Dynamic 1-D Model of a Stack for Real-Time Simulation, 2010

<sup>4.</sup> Le Ny et al., A Three Dimensional Electrical Model of PEMFC Stack, 2012

Le diagnostic est très souvent limité à la mono-cellule alors que l'application nécessite un fonctionnement en stack

- les études en stack ne prennent pas en compte le comportement individuel de chacune des cellules
- les problématiques spécifiques aux stack sont peu abordées



<sup>3.</sup> Gao et al., Multiphysic Dynamic 1-D Model of a Stack for Real-Time Simulation, 2010

<sup>4.</sup> Le Ny et al., A Three Dimensional Electrical Model of PEMFC Stack, 2012

Le diagnostic est très souvent limité à la mono-cellule alors que l'application nécessite un fonctionnement en stack

- les études en stack ne prennent pas en compte le comportement individuel de chacune des cellules
- les problématiques spécifiques aux stack sont peu abordées





Gradient de températures entre les bords et le cœur du stack <sup>3</sup>. Couplages électriques et propagation de défauts de cellule en cellule <sup>4</sup>. Fluidique

Un déséquilibre du circuit hydraulique induit des hétérogénéités d'alimentation d'air

- 3. Gao et al., Multiphysic Dynamic 1-D Model of a Stack for Real-Time Simulation, 2010
- 4. Le Ny et al., A Three Dimensional Electrical Model of PEMFC Stack, 2012

Le diagnostic est très souvent limité à la mono-cellule alors que l'application nécessite un fonctionnement en stack

- les études en stack ne prennent pas en compte le comportement individuel de chacune des cellules
- les problématiques spécifiques aux stack sont peu abordées



### THERMIQUE



Gradient de températures entre les bords et le cœur du stack <sup>3</sup>.



Couplages électriques et propagation de défauts de cellule en cellule <sup>4</sup>.

### FLUIDIQUE

Un déséquilibre du circuit hydraulique induit des hétérogénéités d'alimentation d'air

- 3. Gao et al., Multiphysic Dynamic 1-D Model of a Stack for Real-Time Simulation, 2010
- 4. Le Ny et al., A Three Dimensional Electrical Model of PEMFC Stack, 2012

Le diagnostic est très souvent limité à la mono-cellule alors que l'application nécessite un fonctionnement en stack

- les études en stack ne prennent pas en compte le comportement individuel de chacune des cellules
- les problématiques spécifiques aux stack sont peu abordées



### THERMIQUE



Gradient de températures entre les bords et le cœur du stack <sup>3</sup>.



Couplages électriques et propagation de défauts de cellule en cellule <sup>4</sup>.



Un déséquilibre du circuit hydraulique induit des hétérogénéités d'alimentation d'air

- 3. Gao et al., Multiphysic Dynamic 1-D Model of a Stack for Real-Time Simulation, 2010
- 4. Le Ny et al., A Three Dimensional Electrical Model of PEMFC Stack, 2012

#### 1. Améliorer l'analyse du spectre d'impédance via les modèles multiphysiques

- Création d'un lien direct entre dégradation et signature fréquentielle
- Possibilité de caractériser l'état de santé des PEMFC plus finement que noyée ou asséchée

#### 2. Développer un banc dédié à l'étude des stacks

- Métrologie thermique
- Mesure de l'impédance des cellules de manière individuelle et synchrone
- Mesure de pertes de charge

#### 1. Améliorer l'analyse du spectre d'impédance via les modèles multiphysiques

- Création d'un lien direct entre dégradation et signature fréquentielle
- Possibilité de caractériser l'état de santé des PEMFC plus finement que noyée ou asséchée

- 2. Développer un banc dédié à l'étude des stacks
  - Métrologie thermique
  - Mesure de l'impédance des cellules de manière individuelle et synchrone
  - Mesure de pertes de charge

- 1. Améliorer l'analyse du spectre d'impédance via les modèles multiphysiques
  - Création d'un lien direct entre dégradation et signature fréquentielle
  - Possibilité de caractériser l'état de santé des PEMFC plus finement que noyée ou asséchée

- 2. Développer un banc dédié à l'étude des stacks
  - Métrologie thermique
  - · Mesure de l'impédance des cellules de manière individuelle et synchrone
  - Mesure de pertes de charge

# SOMMAIRE



La spectroscopie d'impédance

# 2

# L'outil de diagnostic

### 2.1 Les mesures expérimentales

2.2 Le modèle multiphysique2.3 La caractérisation de l'état de santé

## 3 Les applications

**3.1** Etude des mécanismes d'hydratation**3.2** Détection d'un engorgement des canaux



### **Conclusions & perspectives**

MEDISIS : MEthode de Dlagnostic par Spectroscopie d'Impédance dédiée au Stack.

- 1. L'analyseur de spectres, charges électroniques
- 2. Banc de conditionnement des gaz
- 3. Système d'acquisition des températures
- 4. Manomètre différentiel (pression entrée/sortie du stack)
- 5. Système de régulation des températures
- 6. Le stack



MEDISIS : MEthode de Dlagnostic par Spectroscopie d'Impédance dédiée au Stack.

#### 1. L'analyseur de spectres, charges électroniques

- Banc de conditionnement des gaz
- 3. Système d'acquisition des températures
- Manomètre différentiel (pression entrée/sortie du stack)
- 5. Système de régulation des températures
- 6. Le stack



MEDISIS : MEthode de Dlagnostic par Spectroscopie d'Impédance dédiée au Stack.

- 1. L'analyseur de spectres, charges électroniques
- 2. Banc de conditionnement des gaz
- 3. Système d'acquisition des températures
- Manomètre différentiel (pression entrée/sortie du stack)
- 5. Système de régulation des températures
- 6. Le stack



MEDISIS : MEthode de Dlagnostic par Spectroscopie d'Impédance dédiée au Stack.

- 1. L'analyseur de spectres, charges électroniques
- 2. Banc de conditionnement des gaz
- Système d'acquisition des températures
- Manomètre différentiel (pression entrée/sortie du stack)
- 5. Système de régulation des températures

6. Le stack

MEDISIS : MEthode de Dlagnostic par Spectroscopie d'Impédance dédiée au Stack.

- 1. L'analyseur de spectres, charges électroniques
- 2. Banc de conditionnement des gaz
- Système d'acquisition des températures
- Manomètre différentiel (pression entrée/sortie du stack)
- 5. Système de régulation des températures

6. Le stack

MEDISIS : MEthode de Dlagnostic par Spectroscopie d'Impédance dédiée au Stack.

- 1. L'analyseur de spectres, charges électroniques
- 2. Banc de conditionnement des gaz
- Système d'acquisition des températures
- Manomètre différentiel (pression entrée/sortie du stack)
- 5. Système de régulation des températures

6. Le stack

MEDISIS : MEthode de Dlagnostic par Spectroscopie d'Impédance dédiée au Stack.

- 1. L'analyseur de spectres, charges électroniques
- 2. Banc de conditionnement des gaz
- Système d'acquisition des températures
- Manomètre différentiel (pression entrée/sortie du stack)
- 5. Système de régulation des températures
- 6. Le stack



Il est composé de 16 cellules pour une puissance de 400 W (50 A/8 V).

- La tension de chacune des cellules est mesurée
- La température est mesurée par 12 thermocouples uniformément répartis
- Assemblage et instrumentation effectués au laboratoire (savoir-faire depuis plusieurs années)



Il est composé de 16 cellules pour une puissance de 400 W (50 A/8 V).

- La tension de chacune des cellules est mesurée
- La température est mesurée par 12 thermocouples uniformément répartis
- Assemblage et instrumentation effectués au laboratoire (savoir-faire depuis plusieurs années)





Particularité des cellules MES SA :

- Conditions opératoires ambiantes (faibles pressions, faibles humidités relatives)
- Configuration parallèle des canaux cathodiques
- Fortes stœchiométries en air (entre 6 et 10).

### LES MESURES

Objectifs : caractériser les performances du stack et de chacune de ses cellules sur la plus large gamme de fonctionnement possible.



Conditions opératoires de référence

5. International Electrotechnical Commission, Single cell test methods for polymer electrolyte fuel cell (pefc), 2010

### LES MESURES

Objectifs : caractériser les performances du stack et de chacune de ses cellules sur la plus large gamme de fonctionnement possible.

Courbes de polarisation



Conditions opératoires de référence

5. International Electrotechnical Commission, Single cell test methods for polymer electrolyte fuel cell (pefc), 2010

Objectifs : caractériser les performances du stack et de chacune de ses cellules sur la plus large gamme de fonctionnement possible.



Conditions opératoires de référence

5. International Electrotechnical Commission, Single cell test methods for polymer electrolyte fuel cell (pefc), 2010

# SOMMAIRE



La spectroscopie d'impédance



### L'outil de diagnostic

2.1 Les mesures expérimentales2.2 Le modèle multiphysique

2.3 La caractérisation de l'état de santé

## 3 Les applications

**3.1** Etude des mécanismes d'hydratation**3.2** Détection d'un engorgement des canaux



**Conclusions & perspectives** 

- 1. Prise en compte des phénomènes pilotant les performances
  - Électrochimiques
  - Transport de charges et d'espèces dans différents domaines
- 2. Assurer l'identification des paramètres du modèle
- 3. Être aussi rapide que possible dans sa résolution
- un modèle de cathode<sup>6</sup> : bonne sensibilité des paramètres
- géométrie pseudo 2D : bon compromis entre temps de calcul et précision<sup>7</sup>
- une analyse des dégradations au travers de la valeur des paramètres physico-chimiques (transport de l'eau non directement résolu)

<sup>6.</sup> Chevalier et al., Multiphysics DC and AC models of a PEMFC for the detection of degraded cell parameters, 2013

<sup>7.</sup> Kulikovsky, A Model for Local Impedance of the Cathode Side of PEM Fuel Cell with Segmented Electrodes, 2012

- 1. Prise en compte des phénomènes pilotant les performances
- 2. Assurer l'identification des paramètres du modèle
  - Sensibilité
  - Nombre limité de paramètres à identifier
- 3. Être aussi rapide que possible dans sa résolution
- un modèle de cathode<sup>6</sup> : bonne sensibilité des paramètres
- géométrie pseudo 2D : bon compromis entre temps de calcul et précision<sup>7</sup>
- une analyse des dégradations au travers de la valeur des paramètres physico-chimiques (transport de l'eau non directement résolu)

<sup>6.</sup> Chevalier et al., Multiphysics DC and AC models of a PEMFC for the detection of degraded cell parameters, 2013

<sup>7.</sup> Kulikovsky, A Model for Local Impedance of the Cathode Side of PEM Fuel Cell with Segmented Electrodes, 2012

- 1. Prise en compte des phénomènes pilotant les performances
- 2. Assurer l'identification des paramètres du modèle
- 3. Être aussi rapide que possible dans sa résolution
- un modèle de cathode<sup>6</sup> : bonne sensibilité des paramètres
- géométrie pseudo 2D : bon compromis entre temps de calcul et précision<sup>7</sup>
- une analyse des dégradations au travers de la valeur des paramètres physico-chimiques (transport de l'eau non directement résolu)

<sup>6.</sup> Chevalier et al., Multiphysics DC and AC models of a PEMFC for the detection of degraded cell parameters, 2013

<sup>7.</sup> Kulikovsky, A Model for Local Impedance of the Cathode Side of PEM Fuel Cell with Segmented Electrodes, 2012

- 1. Prise en compte des phénomènes pilotant les performances
- 2. Assurer l'identification des paramètres du modèle
- 3. Être aussi rapide que possible dans sa résolution

Nous proposons le modèle suivant :

- un modèle de cathode<sup>6</sup> : bonne sensibilité des paramètres
- géométrie pseudo 2D : bon compromis entre temps de calcul et précision<sup>7</sup>
- une analyse des dégradations au travers de la valeur des paramètres physico-chimiques (transport de l'eau non directement résolu)

<sup>6.</sup> Chevalier et al., Multiphysics DC and AC models of a PEMFC for the detection of degraded cell parameters, 2013

<sup>7.</sup> Kulikovsky, A Model for Local Impedance of the Cathode Side of PEM Fuel Cell with Segmented Electrodes, 2012

- 1. Prise en compte des phénomènes pilotant les performances
- 2. Assurer l'identification des paramètres du modèle
- 3. Être aussi rapide que possible dans sa résolution

Nous proposons le modèle suivant :

- un modèle de cathode<sup>6</sup> : bonne sensibilité des paramètres
- géométrie pseudo 2D : bon compromis entre temps de calcul et précision<sup>7</sup>
- une analyse des dégradations au travers de la valeur des paramètres physico-chimiques (transport de l'eau non directement résolu)



<sup>6.</sup> Chevalier et al., Multiphysics DC and AC models of a PEMFC for the detection of degraded cell parameters, 2013

<sup>7.</sup> Kulikovsky, A Model for Local Impedance of the Cathode Side of PEM Fuel Cell with Segmented Electrodes, 2012
Pour être utilisé comme un outil de diagnostic, la modélisation de l'impédance doit posséder les caractéristiques suivantes :

- 1. Prise en compte des phénomènes pilotant les performances
- 2. Assurer l'identification des paramètres du modèle
- 3. Être aussi rapide que possible dans sa résolution

Nous proposons le modèle suivant :

- un modèle de cathode<sup>6</sup> : bonne sensibilité des paramètres
- géométrie pseudo 2D : bon compromis entre temps de calcul et précision<sup>7</sup>
- une analyse des dégradations au travers de la valeur des paramètres physico-chimiques (transport de l'eau non directement résolu)



<sup>6.</sup> Chevalier et al., Multiphysics DC and AC models of a PEMFC for the detection of degraded cell parameters, 2013

<sup>7.</sup> Kulikovsky, A Model for Local Impedance of the Cathode Side of PEM Fuel Cell with Segmented Electrodes, 2012

### Une modélisation pseudo 2D : résolution des transferts électrochimiques en $\vec{x}$ et du transport de l'oxygène en $\vec{y}$ .

$$-\sigma_m \cdot \frac{\partial^2 \eta_m}{\partial x_m^2} = 0$$
 (2)

$$-\sigma_{\theta} \cdot \frac{\partial^2 \eta_{\theta}}{\partial x_{\theta}^2} + \frac{C_{DL}}{L_{\theta}} \frac{\partial \eta_{\theta}}{\partial t} = -\frac{i_c}{L_{\theta}} \cdot c_{\theta}^* \cdot \exp\left(\frac{\eta_{\theta}}{b}\right)$$
(3)

$$-D_{\theta} \cdot \frac{\partial^2 c_{\theta}^*}{\partial x_{\theta}^2} + \frac{\partial c_{\theta}^*}{\partial t} = -\frac{i_c}{4.F.L_{\theta}.c'^{ef}} \cdot c_{\theta}^* \cdot \exp\left(\frac{\eta_{\theta}}{b}\right) (4)$$
$$= \frac{\partial^2 c_{\theta}^*}{\partial t} - \frac{\partial c_{\theta}^*}{\partial t} = -\frac{i_c}{4.F.L_{\theta}.c'^{ef}} \cdot c_{\theta}^* \cdot \exp\left(\frac{\eta_{\theta}}{b}\right) (4)$$

$$D_g \cdot \frac{\partial c_g}{\partial x_a^2} + \frac{\partial c_g}{\partial t} = 0$$

- $\sigma_m$  : conductivité électrique de la membrane
- σ<sub>e</sub> : conductivité électrique de l'électrode
- CDL : capacité double couche
  - ic : courant d'échange
  - b: pente de Tafel
- De : coef. de diffusion de l'oxygène dans l'électrode
- D<sub>g</sub> : coef. de diffusion de l'oxygène dans la GDL
- *u<sub>c</sub>* : vitesse des gaz dans les canaux



# ÉQUATIONS GÉNÉRALES DU MODÈLE

### Une modélisation pseudo 2D : résolution des transferts électrochimiques en $\vec{x}$ et du transport de l'oxygène en $\vec{y}$ .

$$-\sigma_m \cdot \frac{\partial^2 \eta_m}{\partial x_m^2} = 0$$
 (2)

$$-\sigma_{\theta} \cdot \frac{\sigma}{\partial x_{\theta}^{2}} + \frac{c_{DL}}{L_{\theta}} \frac{\sigma \eta_{\theta}}{\partial t} = -\frac{i_{C}}{L_{\theta}} \cdot c_{\theta}^{*} \cdot \exp\left(\frac{\eta_{\theta}}{b}\right)$$
(3)

$$-D_{\theta} \cdot \frac{\partial^2 c_{\theta}^*}{\partial x_{\theta}^2} + \frac{\partial c_{\theta}^*}{\partial t} = -\frac{i_c}{4.F.L_{\theta}.c^{r\theta t}} \cdot c_{\theta}^* \cdot \exp\left(\frac{\eta_{\theta}}{b}\right) (4)$$

#### σ<sub>m</sub> : conductivité électrique de la membrane

- σ<sub>e</sub> : conductivité électrique de l'électrode
- CDL : capacité double couche
  - *ic* : courant d'échange
  - b : pente de Tafel
- De : coef. de diffusion de l'oxygène dans l'électrode
- D<sub>g</sub> : coef. de diffusion de l'oxygène dans la GDL
- uc: vitesse des gaz dans les canaux



# ÉQUATIONS GÉNÉRALES DU MODÈLE

Une modélisation pseudo 2D : résolution des transferts électrochimiques en  $\vec{x}$  et du transport de l'oxygène en  $\vec{y}$ .

$$-\sigma_m \frac{\partial^2 \eta_m}{\partial x_m^2} = 0$$
 (2)

$$-\sigma_{e} \cdot \frac{\partial^{L} \eta_{e}}{\partial x_{e}^{2}} + \frac{C_{DL}}{L_{e}} \frac{\partial \eta_{e}}{\partial t} = -\frac{l_{c}}{L_{e}} \cdot c_{e}^{*} \cdot \exp\left(\frac{\eta_{e}}{b}\right)$$
(3)

$$-D_{e}, \frac{\partial^{2}c_{\phi}}{\partial x_{\phi}^{2}} + \frac{\partial c_{\phi}^{2}}{\partial t} = -\frac{i_{c}}{4.F.L_{e}.c^{\prime\sigma t}}.c_{\phi}^{*}.\exp\left(\frac{\eta_{e}}{b}\right) (4)$$
$$-D_{e}, \frac{\partial^{2}c_{\phi}^{*}}{\partial t} + \frac{\partial c_{g}^{*}}{\partial t} = 0$$
(5)

- om : conductivité électrique de la membrane
- σ<sub>e</sub> : conductivité électrique de l'électrode
- CDL : capacité double couche
  - ic : courant d'échange
  - b: pente de Tafel
  - De : coef. de diffusion de l'oxygène dans l'électrode
  - D<sub>g</sub> : coef. de diffusion de l'oxygène dans la GDL
  - uc: vitesse des gaz dans les canaux



# ÉQUATIONS GÉNÉRALES DU MODÈLE

Une modélisation pseudo 2D : résolution des transferts électrochimiques en  $\vec{x}$  et du transport de l'oxygène en  $\vec{y}$ .

$$-\sigma_m \cdot \frac{\partial^2 \eta_m}{\partial x_m^2} = 0 \tag{2}$$

$$-\sigma_{\theta} \cdot \frac{\partial^2 \eta_{\theta}}{\partial x_{\theta}^2} + \frac{C_{DL}}{L_{\theta}} \frac{\partial \eta_{\theta}}{\partial t} = -\frac{i_c}{L_{\theta}} \cdot c_{\theta}^* \cdot \exp\left(\frac{\eta_{\theta}}{b}\right)$$
(3)

$$-D_{e} \cdot \frac{\partial^{2} c_{e}^{*}}{\partial x_{e}^{*}} + \frac{\partial c_{e}^{*}}{\partial t} = -\frac{i_{c}}{4.F.L_{e}.c'^{ef}} \cdot c_{e}^{*} \cdot \exp\left(\frac{\eta_{e}}{b}\right) (4)$$

$$-D_g \cdot \frac{\partial^2 c_g^*}{\partial x_g^2} + \frac{\partial c_g^*}{\partial t} = 0$$
(5)

- σ<sub>m</sub> : conductivité électrique de la membrane
- σ<sub>e</sub> : conductivité électrique de l'électrode
- CDL : capacité double couche
  - ic : courant d'échange
  - b: pente de Tafel
- De : coef. de diffusion de l'oxygène dans l'électrode
- Dg : coef. de diffusion de l'oxygène dans la GDL
- uc: vitesse des gaz dans les canaux



Une modélisation pseudo 2D : résolution des transferts électrochimiques en  $\vec{x}$  et du transport de l'oxygène en  $\vec{y}$ .

$$-\sigma_m \cdot \frac{\partial^2 \eta_m}{\partial x_m^2} = 0$$
 (2)

$$-\sigma_{e} \cdot \frac{\partial^{2} \eta_{e}}{\partial x_{e}^{2}} + \frac{C_{DL}}{L_{e}} \frac{\partial \eta_{e}}{\partial t} = -\frac{i_{c}}{L_{e}} \cdot c_{e}^{*} \cdot \exp\left(\frac{\eta_{e}}{b}\right)$$
(3)

$$-D_{e} \cdot \frac{\partial^{2} c_{e}^{*}}{\partial x_{e}^{2}} + \frac{\partial c_{e}^{*}}{\partial t} = -\frac{i_{c}}{4.F.L_{e}.c^{ref}} \cdot c_{e}^{*} \cdot \exp\left(\frac{\eta_{e}}{b}\right) (4)$$

$$-D_g \cdot \frac{\partial^2 c_g^*}{\partial x_g^2} + \frac{\partial c_g^*}{\partial t} = 0$$
(5)

- conductivité électrique de la membrane  $\sigma_m$
- σ<sub>e</sub> : conductivité électrique de l'électrode
- CDI : capacité double couche
  - ic: courant d'échange
  - b : pente de Tafel
- De : coef. de diffusion de l'oxygène dans l'électrode
- D<sub>a</sub> : coef. de diffusion de l'oxygène dans la GDL
- uc: vitesse des gaz dans les canaux



(6)

1<sup>ère</sup> Dimension

2<sup>ème</sup> Dimension



#### Résolution du champ permanent

- Non-linéaire (cinétiques électrochimiques)
- Méthode des volumes finis couplée à un algorithme de Newton-Raphson (calcul analytique de la Jacobienne)
- Fournit les distributions suivantes :
  - surtensions
  - concentrations
  - densités de courant

#### Résolution du champ fréquentiel

- Linéaire autour du point de fonctionnement
- Méthode des volumes finis classique
- Fournit les distributions suivantes :
  - surtensions complexes
  - concentrations complexes
  - l'impédance dans chaque segment

$$\frac{1}{Z_{pile}(\omega)} = \int_0^{L_c} Z(\omega).dy$$

(7)



#### Résolution du champ permanent

- Non-linéaire (cinétiques électrochimiques)
- Méthode des volumes finis couplée à un algorithme de Newton-Raphson (calcul analytique de la Jacobienne)
- Fournit les distributions suivantes :
  - surtensions
  - concentrations
  - densités de courant

#### Résolution du champ fréquentiel

- Linéaire autour du point de fonctionnement
- Méthode des volumes finis classique
- Fournit les distributions suivantes :
  - surtensions complexes
  - concentrations complexes
  - l'impédance dans chaque segment

$$\frac{1}{Z_{pile}(\omega)} = \int_0^{L_c} Z(\omega).dy$$

(7)



#### Résolution du champ permanent

- Non-linéaire (cinétiques électrochimiques)
- Méthode des volumes finis couplée à un algorithme de Newton-Raphson (calcul analytique de la Jacobienne)
- Fournit les distributions suivantes :
  - surtensions
  - concentrations
  - densités de courant



#### Résolution du champ fréquentiel

- Linéaire autour du point de fonctionnement
- Méthode des volumes finis classique
- Fournit les distributions suivantes :
  - surtensions complexes
  - concentrations complexes
  - l'impédance dans chaque segment

$$\frac{1}{Z_{pile}(\omega)} = \int_0^{L_c} Z(\omega).dy$$



#### Résolution du champ permanent

- Non-linéaire (cinétiques électrochimiques)
- Méthode des volumes finis couplée à un algorithme de Newton-Raphson (calcul analytique de la Jacobienne)
- Fournit les distributions suivantes :
  - surtensions
  - concentrations
  - densités de courant



#### Résolution du champ fréquentiel

- Linéaire autour du point de fonctionnement
- Méthode des volumes finis classique
- Fournit les distributions suivantes :
  - surtensions complexes
  - concentrations complexes
  - l'impédance dans chaque segment



$$\frac{1}{Z_{\text{pile}}(\omega)} = \int_0^{L_c} Z(\omega) . dy$$

(7)

Selon le point de fonctionnement, tous les paramètres du modèle ne sont pas identifiables de manière satisfaisante<sup>8</sup>.

1. Définition de la sensibilité S :

 $S_{\beta} = \left\| \frac{\nabla_{\beta} Z(\beta)}{Z(\beta)} \right\| \beta + \left\| \frac{\nabla_{\beta} l(\beta)}{l(\beta)} \right\| \beta$ 

Avec  $\beta = \left[\sigma_m, \sigma_e, C_{DL}, i_c, b, D_e, D_g\right]'$  le vecteur paramètre.

2. Le calcul de la sensibilité S dépend du jeu de paramètre (Z et l étant non-linéaire par rapport à  $\beta$ )

Résultats

<sup>8.</sup> Chevalier et al., Multiphysics DC and AC models of a PEMFC for the detection of degraded cell parameters, 2013

Selon le point de fonctionnement, tous les paramètres du modèle ne sont pas identifiables de manière satisfaisante<sup>8</sup>.

1. Définition de la sensibilité S :

$$S_{\beta} = \left\| \frac{\nabla_{\beta} Z(\beta)}{Z(\beta)} \right\| .\beta + \left\| \frac{\nabla_{\beta} l(\beta)}{l(\beta)} \right\| .\beta$$
(8)

Avec  $\beta = [\sigma_m, \sigma_e, C_{DL}, i_c, b, D_e, D_g]^T$  le vecteur paramètre.

2. Le calcul de la sensibilité S dépend du jeu de paramètre (Z et l étant non-linéaire par rapport à  $\beta$ )

Résultats

<sup>8.</sup> Chevalier et al., Multiphysics DC and AC models of a PEMFC for the detection of degraded cell parameters, 2013

Selon le point de fonctionnement, tous les paramètres du modèle ne sont pas identifiables de manière satisfaisante<sup>8</sup>.

1. Définition de la sensibilité S :

$$S_{\beta} = \left\| \left| \frac{\nabla_{\beta} Z(\beta)}{Z(\beta)} \right\| . \beta + \left\| \frac{\nabla_{\beta} l(\beta)}{l(\beta)} \right\| . \beta$$
(8)

Avec  $\beta = [\sigma_m, \sigma_e, C_{DL}, i_c, b, D_e, D_g]^T$  le vecteur paramètre.

2. Le calcul de la sensibilité S dépend du jeu de paramètre (Z et l étant non-linéaire par rapport à  $\beta$ )



Selon le point de fonctionnement, tous les paramètres du modèle ne sont pas identifiables de manière satisfaisante<sup>8</sup>.

1. Définition de la sensibilité S :

$$S_{\beta} = \left\| \left| \frac{\nabla_{\beta} Z(\beta)}{Z(\beta)} \right\| . \beta + \left\| \frac{\nabla_{\beta} I(\beta)}{I(\beta)} \right\| . \beta$$
(8)

Avec  $\beta = [\sigma_m, \sigma_e, C_{DL}, i_c, b, D_e, D_g]^T$  le vecteur paramètre.

2. Le calcul de la sensibilité S dépend du jeu de paramètre (Z et l étant non-linéaire par rapport à  $\beta$ )



- 1. L'identification est basée sur les mesures du courant et de l'impédance des cellules
- 2. L'identification est effectuée grâce à un algorithme d'optimisation type Simplex

- 1. L'identification est basée sur les mesures du courant et de l'impédance des cellules
- 2. L'identification est effectuée grâce à un algorithme d'optimisation type Simplex



Valeurs des paramètres identifiées

- 1. L'identification est basée sur les mesures du courant et de l'impédance des cellules
- 2. L'identification est effectuée grâce à un algorithme d'optimisation type Simplex



### LE CHAMP FRÉQUENTIEL

I E CHAMP PERMANENT

- 1. L'identification est basée sur les mesures du courant et de l'impédance des cellules
- 2. L'identification est effectuée grâce à un algorithme d'optimisation type Simplex



- 1. L'identification est basée sur les mesures du courant et de l'impédance des cellules
- 2. L'identification est effectuée grâce à un algorithme d'optimisation type Simplex



- 1. L'identification est basée sur les mesures du courant et de l'impédance des cellules
- 2. L'identification est effectuée grâce à un algorithme d'optimisation type Simplex



# SOMMAIRE



La spectroscopie d'impédance



# L'outil de diagnostic

2.1 Les mesures expérimentales
2.2 Le modèle multiphysique
2.3 La caractérisation de l'état de santé

# 3 Les applications

**3.1** Etude des mécanismes d'hydratation**3.2** Détection d'un engorgement des canaux



**Conclusions & perspectives** 

D'après notre modélisation, nous déduisons les pertes de potentiel suivantes :

1. Transport des charges dans la membrane

$$\upsilon_m = \int_0^{L_c} \left( \eta_m(0, y) - \eta_m(L_e, y) \right) . dy \tag{9}$$

2. Transport de charges et d'espèces dans l'électrode

$$\upsilon_e = \int_0^{L_c} \left( \eta_e(0, y) - \eta_e(L_e, y) \right) . dy \qquad (10)$$

- 3. Surtension d'activation
  - Cinétiques électrochimiques

$$v_r = \int_0^{L_c} \left[ \eta_e(1, y) + b . \ln(c_e^*(1, y)) \right] . dy \quad (11)$$

• Transport d'espèce dans le canal et la GDL

$$\upsilon_g = \int_0^{L_c} \eta_e(1, y) . dy - \upsilon_r \tag{12}$$

La valeur des pertes de potentiel  $v_m$ ,  $v_e$ ,  $v_r$  et  $v_g$  nous renseigne sur les performances associées à chaque phénomène .



D'après notre modélisation, nous déduisons les pertes de potentiel suivantes :

1. Transport des charges dans la membrane

$$\upsilon_m = \int_0^{L_c} \left( \eta_m(0, y) - \eta_m(L_e, y) \right) . dy \tag{9}$$

Transport de charges et d'espèces dans l'électrode

$$\upsilon_e = \int_0^{L_c} \left( \eta_e(0, y) - \eta_e(L_e, y) \right) . dy \qquad (10)$$

- 3. Surtension d'activation
  - Cinétiques électrochimiques

$$v_r = \int_0^{L_c} \left[ \eta_e(1, y) + b.\ln(c_e^*(1, y)) \right] . dy \quad (11)$$

Transport d'espèce dans le canal et la GDL

$$\upsilon_g = \int_0^{L_c} \eta_e(1, y) . dy - \upsilon_r \tag{12}$$

La valeur des pertes de potentiel  $v_m$ ,  $v_e$ ,  $v_r$  et  $v_g$  nous renseigne sur les performances associées à chaque phénomène .





D'après notre modélisation, nous déduisons les pertes de potentiel suivantes :

1. Transport des charges dans la membrane

$$v_m = \int_0^{L_c} (\eta_m(0, y) - \eta_m(L_e, y)) . dy$$
 (9)

2. Transport de charges et d'espèces dans l'électrode

$$v_e = \int_0^{L_c} (\eta_e(0, y) - \eta_e(L_e, y)) . dy$$
 (10)

- 3. Surtension d'activation
  - Cinétiques électrochimiques

$$v_r = \int_0^{L_c} \left[ \eta_e(1, y) + b.\ln(c_e^*(1, y)) \right] . dy \quad (11)$$

Transport d'espèce dans le canal et la GDL

$$\upsilon_g = \int_0^{L_c} \eta_e(1, y) . dy - \upsilon_r \tag{12}$$

La valeur des pertes de potentiel  $v_m$ ,  $v_e$ ,  $v_r$  et  $v_g$  nous renseigne sur les performances associées à chaque phénomène .





D'après notre modélisation, nous déduisons les pertes de potentiel suivantes :

1. Transport des charges dans la membrane

$$\upsilon_m = \int_0^{L_c} \left( \eta_m(0, y) - \eta_m(L_e, y) \right) . dy \tag{9}$$

2. Transport de charges et d'espèces dans l'électrode

$$v_e = \int_0^{L_c} (\eta_e(0, y) - \eta_e(L_e, y)) . dy$$
 (10)

- 3. Surtension d'activation
  - Cinétiques électrochimiques

$$v_r = \int_0^{L_c} \left[ \eta_e(1, y) + b . \ln(c_e^*(1, y)) \right] . dy \quad (11)$$

Transport d'espèce dans le canal et la GDL

$$\upsilon_g = \int_0^{L_c} \eta_e(1, y) . dy - \upsilon_r \qquad (12)$$

La valeur des pertes de potentiel  $v_m$ ,  $v_e$ ,  $v_r$  et  $v_g$  nous renseigne sur les performances associées à chaque phénomène .





D'après notre modélisation, nous déduisons les pertes de potentiel suivantes :

1. Transport des charges dans la membrane

$$\upsilon_m = \int_0^{L_c} \left( \eta_m(0, y) - \eta_m(L_e, y) \right) . dy \tag{9}$$

2. Transport de charges et d'espèces dans l'électrode

$$v_e = \int_0^{L_c} (\eta_e(0, y) - \eta_e(L_e, y)) . dy$$
 (10)

- 3. Surtension d'activation
  - Cinétiques électrochimiques

$$v_r = \int_0^{L_c} \left[ \eta_e(1, y) + b . \ln(c_e^*(1, y)) \right] . dy \quad (11)$$

• Transport d'espèce dans le canal et la GDL

$$\upsilon_g = \int_0^{L_c} \eta_e(1, y) . dy - \upsilon_r \tag{12}$$

La valeur des pertes de potentiel  $v_m$ ,  $v_e$ ,  $v_r$  et  $v_g$  nous renseigne sur les performances associées à chaque phénomène.





Analyse des performances de toutes les cellules du stack à 30 A.



- Les irréversibilités électrochimiques prédominent
- La chute de potentiel dans l'électrode est non négligeable
- Peu de pertes dû aux transports des réactifs (une stœchiométrie de 7 parait suffisante)
- Les performances des cellules sont globalement homogènes (hormis la 15 et 4)

Transport de charges (Membrane)
 Trans
 Irréversibilités électrochimiques
 Trans

Analyse des performances de toutes les cellules du stack à 30 A.



- Les irréversibilités électrochimiques prédominent
- La chute de potentiel dans l'électrode est non négligeable
- Peu de pertes dû aux transports des réactifs (une stœchiométrie de 7 parait suffisante)
- Les performances des cellules sont globalement homogènes (hormis la 15 et 4)

Transport de charges (Membrane)
 Tra
 Irréversibilités électrochimiques
 Tra

Analyse des performances de toutes les cellules du stack à 30 A.



Les irréversibilités électrochimiques prédominent

 La chute de potentiel dans l'électrode est non négligeable

- Peu de pertes dû aux transports des réactifs (une stœchiométrie de 7 parait suffisante)
- Les performances des cellules sont globalement homogènes (hormis la 15 et 4)

Transport de charges (Membrane)
 Irréversibilités électrochimiques

Analyse des performances de toutes les cellules du stack à 30 A.



- Les irréversibilités électrochimiques prédominent
- La chute de potentiel dans l'électrode est non négligeable
- Peu de pertes dû aux transports des réactifs (une stœchiométrie de 7 parait suffisante)
- Les performances des cellules sont globalement homogènes (hormis la 15 et 4)

Transport de charges (Membrane) Irréversibilités électrochimiques Transport de charges et d'espèces (Electrode)

Analyse des performances de toutes les cellules du stack à 30 A.



- Les irréversibilités électrochimiques prédominent
- La chute de potentiel dans l'électrode est non négligeable
- Peu de pertes dû aux transports des réactifs (une stœchiométrie de 7 parait suffisante)
- Les performances des cellules sont globalement homogènes (hormis la 15 et 4)

Transport de charges (Membrane)

# SOMMAIRE



La spectroscopie d'impédance

L'outil de diagnostic

2.1 Les mesures expérimentales 2.2 Le modèle multiphysique 2.3 La caractérisation de l'état de santé



# Les applications

3.1 Etude des mécanismes d'hydratation

3.2 Détection d'un engorgement des canaux



**Conclusions & perspectives** 

- 1. Apport d'eau interne grâce à la réaction électrochimique
- 2. Apport externe via l'humidification des réactifs avant leur entrée dans la pile

Protocole expérimental : mesure des performances du stack avec différentes humidités relatives d'air lors de la montée et la descente en courant .

- Le protocole de référence est appliqué pour cette étude
- La mesure de la courbe de polarisation montée/descente et des spectres d'impédance est réalisée

- 1. Apport d'eau interne grâce à la réaction électrochimique
- 2. Apport externe via l'humidification des réactifs avant leur entrée dans la pile

Protocole expérimental : mesure des performances du stack avec différentes humidités relatives d'air lors de la montée et la descente en courant .

- Le protocole de référence est appliqué pour cette étude
- La mesure de la courbe de polarisation montée/descente et des spectres d'impédance est réalisée

- 1. Apport d'eau interne grâce à la réaction électrochimique
- 2. Apport externe via l'humidification des réactifs avant leur entrée dans la pile

Protocole expérimental : mesure des performances du stack avec différentes humidités relatives d'air lors de la montée et la descente en courant .

- Le protocole de référence est appliqué pour cette étude
- La mesure de la courbe de polarisation montée/descente et des spectres d'impédance est réalisée

| Nom    | $\lambda_{air}$ | $\lambda_{H_2}$ | $HR_{H_2}$ | T <sub>stack</sub> | Pair | P <sub>H2</sub> |
|--------|-----------------|-----------------|------------|--------------------|------|-----------------|
| Valeur | 6               | 2,5             | 0          | 40                 | 1    | 1,5             |
| Unité  | -               | %               | %          | °C                 | bar  | bar             |

### Conditions opératoires

Résultats présentés pour les 2 humidités relatives 0 et 100 %



Courbes de polarisation de la cellule 8

### 1. L'effet d'hystérésis est relié à une hydratation interne de la pile

2. L'apport d'eau via les gaz d'alimentation ne semble pas avoir d'influence significative

Une hydratation du stack par la réaction interne est plutôt la voie à privilégier.

#### Analyses des pertes de potentie

- Contrairement à ce qui est couramment admis, la membrane est peu sensible à la variation d'humidité<sup>9</sup>
- Les cinétiques électrochimiques s'améliorent avec la teneur en eau
- 9. Le Canut et al., Detection of Membrane Drying, Fuel Cell Flooding, and Anode Catalyst Poisoning on PEMFC Stacks by E.I.S., 2006
Résultats présentés pour les 2 humidités relatives 0 et 100 %



Courbes de polarisation de la cellule 8

- 1. L'effet d'hystérésis est relié à une hydratation interne de la pile
- 2. L'apport d'eau via les gaz d'alimentation ne semble pas avoir d'influence significative

Une hydratation du stack par la réaction interne est plutôt la voie à privilégier.

#### Analyses des pertes de potentie

- Contrairement à ce qui est couramment admis, la membrane est peu sensible à la variation d'humidité<sup>9</sup>
- Les cinétiques électrochimiques s'améliorent avec la teneur en eau
- 9. Le Canut et al., Detection of Membrane Drying, Fuel Cell Flooding, and Anode Catalyst Poisoning on PEMFC Stacks by E.I.S., 2006

Résultats présentés pour les 2 humidités relatives 0 et 100 %



Courbes de polarisation de la cellule 8

- 1. L'effet d'hystérésis est relié à une hydratation interne de la pile
- 2. L'apport d'eau via les gaz d'alimentation ne semble pas avoir d'influence significative

Une hydratation du stack par la réaction interne est plutôt la voie à privilégier.

#### Analyses des pertes de potentiel

- Contrairement à ce qui est couramment admis, la membrane est peu sensible à la variation d'humidité<sup>9</sup>
- Les cinétiques électrochimiques s'améliorent avec la teneur en eau
- 9. Le Canut et al., Detection of Membrane Drying, Fuel Cell Flooding, and Anode Catalyst Poisoning on PEMFC Stacks by E.I.S., 2006

Résultats présentés pour les 2 humidités relatives 0 et 100 %



Courbes de polarisation de la cellule 8

- 1. L'effet d'hystérésis est relié à une hydratation interne de la pile
- 2. L'apport d'eau via les gaz d'alimentation ne semble pas avoir d'influence significative

Une hydratation du stack par la réaction interne est plutôt la voie à privilégier.

#### Analyses des pertes de potentiel

- Contrairement à ce qui est couramment admis, la membrane est peu sensible à la variation d'humidité<sup>9</sup>
- Les cinétiques électrochimiques s'améliorent avec la teneur en eau

9. Le Canut et al., Detection of Membrane Drying, Fuel Cell Flooding, and Anode Catalyst Poisoning on PEMFC Stacks by E.I.S., 2006

# SOMMAIRE



La spectroscopie d'impédance

L'outil de diagnostic

2.1 Les mesures expérimentales 2.2 Le modèle multiphysique 2.3 La caractérisation de l'état de santé



Les applications

3.1 Etude des mécanismes d'hydratation 3.2 Détection d'un engorgement des canaux



**Conclusions & perspectives** 



Un stack composé de 2 cellules

Pertes de charges mesurées aux bornes du stack 10

- 1. Une cellule engorgée voit son débit d'air diminué ce qui dégrade ses performances
- 2. Au sein d'un stack, il est impossible de connaitre quelle est la cellule qui s'engorge

Comment estimer la stœchiométrie d'une cellule au sein du stack ?

10. Barbir et al., Relationship between pressure drop and cell resistance as a diagnostic tool for PEM fuel cells, 2005



Un stack composé de 2 cellules

Pertes de charges mesurées aux bornes du stack 10

- 1. Une cellule engorgée voit son débit d'air diminué ce qui dégrade ses performances
- Au sein d'un stack, il est impossible de connaitre quelle est la cellule qui s'engorge

Comment estimer la stœchiométrie d'une cellule au sein du stack ?

10. Barbir et al., Relationship between pressure drop and cell resistance as a diagnostic tool for PEM fuel cells, 2005



Un stack composé de 2 cellules

Pertes de charges mesurées aux bornes du stack 10

- 1. Une cellule engorgée voit son débit d'air diminué ce qui dégrade ses performances
- 2. Au sein d'un stack, il est impossible de connaitre quelle est la cellule qui s'engorge

Comment estimer la stœchiométrie d'une cellule au sein du stack ?

10. Barbir et al., Relationship between pressure drop and cell resistance as a diagnostic tool for PEM fuel cells, 2005





Un stack composé de 2 cellules

Pertes de charges mesurées aux bornes du stack 10

- 1. Une cellule engorgée voit son débit d'air diminué ce qui dégrade ses performances
- 2. Au sein d'un stack, il est impossible de connaitre quelle est la cellule qui s'engorge

Comment estimer la stœchiométrie d'une cellule au sein du stack?

10. Barbir et al., Relationship between pressure drop and cell resistance as a diagnostic tool for PEM fuel cells, 2005





Un stack composé de 2 cellules

Pertes de charges mesurées aux bornes du stack 10

- 1. Une cellule engorgée voit son débit d'air diminué ce qui dégrade ses performances
- 2. Au sein d'un stack, il est impossible de connaitre quelle est la cellule qui s'engorge

Comment estimer la stœchiométrie d'une cellule au sein du stack ?

10. Barbir et al., Relationship between pressure drop and cell resistance as a diagnostic tool for PEM fuel cells, 2005





Un stack composé de 2 cellules

Pertes de charges mesurées aux bornes du stack 10

- 1. Une cellule engorgée voit son débit d'air diminué ce qui dégrade ses performances
- 2. Au sein d'un stack, il est impossible de connaitre quelle est la cellule qui s'engorge

Comment estimer la stœchiométrie d'une cellule au sein du stack?

----> En se basant sur la mesure de l'impédance de canal.

<sup>10.</sup> Barbir et al., Relationship between pressure drop and cell resistance as a diagnostic tool for PEM fuel cells, 2005

- Apparait aux très basses fréquences (~ 1 Hz)
- Apparait sous de faibles stœchiométries en air



Analyse du phénomène :

- Il est induit par la mesure E.I.S. elle-même
- Il est dû à la création d'oscillations de la concentration en air dans le canal

<sup>11.</sup> Scheider et al., Oscillations in Gas Channels. Part I. The Forgotten Player in Impedance Spectroscopy in PEFCs, 2007

- Apparait aux très basses fréquences (~ 1 Hz)
- Apparait sous de faibles stœchiométries en air



Analyse du phénomène :

- ► Il est induit par la mesure E.I.S. elle-même
- Il est dû à la création d'oscillations de la concentration en air dans le canal

Oscillations du courant dans la couche catalytique



<sup>11.</sup> Scheider et al., Oscillations in Gas Channels. Part I. The Forgotten Player in Impedance Spectroscopy in PEFCs, 2007

- Apparait aux très basses fréquences (~ 1 Hz)
- Apparait sous de faibles stœchiométries en air



Analyse du phénomène :

- Il est induit par la mesure E.I.S. elle-même
- Il est dû à la création d'oscillations de la concentration en air dans le canal



11. Scheider et al., Oscillations in Gas Channels. Part I. The Forgotten Player in Impedance Spectroscopy in PEFCs, 2007

- Apparait aux très basses fréquences (~ 1 Hz)
- Apparait sous de faibles stœchiométries en air





Analyse du phénomène :

- Il est induit par la mesure E.I.S. elle-même
- Il est dû à la création d'oscillations de la concentration en air dans le canal

<sup>11.</sup> Scheider et al., Oscillations in Gas Channels. Part I. The Forgotten Player in Impedance Spectroscopy in PEFCs, 2007

- Apparait aux très basses fréquences (~ 1 Hz)
- Apparait sous de faibles stœchiométries en air



Oscillations du courant dans la couche catalytique



Analyse du phénomène :

- ► Il est induit par la mesure E.I.S. elle-même
- Il est dû à la création d'oscillations de la concentration en air dans le canal

<sup>11.</sup> Scheider et al., Oscillations in Gas Channels. Part I. The Forgotten Player in Impedance Spectroscopy in PEFCs, 2007

## PRISE EN COMPTE DU DÉBIT D'AIR PAR LE MODÈLE

#### **PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL**

RÉSULTATS SUR LES MESURES *m*0



Deux phases distinctes :

- 1. Les mesures *m*<sub>0</sub> sont effectuées afin de valider le modèle
- 2. Dégradation des performances du stack(m<sub>1</sub> à m<sub>4</sub>)

- 1. Les deux spectres d'impédance sont obtenus avec le même jeu de paramètre
- 2. Notre modèle est capable de prendre en compte correctement cette impédance de canal

## PRISE EN COMPTE DU DÉBIT D'AIR PAR LE MODÈLE

#### **PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL**

#### RÉSULTATS SUR LES MESURES m<sub>0</sub>



Deux phases distinctes :

- 1. Les mesures *m*<sub>0</sub> sont effectuées afin de valider le modèle
- 2. Dégradation des performances du stack(m<sub>1</sub> à m<sub>4</sub>)

- 1. Les deux spectres d'impédance sont obtenus avec le même jeu de paramètre
- 2. Notre modèle est capable de prendre en compte correctement cette impédance de canal

- Zoom sur les cellules 7 et 10
- Stoechiométrie moyenne :  $\lambda_{air} = 3,5$



- Des hétérogénéités de fonctionnement noyage/asséchement simultanées sont mis en exergue
- 5 minutes avant une chute critique, nous sommes capables de déceler une mauvaise répartition de l'air entre les cellules

- Zoom sur les cellules 7 et 10
- Stoechiométrie moyenne :  $\lambda_{air} = 3,5$



- Des hétérogénéités de fonctionnement noyage/asséchement simultanées sont mis en exergue
- 5 minutes avant une chute critique, nous sommes capables de déceler une mauvaise répartition de l'air entre les cellules

| Temps                      | Cell. 7 | Cell. 10 |
|----------------------------|---------|----------|
| $t_{criq} - 15$ min.       | 2,7     | 5,8      |
| t <sub>criq</sub> – 7 min. | 1,5     | 7,0      |

- Zoom sur les cellules 7 et 10
- Stoechiométrie moyenne :  $\lambda_{air} = 3,5$



- Des hétérogénéités de fonctionnement noyage/asséchement simultanées sont mis en exergue
- 5 minutes avant une chute critique, nous sommes capables de déceler une mauvaise répartition de l'air entre les cellules

| Temps                            | Cell. 7 | Cell. 10 |
|----------------------------------|---------|----------|
| $t_{criq} - 15$ min.             | 2,7     | 5,8      |
| <i>t<sub>criq</sub></i> − 7 min. | 1,5     | 7,0      |

- Zoom sur les cellules 7 et 10
- Stoechiométrie moyenne :  $\lambda_{air} = 3,5$



- Des hétérogénéités de fonctionnement noyage/asséchement simultanées sont mis en exergue
- 2. 5 minutes avant une chute critique, nous sommes capables de déceler une mauvaise répartition de l'air entre les cellules

# SOMMAIRE



- La spectroscopie d'impédance
- L'outil de diagnostic
  - 2.1 Les mesures expérimentales2.2 Le modèle multiphysique2.3 La caractérisation de l'état de santé
- 3 Les applications
  - 3.1 Etude des mécanismes d'hydratation3.2 Détection d'un engorgement des canaux



# **Conclusions & perspectives**

- 1. Ces travaux lèguent un outil de diagnostic abouti et opérationnel pour stack PEMFC
  - Le diagnostic est effectué sur l'ensemble des cellules du stack
  - L' approche multiphysique s'est révélée pertinente pour enrichir le diagnostic
  - Une plus grande finesse dans la caractérisation de l'état de santé été démontrée (comparé à l'approche électrique)
- 2. Vers une amélioration des performances et de la fiabilité du stack MES SA
  - Meilleure compréhension des mécanismes d'hydratation du stack MES SA
  - Une prévention de l'engorgement des canaux des cellules à partir de leur signature fréquentielle



- 1. Ces travaux lèguent un outil de diagnostic abouti et opérationnel pour stack PEMFC
  - Le diagnostic est effectué sur l'ensemble des cellules du stack
  - L' approche multiphysique s'est révélée pertinente pour enrichir le diagnostic
  - Une plus grande finesse dans la caractérisation de l'état de santé été démontrée (comparé à l'approche électrique)
- 2. Vers une amélioration des performances et de la fiabilité du stack MES SA
  - Meilleure compréhension des mécanismes d'hydratation du stack MES SA
  - Une prévention de l'engorgement des canaux des cellules à partir de leur signature fréquentielle



- 1. Ces travaux lèguent un outil de diagnostic abouti et opérationnel pour stack PEMFC
  - Le diagnostic est effectué sur l'ensemble des cellules du stack
  - L'approche multiphysique s'est révélée pertinente pour enrichir le diagnostic
  - Une plus grande finesse dans la caractérisation de l'état de santé été démontrée (comparé à l'approche électrique)
- Vers une amélioration des performances et de la fiabilité du stack MES SA
  - Meilleure compréhension des mécanismes d'hydratation du stack MES SA
  - Une prévention de l'engorgement des canaux des cellules à partir de leur signature fréquentielle



- 1. Ces travaux lèguent un outil de diagnostic abouti et opérationnel pour stack PEMFC
  - Le diagnostic est effectué sur l'ensemble des cellules du stack
  - L'approche multiphysique s'est révélée pertinente pour enrichir le diagnostic
  - Une plus grande finesse dans la caractérisation de l'état de santé été démontrée (comparé à l'approche électrique)
- 2. Vers une amélioration des performances et de la fiabilité du stack MES SA
  - Meilleure compréhension des mécanismes d'hydratation du stack MES SA
  - Une prévention de l'engorgement des canaux des cellules à partir de leur signature fréquentielle



- 1. Ces travaux lèguent un outil de diagnostic abouti et opérationnel pour stack PEMFC
  - Le diagnostic est effectué sur l'ensemble des cellules du stack
  - L'approche multiphysique s'est révélée pertinente pour enrichir le diagnostic
  - Une plus grande finesse dans la caractérisation de l'état de santé été démontrée (comparé à l'approche électrique)
- 2. Vers une amélioration des performances et de la fiabilité du stack MES SA
  - Meilleure compréhension des mécanismes d'hydratation du stack MES SA
  - Une prévention de l'engorgement des canaux des cellules à partir de leur signature fréquentielle



- 1. Ces travaux lèguent un outil de diagnostic abouti et opérationnel pour stack PEMFC
  - Le diagnostic est effectué sur l'ensemble des cellules du stack
  - L'approche multiphysique s'est révélée pertinente pour enrichir le diagnostic
  - Une plus grande finesse dans la caractérisation de l'état de santé été démontrée (comparé à l'approche électrique)
- 2. Vers une amélioration des performances et de la fiabilité du stack MES SA
  - Meilleure compréhension des mécanismes d'hydratation du stack MES SA
  - Une prévention de l'engorgement des canaux des cellules à partir de leur signature fréquentielle



- 1. Ces travaux lèguent un outil de diagnostic abouti et opérationnel pour stack PEMFC
  - Le diagnostic est effectué sur l'ensemble des cellules du stack
  - L'approche multiphysique s'est révélée pertinente pour enrichir le diagnostic
  - Une plus grande finesse dans la caractérisation de l'état de santé été démontrée (comparé à l'approche électrique)
- 2. Vers une amélioration des performances et de la fiabilité du stack MES SA
  - Meilleure compréhension des mécanismes d'hydratation du stack MES SA
  - Une prévention de l'engorgement des canaux des cellules à partir de leur signature fréquentielle



#### 1. A court terme

Validation et fiabilisation de la méthode de calcul de la stœchiométrie en air sur des monocellules

#### 2. D'un point de vue application

Optimiser notre outil en vue d'un système embarqué

#### 3. D'un point de vue fondamental

Approfondir le lien entre paramètres et design des cellules PEM

Vers une standardisation des méthodes de diagnostic : quelles modélisations pour quelles mesures ?

#### 1. A court terme

Validation et fiabilisation de la méthode de calcul de la stœchiométrie en air sur des monocellules

#### 2. D'un point de vue application

Optimiser notre outil en vue d'un système embarqué

#### 3. D'un point de vue fondamental

Approfondir le lien entre paramètres et design des cellules PEM

modélisations pour quelles méthodes de diagnostic : quelles modélisations pour quelles mesures ?



Banc BELEM (Banc de caractérisation ELEctrochimique pour Monocellules)

#### 1. A court terme

Validation et fiabilisation de la méthode de calcul de la stœchiométrie en air sur des monocellules

#### 2. D'un point de vue application

Optimiser notre outil en vue d'un système embarqué

#### 3. D'un point de vue fondamental

Approfondir le lien entre paramètres et design des cellules PEM

Modelles de la provision des méthodes de diagnostic : quelles modélisations pour quelles mesures ?



Banc BELEM (Banc de caractérisation ELEctrochimique pour Monocellules)



Véhicule Cityjoule, alimenté par 2 stack PEMFC

#### 1. A court terme

Validation et fiabilisation de la méthode de calcul de la stœchiométrie en air sur des monocellules

#### 2. D'un point de vue application

Optimiser notre outil en vue d'un système embarqué

#### 3. D'un point de vue fondamental

Approfondir le lien entre paramètres et design des cellules PEM

Vers une standardisation des méthodes de diagnostic : quelles modélisations pour quelles mesures ?



Banc BELEM (Banc de caractérisation ELEctrochimique pour Monocellules)



Véhicule Cityjoule, alimenté par 2 stack PEMFC





## DIFFÉRENTES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

- Mesures des densités de courant
  - Informations locales, on-line
  - Invasive, difficulté d'intégration en stack
- Analyse du signal de tension par ondelettes
- Mesures des pertes de charges
- Caractérisations électrochimiques (courbes de polarisation, voltampérométrie cyclique, interruption de courant)
- Spectroscopie d'impédance électrochimique



#### Mesure des densités de courant<sup>12</sup>

#### Notre besoin

- 1. Une mesure qui puisse être réalisée on-line
- 2. Une caractérisation des différents phénomènes

- 3. L'instrumentation de chacune des cellules du stack
- Mesures non-invasive
- 12. Gerteisen et al., Spatially Resolved Voltage, Current and Electrochemical Impedance Spectroscopy Measurements, 2011

## DIFFÉRENTES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

- Mesures des densités de courant
- Analyse du signal de tension par ondelettes
  - On-line, non-invasive, adaptée au stack
  - Informations limitée à un état type noyage/assèchement)
- Mesures des pertes de charges
- Caractérisations électrochimiques (courbes de polarisation, voltampérométrie cyclique, interruption de courant)



Principe de décomposition d'un signal de tension par ondelettes <sup>13</sup>

Spectroscopie d'impédance électrochimique

#### Notre besoin

- 1. Une mesure qui puisse être réalisée on-line
- 2. Une caractérisation des différents phénomènes

- 3. L'instrumentation de chacune des cellules du stack
- Mesures non-invasive
- 13. Yousfi Steiner et al., Non intrusive diagnosis of polymer electrolyte fuel cells by wavelet packet transform, 2010
# DIFFÉRENTES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

- Mesures des densités de courant
- Analyse du signal de tension par ondelettes
- Mesures des pertes de charges
  - Non-invasive, peut être effectuée en stack, on-line
  - Information limitée à l'engorgement des canaux
- Caractérisations électrochimiques (courbes de polarisation, voltampérométrie cyclique, interruption de courant)
- Spectroscopie d'impédance électrochimique



Principe de décomposition d'un signal de tension par ondelettes <sup>14</sup>

#### Notre besoin

- 1. Une mesure qui puisse être réalisée on-line
- 2. Une caractérisation des différents phénomènes

- 3. L'instrumentation de chacune des cellules du stack
- Mesures non-invasive
- 14. Barbir et al., Relationship between pressure drop and cell resistance as a diagnostic tool for PEM fuel cells, 2005

- 37/36 -

# DIFFÉRENTES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

- Mesures des densités de courant
- Analyse du signal de tension par ondelettes
- Mesures des pertes de charges
- Caractérisations électrochimiques (courbes de polarisation, voltampérométrie cyclique, interruption de courant)
  - Informations riches sur différents phénomènes, caractérisation du vieillissement
  - Off-line
- Spectroscopie d'impédance électrochimique



- 1. Une mesure qui puisse être réalisée on-line
- Une caractérisation des différents phénomènes

- 3. L'instrumentation de chacune des cellules du stack
- Mesures non-invasive
- 15. Cleghorn et al., A polymer electrolyte fuel cell life test : 3 years of continuous operation, 2006





Résultats de mesures par Voltampèrométrie cyclique <sup>15</sup>

# DIFFÉRENTES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

- Mesures des densités de courant
- Analyse du signal de tension par ondelettes
- Mesures des pertes de charges
- Caractérisations électrochimiques (courbes de polarisation, voltampérométrie cyclique, interruption de courant)
- Spectroscopie d'impédance électrochimique
  - Informations riches sur différents phénomènes, adaptée au stack
  - Information globale, quasi on-line (mesures basses fréquences trop longues)





16. Rezaei Niya et al., Study of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy technique - A review, 2013

- Mesures des densités de courant
- Analyse du signal de tension par ondelettes
- Mesures des pertes de charges
- Caractérisations électrochimiques (courbes de polarisation, voltampérométrie cyclique, interruption de courant)
- Spectroscopie d'impédance électrochimique

toto Principe des mesures par E.I.S.<sup>16</sup>

#### Une caractérisation des différents phénomènes

1. Une mesure qui puisse être

réalisée on-line

- L'instrumentation de chacune des cellules du stack
- 4. Mesures non-invasive

$$j_F = i_c . c_e^*(x) . e^{\frac{\eta_e(x)}{b}}$$
 (13)

#### Hypothèse

À l'interface Electrode/GDL, quelle serait la surtention  $\eta_r$  nécessaire pour satisfaire le même taux de transfert électrochimique sans aucune perte de concentration des réactifs dans le canal et la GDL ( $c_o^*(1) = 1$ ) et tout en gardant les mêmes caractéristiques d'électrode *b* et  $l_c$ .

$$c_{e}^{*}(1).e^{\frac{\eta_{e}(1)}{b}} = e^{\frac{\eta_{r}(1)}{b}}$$
 (14)

(15)

Irréversibilités électrochimiques

$$v_r = \int_0^1 \left[ \eta_{\theta}(1, \xi_c) + b . \ln(c_{\theta}^*(1, \xi_c)) \right] . d\xi_c \quad (16)$$

$$\upsilon_g = \int_0^1 \eta_e(1,\xi_c) . d\xi_c - \upsilon_r \tag{17}$$

$$j_F = i_c . c_e^*(x) . e^{\frac{\eta_e(x)}{b}}$$
 (13)

### Hypothèse

Á l'interface Electrode/GDL, quelle serait la surtention η<sub>r</sub> nécessaire pour satisfaire le même taux de transfert électrochimique sans aucune perte de concentration des réactifs dans le canal et la GDL ( $c_e^*(1) = 1$ ) et tout en gardant les mêmes caractéristiques d'électrode *b* et *i<sub>c</sub>*.

$$c_{\theta}^{*}(1).e^{\frac{\eta_{\theta}(1)}{b}} = e^{\frac{\eta_{r}(1)}{b}}$$
 (14)  
(15)

Irréversibilités électrochimiques

$$v_r = \int_0^1 \left[ \eta_{\theta}(1, \xi_c) + b . \ln(c_{\theta}^*(1, \xi_c)) \right] . d\xi_c \quad (16)$$

$$\upsilon_g = \int_0^1 \eta_e(1,\xi_c).d\xi_c - \upsilon_r \tag{17}$$

$$j_F = i_c . c_e^*(x) . e^{\frac{\eta_e(x)}{b}}$$
 (13)

### Hypothèse

Á l'interface Electrode/GDL, quelle serait la surtention η<sub>r</sub> nécessaire pour satisfaire le même taux de transfert électrochimique sans aucune perte de concentration des réactifs dans le canal et la GDL ( $c_e^*(1) = 1$ ) et tout en gardant les mêmes caractéristiques d'électrode *b* et *i<sub>c</sub>*.

$$c_{e}^{*}(1).e^{\frac{\eta_{e}(1)}{b}} = e^{\frac{\eta_{r}(1)}{b}}$$
(14) Electrode  
(15) 
$$\underbrace{\operatorname{Membrane \ 0}}_{H^{+} \xrightarrow{\vec{x}} \xrightarrow{1} \frac{1}{c_{k}}} \underbrace{\operatorname{GDL}}_{O_{2}}$$

Irréversibilités électrochimiques

$$v_r = \int_0^1 \left[ \eta_e(1, \xi_c) + b . \ln(c_e^*(1, \xi_c)) \right] . d\xi_c \quad (16)$$

$$j_F = i_c . c_e^*(x) . e^{\frac{\eta_e(x)}{b}}$$
 (13)

### Hypothèse

Á l'interface Electrode/GDL, quelle serait la surtention η<sub>r</sub> nécessaire pour satisfaire le même taux de transfert électrochimique sans aucune perte de concentration des réactifs dans le canal et la GDL ( $c_e^*(1) = 1$ ) et tout en gardant les mêmes caractéristiques d'électrode *b* et *i<sub>c</sub>*.

$$c_e^*(1).e^{\frac{\eta_e(1)}{b}} = e^{\frac{\eta_r(1)}{b}}$$
 (14)

 $\longrightarrow \eta_r = \eta_e(1) + b.\ln(c_e^*(1))$  (15)



Irréversibilités électrochimiques

$$v_r = \int_0^1 [\eta_{\theta}(1,\xi_c) + b.\ln(c^*_{\theta}(1,\xi_c))] .d\xi_c$$
 (16)

$$\upsilon_g = \int_0^1 \eta_e(1,\xi_c).d\xi_c - \upsilon_r \tag{17}$$

$$j_F = i_c . c_e^*(x) . e^{\frac{\eta_e(x)}{b}}$$
 (13)

### Hypothèse

Á l'interface Electrode/GDL, quelle serait la surtention η<sub>r</sub> nécessaire pour satisfaire le même taux de transfert électrochimique sans aucune perte de concentration des réactifs dans le canal et la GDL ( $c_e^*(1) = 1$ ) et tout en gardant les mêmes caractéristiques d'électrode *b* et *i<sub>c</sub>*.

$$c_e^*(1).e^{\frac{\eta_e(1)}{b}} = e^{\frac{\eta_r(1)}{b}}$$
 (14)

 $\longrightarrow \eta_r = \eta_e(1) + b.\ln(c_e^*(1))$  (15)



Irréversibilités électrochimiques

$$v_r = \int_0^1 [\eta_{\theta}(1,\xi_c) + b.\ln(c^*_{\theta}(1,\xi_c))] .d\xi_c$$
 (16)

$$\upsilon_g = \int_0^1 \eta_e(1,\xi_c).d\xi_c - \upsilon_r \tag{17}$$

$$j_F = i_c . c_e^*(x) . e^{\frac{\eta_e(x)}{b}}$$
 (13)

### Hypothèse

Á l'interface Electrode/GDL, quelle serait la surtention η<sub>r</sub> nécessaire pour satisfaire le même taux de transfert électrochimique sans aucune perte de concentration des réactifs dans le canal et la GDL ( $c_e^*(1) = 1$ ) et tout en gardant les mêmes caractéristiques d'électrode *b* et *i<sub>c</sub>*.

$$c_e^*(1).e^{\frac{\eta_e(1)}{b}} = e^{\frac{\eta_r(1)}{b}}$$
 (14)

 $\longrightarrow \eta_r = \eta_e(1) + b.\ln(c_e^*(1))$  (15)



Irréversibilités électrochimiques

$$v_r = \int_0^1 [\eta_{\theta}(1,\xi_c) + b.\ln(c^*_{\theta}(1,\xi_c))] .d\xi_c$$
 (16)

$$\upsilon_g = \int_0^1 \eta_e(1,\xi_c).d\xi_c - \upsilon_r \tag{17}$$

$$j_F = i_c . c_e^*(x) . e^{\frac{\eta_e(x)}{b}}$$
 (13)

### Hypothèse

Á l'interface Electrode/GDL, quelle serait la surtention η<sub>r</sub> nécessaire pour satisfaire le même taux de transfert électrochimique sans aucune perte de concentration des réactifs dans le canal et la GDL ( $c_e^*(1) = 1$ ) et tout en gardant les mêmes caractéristiques d'électrode *b* et *i<sub>c</sub>*.

$$c_e^*(1).e^{\frac{\eta_e(1)}{b}} = e^{\frac{\eta_r(1)}{b}}$$
 (14)

$$\longrightarrow \eta_r = \eta_e(1) + b.\ln(c_e^*(1))$$
 (15)



#### Irréversibilités électrochimiques

$$v_r = \int_0^1 \left[ \eta_e(1,\xi_c) + b \ln(c_e^*(1,\xi_c)) \right] . d\xi_c \quad (16)$$

$$\upsilon_g = \int_0^1 \eta_e(1,\xi_c) . d\xi_c - \upsilon_r \tag{17}$$