

UNIVERSITE DE SAAD DAHLEB DE BLIDA

**Faculté des Sciences de l'ingénieur**  
Département de Génie Mécanique

# **MEMOIRE DE MAGISTER**

Spécialité : Mécanique Energétique

## **SIMULATION DES PHENOMENES DE TRANSPORT DANS LA MEMBRANE D'UNE PILE À COMBUSTIBLE**

Par

**DERRADJI LOTFI**

Devant le jury composé de

Y.BENKEDDA	professeur, U de Blida	Président
A.KHELLAF	Directeur de recherche	Examineur
B.BOUMEDDENE	Maître de Conférences, U de Blida	Examineur
N. AIT MESSAOUDENE	professeur, U de Blida	Rapporteur

## ملخص

هدف هذا العمل هو دراسة مفعول بطارية ذات وقود ذات غشاء ناقل للبروتونات، بحيث تسيير كمية الماء و الحرارة داخل غشاء البطارية له دور كبير في تحديد مردود هذا الأخير.

لهذا تم عرض معادلات نقل المادة، الحرارة و معادلة التوتر علي هذا في ما يخص نقل الحرارة يأخذ بعين الإعتبار تأثير الناقلية و تأثير جول، بالنسبة لنقل المادة تستعمل تأثير القوة الأسموزية و استعمال معادلة من نوع داراسي لحساب سرعة المحلول داخل الغشاء.

حل معادلات نقل الحرارة، المادة و التوتر، يسمح بفهم ما يحدث داخل البطارية، و يساعد علي إثبات تأثير شدة التيار، الحرارة و الضغط علي تغير نسبة الماء، الحرارة و التوتر علي طول مد غشاء البطارية

## RESUME

Ce travail a pour but d'étudier les performances d'une pile à membrane échangeuse de proton alimentée par l'hydrogène. Cependant la gestion de l'eau et de la chaleur dans la membrane repose sur un phénomène très important qui définit les performances de cette membrane.

Dans ce but, les équations de transfert de masse de chaleur et de transport de charge d'une membrane poreuse de type Nafion 117 sont établies. Pour le transfert de chaleur la convection, la conduction ainsi que l'effet Joule Thomson d'échauffement de la membrane sont pris en considération. Pour le transport de masse la diffusion de Fick a été prise en considération avec l'effet de la force électro-osmotique. En ce qui concerne le transport des espèces une équation de type Darcy pour une membrane poreuse isotrope est utilisée.

La résolution de l'équation de conservation de masse, de chaleur et du potentiel par la méthode des différences finis suivant un schéma implicite permet de comprendre les phénomènes ayant lieu à l'intérieur de la membrane. Elle montre également l'effet de la densité de courant, du gradient de pression et l'influence des conditions aux limites sur les profils de concentration d'eau, de température et du potentiel électrique le long de la membrane.

## **Abstract**

The goal of our work is to study the performances of a fuel cell with exchanging membrane of proton supplied with hydrogen. However the management of water and heat in the membrane rests on a very significant phenomenon which defines the performances of this membrane.

We thus established the equations of transfer of mass, heat and transport of load of a porous membrane of type Nafion 117. For the transfer of heat, we consider the effect of convection, conduction as well as the Joule effect Thomson of the heating of the membrane at the time of the passage of an electrical current. For the mass transfer the diffusion of Fick was considered with the effect of the electro osmotic force, and finally for the transport of the species we employed an equation of the Darcy type for an isotropic porous membrane.

The solution of the conservation equation of mass, heat and the potential by the finite differences method to allow understand the phenomena taking place inside the membrane. And also shows the effect of the current density, of the pressure gradient and the influence of the boundary conditions on water concentration profile, on temperature and electric potential along the membrane.

## REMERCIEMENT

Au terme de ce travail, je tiens d'abord à remercier tous les enseignants de l'institut Génie mécanique qui ont contribué à ma formation et à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à notre projet.

Je tiens ensuite à remercier les membres du jury de thèse :

M. Benkedda, Professeur à l'université de Blida, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury.

M. khellaf, Directeur de recherche au Centre de Développement des Energies Renouvelables, et associé à l'université de blida.

Ainsi que M. Boumeddane, chargé de cours à l'université de Blida,

Pour avoir accepté d'être les examinateurs du mémoire et pour l'intérêt qu'ils y ont porté, et pour les différentes remarques constructives dont ils ont fait preuve dans leur rapport.

J'exprime mes profonds remerciements à mon promoteur Monsieur N.AITMESSAOUDENE , pour sa collaboration et son suivi durant la période de préparation de ce projet.

Je tiens à remercier également Monsieur ABDI HAMID pour ces conseils et son suivi pendant la réalisation de ce travail.

Enfin, je souhaiterais également remercier toute ma famille, mes parents et mes grands-parents, qui m'ont toujours soutenu et encouragé dans ces longues études.

## DEDICACES

Je tiens à dédier mon humble travail :

A mes très chers parents qui m'ont beaucoup soutenu durant mes années d'étude.

A mes frères Mohamed, Adel, et Yacine .

A toute la famille Derradji, et Mennad

A mes amis Djilalli, Omar, Ryadh, Ismail, Ahmed et Abd el kader.

Et à tous ceux qui luttent pour sortir notre pays du sous développement.

## TABLE DES MATIERES

RESUME.....	
REMERCIEMENTS.....	
TABLE DES MATIERES.....	
LISTE DES ILLUSTRATION, GRAPHIQUES ET TABLEAUX.....	
INTRODUCTION.....	10
1. GENERALITES SUR LES PILES À COMBUSTIBLE.....	
1.1. Introduction.....	14
1.2 Principe de fonctionnement d'une pile à combustible.....	14
1.3 Les différents types de piles à combustible.....	16
1.4 Processus thermodynamiques et électrochimiques.....	24
1.5 Les applications .....	28
2. PILES À MEMBRANE ECHANGEUSE DE PROTON .....	
2.1 Introduction.....	32
2.2 Avantages et inconvénients de la PEM .....	32
2.3 Élément de technologie de la pile PEM.....	33
2.4 Caractéristiques des PEMFC .....	36
2.5 Phénomènes physicochimiques au sein d'une pile PEM.....	36
3. MODELISATION DE LA MEMBRANE .....	
3.1 Introduction.....	52
3.2 Phénomène dans la membrane.....	52
3.3 modélisation mathématique.....	52
3.4 Conditions initiales et aux limites .....	60
4. METHODES DE RESOLUTION NUMERIQUE DU MODELE.....	
4.1 Introduction.....	62
4.2 Méthode des différences finis .....	62

4.3 Discrétisation des équations_.....	63
4.4 Code de calcule utilisé.....	66
5. RESULTAT ET ANALYSE.....	
5.1 Introduction .....	70
5.2 Profile de la concentration d'eau dans la membrane .....	71
5.3 Profile de température dans la membrane .....	75
5.4 Profile de la tension dans la membrane.....	79
CONCLUSION .....	82
REFERENCES.....	84

## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Schéma des réactions électrochimiques dans une pile à combustible	11
Figure 1.2	Composition d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible	12
Figure 1.3	Schéma de principe d'un assemblage de cellules élémentaires Cathode/Électrolyte/Anode et inter connecteurs	14
Figure 2.1	pile à combustible de type PEM alimentée en hydrogène et en oxygène	34
Figure 2.2	constitution d'une MEA	35
Figure 2.3	La PEMFC et ses composants	36
Figure 2.4	Zone de triple contact	38
Figure 2.5	Réaction dans la PEMFC	39
Figure 2.6	Plaque bipolaire en composite organique. La surface active de distribution des gaz est de 50 cm <sup>2</sup> .	40
Figure 2.7	Plaque bipolaire en tôle métallique. Sa surface active atteint 66 cm <sup>2</sup>	43
Figure 2.8	Différentes structures de canaux possible	45
Figure 2.9	Description générale des phénomènes électrochimiques au sein d'une pile PEM	45
Figure 2.10	Schéma de la diffusion de l'oxygène à la cathode	47
Figure 2.11	Mécanisme réactionnel autour du triple contact coté cathode	48
Figure 2.12	Elément de la chaîne du polymère Nafion	50
Figure 2.13	phénomène de transport d'eau au sein d'une cellule électrochimique	50
Figure 2.14	phénomène thermique au sein d'une cellule électrochimique type PEM (Refroidissement naturel ou par air pulsé)	51
Figure 3.1	Phénomène de transport dans la membrane	53
Figure 3.2	Structure de la membrane	54
Figure 4.4.a	1 <sup>ere</sup> partie de l'organigramme du programme de calcule	67
Figure 4.4.b	2 <sup>emme</sup> partie de l'organigramme du programme de calcule	68
Figure 4.4.c	3 <sup>emme</sup> partie de l'organigramme du programme de calcule	69
Figure 5.1(a)	Les variations des concentrations d'eau à travers l'épaisseur [e] de la membrane pour $i=0.1 \text{ A/cm}^2$	72
Figure 5.1(b)	Les variations des concentrations d'eau à travers l'épaisseur [e] de la membrane pour $i=0.8 \text{ A/cm}^2$	72

Figure 5.2(a)	Les variations des concentrations d'eau à travers l'épaisseur [e] de la membrane pour $\Delta p = 2.9 \text{ atm}$	74
Figure 5.2(b)	Les variations des concentrations d'eau à travers l'épaisseur [e] de la membrane pour $\Delta p = 0 \text{ atm}$	74
Figure 5.3a	gradient de température pour $\Delta T = 0.05 \text{ C}^\circ$	76
Figure 5.3a	gradient de température pour $\Delta T = 0.1 \text{ C}^\circ$	76
Figure 5.4	L'influence de la densité de courant sur le profile de température	78
Figure 5.5	L'influence de gradient de pression sur le profile de température	78
Figure 5.6	L'influence de la densité de courant sur la tension	97
Figure 5.7	L'influence de gradient de pression sur la tension	80
Figure 5.7	L'influence de la température de fonctionnement sur la tension	81
Tableau 1.1	Comparaison des différents types de piles à combustible	16
Tableau 1.2	Potentiel de Nernst associé à chaque réaction	25

## NOMENCLATURE

$a$	activité	
$\alpha$	coefficient de transfert électronique	
$C_{H_2O}^m$	concentration de l'eau	mol/m <sup>3</sup>
$C_{H_2O}^g$	concentration en vapeur d'eau	mol/m <sup>3</sup>
$N_{H_2O}$	flux molaire total de l'eau	
$cp$	chaleur spécifique	J/kg K
$D_i$	coefficient de diffusion de i	cm/s
$D'$	coefficient de diffusion à température const.	cm/s
$\mu_{H^+}$	viscosité de proton	kg/m s
$\mu_{H_2O}$	viscosité d'eau	kg/m s
$F$	constante de Faraday	
$i_x$	courant de proton dans la direction x	A/m <sup>2</sup>
$i_L$	limite du courant	A/m <sup>2</sup>
$i$	courant échangé	A/m <sup>2</sup>
$R_N$	résistance totale de la pile	W/m <sup>2</sup>
$R$	constante universelle des gaz parfait	J/mol.K
$S$	rapport de saturation	
$t$	temps	s
$T$	température,	K
$T_0$	température de référence	K
$\lambda$	conductivité thermique,	W/mK
$J_{H_2O}$	flux de diffusion de l'eau	mol/m <sup>2</sup> s
$k_r^g$	perméabilité relative de la phase gaz	m <sup>2</sup> /s
$K$	perméabilité absolue du milieu poreux	m <sup>2</sup> /s
$\Phi_m$	potentiel électrique de la membrane	V
$\rho_{dry}^m$	densité de la membrane à l'état sèche	kg/m <sup>3</sup>
$\rho$	densité du mélange	kg/m <sup>3</sup>

$M^m$	masse moléculaire de la membrane	kg/ mol <sub>SO3</sub>
$M_{H^+}$	masse moléculaire de proton	kg/mol
$M_{H_2O}$	masse moléculaire d'eau	kg/mol
$n_t$	coefficient d'entraînement	
$p_0$	pression de saturation de référence	p <sub>a</sub>
$p_\alpha$	pression de la phase $\alpha$	p <sub>a</sub>
$p_{sat}$	pression de saturation	p <sub>a</sub>
$\lambda_{H_2O/SO_3}$	contenance de la membrane en eau,	mol <sub>H2O</sub> /mol <sub>SO3</sub>
$\sigma$	conductivité électrique,	S/m
$R_m$	terme source	w/m <sup>3</sup>
$\eta_{act}$	polarisation d'activation	
$\eta_{ohm}$	polarisation ohmique	
$\eta_{conc}$	polarisation de concentration	

### Indices

$m$	membrane
$g$	gaz
$H_2O$	eau
$H^+$	proton
$a$	côté anode
$c$	côté cathode

## INTRODUCTION

Une pile à combustible est un dispositif électrochimique qui convertit l'énergie chimique d'une réaction directement en énergie électrique tout en dégageant de la chaleur. Lorsqu'en 1802 Sir Henry David énonce le principe de l'électrolyse inverse, il met en évidence la possibilité de produire de l'électricité et de la chaleur à partir de la réaction chimique entre l'oxygène et l'hydrogène (figure1.1). Partant de ce procédé Sir William Grove expérimenta en 1839 la première pile à combustible produisant de l'électricité, de la chaleur et un produit de réaction, l'eau.

Au cours de ces dernières années, les recherches sur ces systèmes se sont multipliées, il existe actuellement plusieurs type de piles à combustible qui, suivant l'électrolyte, fonctionnent à différentes températures. On peut les classer en trois catégories. [1]

- les piles fonctionnant à haute température (entre 600 et 1000°C) : pile à carbonates fondus et les piles à électrolyte solide.
- les piles fonctionnant à température moyenne ( vers 200°C ) : pile à acide phosphorique.
- les piles fonctionnant à basse température ( en dessous de 100°C ) : piles à alcalines et à membrane polymère.

Cette étude s'intéresse tout particulièrement aux piles à membrane d'électrolyte échangeuse de proton (PEMFC). Ce sont les plus connues de par leur application comme pile embarquée dans les véhicules. Elles peuvent utiliser d'hydrogène ou du combustible (comme méthanol) préalablement reformé en hydrogène. Le combustible est stocké dans le réservoir du véhicule alors que l'air est prélevé directement de l'atmosphère. L'hydrogène entre dans la pile du côté de l'anode et l'oxygène du côté de la cathode.

Une pile à combustible PEMFC est constituée d'un empilement d'éléments anode- électrolyte-cathode. Cet empilement est contenu entre deux plaques bipolaires qui, par un système de rainures assurent l'arrivée des gaz, combustible et comburant de manière homogène sur toute la surface des électrodes (figure 1.2).

Le rendement d'une pile à membrane échangeuse de proton dépend considérablement de la gestion de la chaleur et de l'eau produite à l'intérieur de la membrane [2]. Cette pile est très sensible comparée aux autres piles qui fonctionnent à hautes températures, car il faut à la fois éviter l'assèchement de la membrane qui pourrait provoquer une rupture de celle-ci, alors qu'une présence trop importante d'eau provoque un noyage ou un fonctionnement dégradé.

Dans le cadre de ce projet, nous développons un modèle numérique unidimensionnel d'une membrane PEMFC afin de comprendre le fonctionnement et d'optimiser les conditions opératoires et d'étudier les paramètres pertinents sur les performances de la pile.

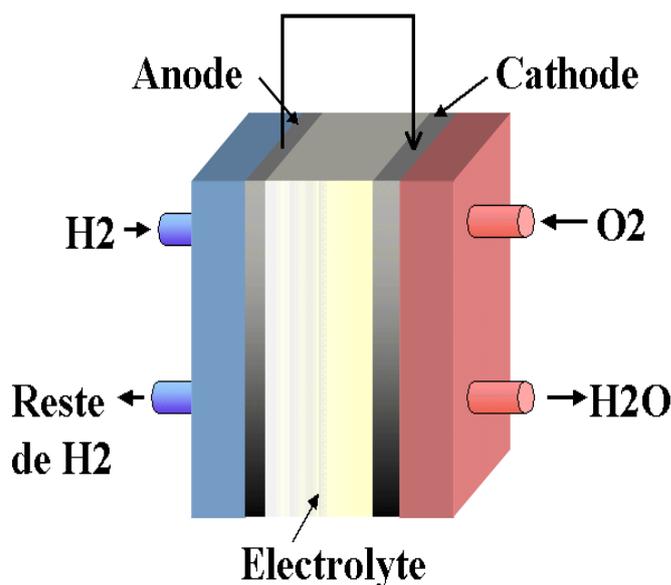


Figure .1.1 : Schéma des réactions électrochimiques dans une pile à combustible[2]

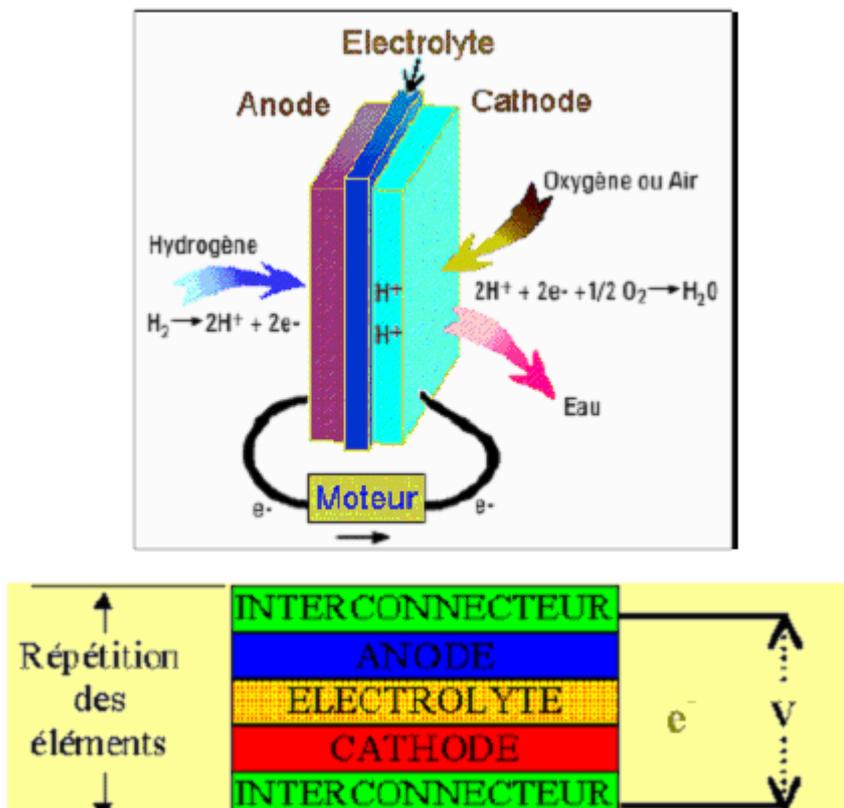


Figure .1.2 : Composition d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible[2]

### Travaux portants sur les piles à combustibles

La pile à combustible connaît depuis quelques années, un important regain d'intérêt en particulier aux Etats-Unis, en Europe et au Japon . Plusieurs travaux qui traitent la pile à combustible, en particulier la pile à membrane échangeuse de proton (PEMFC), parmi lesquels, on peut citer le travail de Michael et Spakovsky [11] qui traite un modèle unidimensionnel de la membrane d'une pile (PEMFC), en montrant l'effet de la densité du courant, le gradient de pression, les flux de l'eau et de la chaleur sur les profils de concentration d'eau, de température et de variation du potentiel le long de la membrane.

Djilali et Dongming [3] ont présenté l'analyse du phénomène de transport dans la membrane et l'influence du transfert de chaleur sur le transport de l'eau.

Hong sun [13] l'étude expérimentale du transport des deux phases de l'eau (liquide et vapeur) dans une pile (PEMFC), et l'influence du gradient de pression sur les performances de la pile.

Yun wang [14] a simulé les phénomènes ayant lieu à l'intérieur de la membrane sous l'opération de bas\_humidité

Wei-Mon et Falin chen [15] ont fait l'analyse de la gestion de l'eau et de la chaleur dans la membrane où le gradient de température le long de la membrane dépend considérablement de l'effet de diffusion, en exprimant l'effet de la température à l'anode et à la cathode sur la concentration d'eau.

Mahmah et Benmoussa [12] ont étudié le transfert de chaleur, de masse et de charge dans une pile à membrane échangeuse du proton alimentée par de l'hydrogène.

Karini [18] a présenté l'effet de l'électroosmotique sur l'écoulement d'eau de l'anode à la cathode dans la membrane à polymère électrolyte.

Bia zhou et wenbo [15] ont étudié l'importance d'humidité dans le côté anode et cathode sur les performances de la pile à membrane échangeuse du proton.

## CHAPITRE 1

### GENERALITES SUR LES PILES À COMBUSTIBLE

#### 1.1. Introduction

Dans ce chapitre, on présente une revue bibliographique sur les caractéristiques et le fonctionnement des piles à combustibles et on expose par la suite les différents types des piles et leurs applications dans la vie quotidienne.

#### 1.2 Principe de fonctionnement d'une pile à combustible

Dans la pratique, la pile est constituée d'un grand nombre de cellules qui sont raccordés électriquement en parallèle ou en série. Les gaz (carburant et comburant) doivent être alors distribués à chacun de ces modules selon le schéma de principe montré à la figure 1.3.

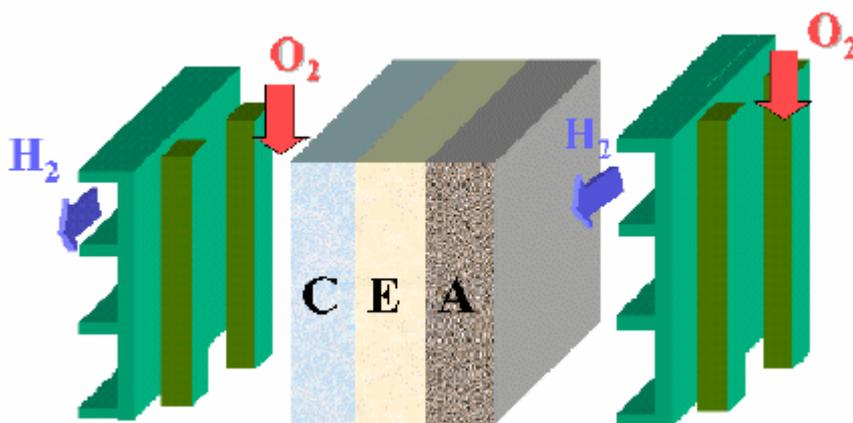


Figure 1.3: Schéma de principe d'un assemblage de cellules élémentaires Cathode/Électrolyte/Anode et inter connecteurs [3]

Les électrodes sont exposées à un flux de gaz qui fournit aux électrodes l'apport en carburant et en oxydant, soit l'hydrogène et l'oxygène. Les électrodes

doivent être perméables à ces gaz et possèdent pour ce faire une structure poreuse. La structure et la composition des électrodes peuvent être complexes et requièrent donc d'être optimisées pour des applications pratiques. [3]

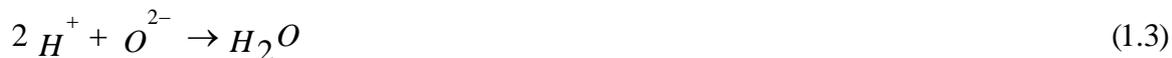
L'électrolyte, pour sa part, doit posséder une perméabilité aussi faible que possible aux gaz. Pour les piles à combustible avec un électrolyte conducteur de protons (PEMFC), l'hydrogène est oxydé à l'anode et les protons sont transportés à travers l'électrolyte vers la cathode selon la réaction:



A la cathode, l'oxygène est réduit selon la réaction :



Les électrons circulent par un circuit externe durant ces réactions. Une fois arrivés à la cathode, les protons se recombinaient avec les ions d'oxygène pour former de l'eau selon la réaction:



Par conséquent, le produit de cette réaction est l'eau qui est produite à la cathode. L'eau peut être produite à l'anode si un électrolyte conducteur d'anions est utilisé à sa place, ce qui est le cas dans les piles à haute température.

En théorie, toute substance pouvant être oxydée continuellement (comme un fluide) peut être utilisée comme un carburant à l'anode d'une pile à combustible. De la même façon, l'oxydant peut être n'importe quel fluide capable d'être réduit avec un rendement suffisant.

L'hydrogène est considéré comme un carburant de choix pour beaucoup d'applications, grâce à sa grande réactivité lorsqu'il est utilisé avec un catalyseur adéquat. Il a également l'avantage de pouvoir être produit à partir d'hydrocarbures et il a une grande densité d'énergie lorsqu'il est stocké sous forme liquide. De la même façon, l'oxydant le plus commun est l'oxygène gazeux, généralement l'oxygène de l'air qui a l'avantage d'être facilement disponible et peu onéreux. [3]

### 1.3 Les différents types de piles à combustible

Les piles à combustible sont généralement classées par type d'électrolyte utilisé. Une exception dans cette classification est la pile de type DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*) qui est en fait une PEMFC, mais utilisant comme carburant du méthanol qui est directement envoyé à l'anode. Une autre caractéristique utilisée pour classer les piles à combustible est leur température de fonctionnement, on distingue ainsi les piles à basse température et les piles à haute température.

Les piles à basse température sont les piles alcalines ou AFC (*Alkaline Fuel Cell*), les piles à membrane échangeuse de protons ou PEMFC, les piles à méthanol direct ou DMFC et les piles à acide phosphorique ou PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*). Les piles à haute température fonctionnent entre 600 et 1000 °C. Deux types ont été développés, soit les piles à carbonates fondus ou MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*) et les piles à oxyde solide ou SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*). Le tableau 1.1 récapitule les différents types de piles avec leurs caractéristiques respectives.

Tableau 1.1: Comparaison des différents types de piles à combustible. [4]

	<b>AFC</b>	<b>PEMFC</b>	<b>DMFC</b>	<b>PAFC</b>	<b>MCFC</b>	<b>SOFC</b>
Electrolyte	solution KOH	Membrane à échange de protons	Membrane à Echange de protons	Acide phosphorique	Mélange de $\text{Li}_2\text{CO}_3$ Et de $\text{KCO}_3$ fondus dans une matrice $\text{LiAlO}_2$	Oxyde de zircon stabilisé $\text{ZrO}_2$ et yttrium $\text{Y}_2\text{O}_3$
Type de charge transférée	$\text{OH}^+$	$\text{H}^+$	$\text{H}^+$	$\text{H}^+$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{O}^{2-}$
température de fonctionnement (en °C)	< 100	60-120	60-120	160-220	600-800	600-1000
combustible	$\text{H}_2$	$\text{H}_2$	Méthanol	$\text{H}_2$	$\text{H}_2$ produit à partir d'hydrocarbures	$\text{H}_2$ et CO Produit à partir d'hydrocarbures
oxydant	$\text{O}^2$	Air	Air	Air	Air	Air

### 1.3.1 Pile alcaline (AFC)

Les piles AFC ont l'avantage d'avoir le meilleur rendement de toutes les piles à combustible, mais elles fonctionnent correctement seulement en utilisant des gaz très purs ce qui est considéré comme un inconvénient majeur pour de nombreuses applications.

Utilisée depuis le début des années 1940, cette pile se retrouve également à bord des vaisseaux spatiaux habités de la NASA depuis les trente dernières années. Fonctionnant à des températures variant de 120 à 150°C, les réactions mises en jeu sont les suivantes:



À l'anode, avec un catalyseur au nickel ou au platine-palladium.

Et à la cathode, on a la réaction:



Dans ce cas, l'électrolyte utilisé est une solution de KOH (généralement en concentration de 30 à 40%), qui est un électrolyte conducteur d'hydroxyde (OH<sup>-</sup>). Comparé aux piles à électrolyte acide, cet électrolyte a l'avantage, d'accélérer la réduction de l'oxygène, ce qui en fait un système intéressant pour certaines applications spécifiques.

L'électrolyte peut réagir avec le dioxyde de carbone pour former un composé de carbonate, ce qui réduit énormément le rendement de la pile à combustible. En effet, le CO<sub>2</sub> contenu dans l'air réagit avec l'électrolyte dans la réaction suivante:



Les catalyseurs sont habituellement une combinaison de nickel et d'un métal inactif, comme l'aluminium, permettant ainsi de réduire le coût global du système. Le magnésium métallique ou des composés de graphite sont utilisés pour les plaques bipolaires qui sont les connecteurs permettant de construire un assemblage (ou stack) en reliant plusieurs piles en série.

### 1.3.2 Piles à membrane électrolyte polymérique (PEMFC)

Ce type de pile a été mis au point pour les missions spatiales Gemini de la NASA dans les années 1960, mais fût ensuite vite remplacé par des AFCs, faute de rendement suffisant. Cette technologie a connu des progrès énormes dans les années 1980, notamment avec l'arrivée de nouvelles membranes de types Nafion (fabriquées par la société Dupont de Nemours), permettant d'envisager le recours à la technologie des piles à combustible pour la généralisation des applications. La PEMFC fonctionne à une température d'environ 80°C, de façon à maintenir l'eau à l'état liquide dans la membrane. Les réactions suivantes se produisent:

A l'anode. On a :



Et à la cathode. On a



L'électrolyte est une membrane polymérique mince qui permet le passage des protons (H<sup>+</sup>). Un catalyseur à base de platine est utilisé aux électrodes. Le monoxyde de carbone peut être absorbé sur ce catalyseur s'il n'est pas éliminé pendant le procédé de purification, d'où une diminution de l'efficacité de la pile à combustible. De nombreux centres de recherche sont à la recherche de catalyseurs plus robustes et moins chers, et d'électrolytes polymériques échangeur d'ions plus efficaces et également moins coûteux.

Les plaques bipolaires peuvent être fabriquées à partir de feuilles de graphite, de composites ou de métaux à base de carbone. Nous verrons les caractéristiques de cette pile plus en détail au chapitre 2.

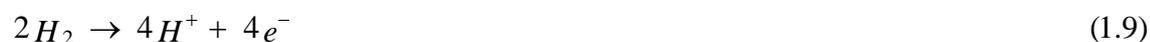
### 1.3.3 La pile à acide phosphorique (PAFC)

La pile à combustible à acide phosphorique est le système le plus avancé dans le développement et la commercialisation. Elle est principalement utilisée pour des applications stationnaires, en tant que générateur électrique. Des centrales électriques de type PAFC, avec une puissance fournie comprise entre 5 et 20 MW, ont été installées dans différents endroits dans le monde pour fournir de l'électricité, du chauffage et de l'eau chaude à certains villages, usines ou hôpitaux.

Les avantages des PAFCs sont sa facilité de fabrication, sa stabilité thermique et chimique et la faible volatilité de l'électrolyte aux températures de fonctionnement (entre 150 et 220°C). Ces facteurs ont facilité le développement commercial de ce type de système.

Les réactions qui se produisent dans une PAFC sont les mêmes que dans le cas de la PEMFC, avec des températures de fonctionnement variant de 150 à 220°C, on a donc

à l'anode:



Et à la cathode



Les composants de ces deux dernières piles à combustible (PAFC et PEMFC) sont très semblables, sauf pour ce qui est de l'électrolyte. Dans le cas de la PAFC, l'électrolyte est de l'acide phosphorique (aussi un électrolyte conducteur de protons), un liquide, alors qu'il s'agit d'un polymère solide dans le cas de la PEMFC.

Au début du développement des PAFCs, on a utilisé l'acide phosphorique en solution afin de limiter la corrosion de certains constituants de la pile. Mais avec les progrès faits dans les matériaux utilisés pour la construction des piles, la concentration en acide est maintenue de 100%. L'acide est généralement stabilisé

dans une matrice à base de SiC. La forte concentration en acide augmente la conductivité de l'électrolyte et réduit la corrosion du support des électrodes en carbone.

Comme dans le cas des PEMFCs, cette pile utilise des électrodes de carbone, avec un catalyseur à base de platine, qui permettent la diffusion des gaz. Les plaques bipolaires sont deux plaques poreuses séparées par une mince feuille de graphite pour former un substrat côtelé dans lequel l'électrolyte peut être stocké. On procède actuellement à l'essai d'autres catalyseurs pour ce type de piles à combustible: fer-cobalt, titane, chrome, zirconium.

#### 1.3.4 La pile à méthanol direct (DMFC)

Il ne faut pas confondre cette pile avec les piles qui utilisent du méthanol (ou éthanol) comme source d'hydrogène par le reformage externe (la pile à méthanol indirect). La DMFC est une PEMFC utilisant du méthanol comme carburant, le méthanol est alors directement en contact avec l'anode, à laquelle les réactions suivantes se produisent (à des températures de fonctionnement ne dépassant jamais 80°C):

À l'anode on a:



et à la cathode, on a



Il est important de noter que dans une DMFC, ce sont les protons qui se déplacent de l'anode à la cathode et non les molécules de méthanol. Tout comme c'est le cas chez la PEMFC, cette pile à combustible utilise un électrolyte polymérique échangeur d'ions, cependant ces membranes ne sont pas avantageuses pour bloquer le passage du méthanol. Le mouvement des protons dans la membrane est associé à la teneur en eau de la membrane.

Le méthanol et l'eau ayant des propriétés comparables (moment dipolaire), les molécules de méthanol sont aussi bien transportées vers la cathode que les molécules d'eau par un processus de drag osmotique. A la cathode, le méthanol cause un mélange de potentiels dû à l'interférence entre les réactions d'oxydation du méthanol et de réduction de l'oxygène. Cela a pour effet une baisse des performances de la pile.

La traversée du méthanol à travers la membrane dépend de plusieurs facteurs, les plus importants étant la perméabilité (qui est donc proportionnel à l'épaisseur) de la membrane, la concentration en méthanol, la température de fonctionnement, et les performances de l'anode elle-même. La membrane est un facteur très important dans le problème de passage du méthanol ; une membrane fine permet d'avoir une résistance de la pile moins importante, mais elle tend à avoir une plus grande perméabilité au méthanol. Une membrane épaisse est donc avantageuse dans le cas des piles au méthanol.

Comme pour les PEMFCs, les plaques bipolaires sont faites de graphite, de métal ou de matériaux composites. Le catalyseur à l'anode est composé d'un mélange de ruthénium et de platine qui empêche l'empoisonnement par le monoxyde de carbone, qui est l'intermédiaire dans la réaction (1.11).

### 1.3.5 La pile à oxyde solide (SOFC)

Le principe de fonctionnement des SOFCs est basé sur le mécanisme suivant: l'oxygène est dissocié à la cathode en  $O^{2-}$ , puis l'anion migre à travers l'électrolyte conducteur ionique à haute température et va se combiner à l'anode avec l'hydrogène, ou le monoxyde de carbone, pour former de l'eau et libérer des électrons. Les réactions mises en jeu sont les suivantes:

À l'anode, avec un catalyseur au cermet de zirconium et nickel on a la réaction:



Où



Et à la cathode, dans les deux cas, à l'aide d'un catalyseur au manganite de luthane dopé au strontium, on a la réaction:



La caractéristique principale des SOFCs réside donc dans leur haute température de fonctionnement (600 à 1 000 °C) nécessaire à l'obtention d'une conductivité ionique suffisante de l'électrolyte céramique. Cette température présente un double avantage. Elle permet d'abord l'utilisation directe d'hydrocarbures, qui pourront être facilement reformés en se passant de catalyseur à base de métaux nobles. Elle produit d'autre part une chaleur élevée facilement exploitable en cogénération, le rendement pouvant atteindre ainsi 80%. Mais elle présente également un inconvénient, la mise en température est longue et complique toute utilisation à cycles courts et répétitifs (comme dans le cas des transports).

Pour ces raisons, la technologie SOFC se prête particulièrement bien à la production d'électricité décentralisée et à la cogénération (domaines couvrant des puissances allant de 1 kW à quelques dizaines de MW).

Grâce à son fort rendement et sa capacité potentielle à fonctionner directement avec des hydrocarbures liquides, elle trouvera également un débouché dans la propulsion navale, voire terrestre (trains, camion...).

La mise au point de ce type de pile implique, de par cette haute température de fonctionnement, la résolution de problèmes thermomécaniques de tenue de matériaux assez complexes, ainsi que d'assemblage et d'étanchéité.

Une des particularités de la SOFC est son électrolyte solide, habituellement du Zirconium (Zr<sub>2</sub>) dopé d'une mole de 8 à 10% d'ytterbium (Y<sup>3+</sup>), lequel joue le rôle de conducteur pour l'anion oxygène (O<sup>2-</sup>). Les SOFCs peuvent être de conceptions planes, monolithiques et tubulaires, et utiliser de l'acier inoxydable, de l'acier

austénitique, des matériaux céramiques selon les températures de fonctionnement et l'électrolyte désiré.

### 1.3.6 La pile à carbonates fondus (MCFC)

Le développement des piles à combustible à carbonates fondus a débuté dans le milieu du vingtième siècle.

Les avantages et les inconvénients de ce type de pile sont sensiblement les mêmes que dans le cas des SOFCs. La température élevée améliore énormément la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène et rend ainsi inutile l'utilisation de métaux nobles comme catalyseurs.

Les systèmes à base de piles MCFC peuvent atteindre des rendements supérieurs à 50%, voir supérieurs à 70% lorsqu'ils sont combinés à d'autres générateurs. De plus, les MCFCs peuvent utiliser une large gamme de carburant (grâce au reformage interne), et ne sont pas sensibles à la contamination par CO ou CO<sub>2</sub> comme c'est le cas pour les piles à basses températures.

Les réactions ayant lieu dans ce type de piles sont les suivantes:

À l'anode, avec un catalyseur fait d'un alliage nickel-chrome / nickel-aluminium, on a la réaction:



et à la cathode, avec un catalyseur d'oxyde de nickel, on a:



Ici, du dioxyde de carbone et de l'oxygène sont consommés la cathode et l'ion de carbonate ( $CO_3^{2-}$ ) émigre de la cathode à l'anode. L'électrolyte est fait d'un mélange de carbonates de métaux alcalins (carbonates de lithium, de potassium et de sodium) retenus par une matrice céramique d'oxyde d'aluminium et de lithium ( $LiAlO_2$ ). Les plaques bipolaires sont faites d'acier inoxydable recouvert de nickel du côté de l'anode. Le choix des matériaux est extrêmement important, en raison de la

nature hautement corrosive de l'électrolyte et de la température de fonctionnement très élevée.

#### 1.4 Processus thermodynamiques et électrochimiques

La première étape dans la compréhension du fonctionnement d'une pile à combustible, est de définir ses performances idéales. Une fois les performances idéales déterminées, on pourra déduire et calculer les pertes pour décrire le fonctionnement réel. La section suivante est une description des phénomènes thermodynamiques qui caractérisent les performances idéales. On s'intéressera ensuite aux performances actuelles des piles à combustible.

##### 1.4.1 Performances idéales

Les performances idéales d'une pile à combustible dépendent des réactions électrochimiques qui ont lieu entre les différents combustibles possibles et l'oxygène. Pour pouvoir atteindre des rendements suffisants, les piles à combustible à faible température (PEMFC, AFC, PAFC) requièrent l'utilisation de métaux nobles pour l'électrocatalyse à l'anode et à la cathode. L'hydrogène  $H_2$  est le seul combustible acceptable pour ce type de piles. Pour les piles à haute température de fonctionnement (MCFC et SOFC), le choix du combustible, ainsi que des catalyseurs, est plus grand.

Le monoxyde de carbone CO est un poison pour les métaux nobles tel que le platine dans les piles à basse température, mais il sert en revanche à l'oxydation de l'hydrogène dans les piles à combustible à haute température où les catalyseurs sont à base de métaux non nobles tels que le nickel Ni.

On peut remarquer que  $H_2$ , CO et  $CH_4$  sont susceptibles de subir une oxydation à l'anode. Mais actuellement une part très faible de l'oxydation du CO et du  $CH_4$  est utilisée.

Les performances idéales d'une pile à combustible, qui sont définies par le potentiel de Nernst, représentent la tension de la pile (tableau 1.2). L'équation de Nernst fournit une relation entre le potentiel standard idéal ( $E^0$ ) et le potentiel idéal à l'équilibre pour d'autres conditions de température et de pression. Donc une fois le

potentiel aux conditions standard connu, on peut déterminer la tension pour n'importe quelles conditions de température et de pression en utilisant cette équation.

En accord avec l'équation de Nernst pour la réaction de l'hydrogène, le potentiel idéal d'une pile à une température donnée peut être augmenté en augmentant la pression des réactifs. Et on observe en effet des améliorations dans les performances des piles à haute pression.

La réaction entre l'hydrogène et l'oxygène produit de l'eau, mais lorsque le combustible utilisé contient du carbone, du dioxyde de carbone est aussi produit. Pour les MFCs, le dioxyde de carbone est nécessaire à la réaction à la cathode pour maintenir une concentration en  $\text{CO}_2$  constante dans l'électrolyte.

Le  $\text{CO}_2$  étant produit à l'anode et consommé à la cathode dans les MFCs, et les concentrations à l'anode et à la cathode n'étant pas nécessairement égales, l'équation de Nernst doit inclure les pressions partielles du  $\text{CO}_2$  à chaque électrode.

Tableau 1.2 : potentiel de Nernst associé à chaque réaction [4]

Réaction	Equation de Nernst
$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \left[ \ln \left( \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) + \ln \left( \sqrt{P_{\text{O}_2}} \right) \right]$
$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{CO}_{2(c)} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2(a)}$	$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \left[ \ln \left( \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2}^a}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) + \ln \left( \sqrt{P_{\text{O}_2} P_{\text{CO}_2}^c} \right) \right]$
$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$	$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \left[ \ln \left( \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} \right) + \ln \left( \sqrt{P_{\text{O}_2}} \right) \right]$
$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	$E = E^0 + \frac{RT}{8F} \left[ \ln \left( \frac{P_{\text{CH}_4} P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2} \right) + \ln \left( P_{\text{O}_2}^2 \right) \right]$

### 1.4.2 Performances réelles

Contrairement à un moteur à combustion interne, les piles à combustible ne sont pas soumises aux limitations du cycle de Carnot, leur rendement énergétique théorique est donc plus élevé. Il correspond au rapport de l'enthalpie libre de la formation de l'eau  $\Delta G$  sur l'énergie thermique  $\Delta H$  délivré par la réaction.

En réalité, ce rendement est de 83% lors de la formation de l'eau liquide ( $\Delta H = -283$  kJ/mol) et de 95% pour l'eau sous forme de vapeur ( $\Delta H = -242$  kJ/mol) et ceci à 25°C. A des températures plus élevées (1000°C), ce rendement descend à 74%. Ceci est le rendement énergétique maximal ne tenant pas compte de l'abaissement de la tension délivrée par la pile en circuit fermé.

La tension utilisable lorsque la pile est parcourue par un courant raisonnable, s'éloigne de l'équilibre à cause des pertes irréversibles. De nombreuses sources contribuent à des pertes irréversibles dans une pile à combustible. Les pertes, appelées souvent polarisation, proviennent principalement de trois sources: la polarisation d'activation ( $\eta_{act}$ ), la polarisation ohmique ( $\eta_{ohm}$ ), et de la polarisation de concentration ( $\eta_{conc}$ ). Ces pertes entraînent, pour une pile de potentiel idéal  $E$ , une chute de la tension  $V$ :  $V = E - \text{pertes}$ .

### 1.4.3 Polarisation d'activation

La polarisation d'activation est présente quand le taux d'une réaction électrochimique à la surface de l'électrode est contrôlé par le ralentissement de la cinétique pour cette électrode. En d'autres termes, la polarisation d'activation est directement reliée au taux de la réaction électrochimique. Dans les deux cas, pour qu'une réaction chimique ou électrochimique puisse démarrer, les réactifs doivent dépasser une barrière d'activation. Dans le cas d'une réaction électrochimique où les pertes d'activation ( $\eta_{act}$ ) sont supérieures à 50-100 mV,  $\eta_{act}$  est décrit par l'équation générale suivante : [ 4 ]

$$\eta_{act} = \frac{R_N T}{\alpha n F} \ln \frac{i}{i_0}$$

Où  $\alpha$  est le coefficient de transfert électronique.

#### 1.4.4 Polarisation ohmique

Les pertes ohmiques sont dues à la résistance que rencontre le flux d'ions en traversant l'électrolyte et à la résistance que rencontrent les électrons dans les électrodes et le circuit électrique. Les pertes ohmiques sont principalement dues à l'électrolyte et peuvent être réduites en diminuant l'épaisseur de l'électrolyte et en améliorant sa conductivité ionique. L'électrolyte et les électrodes obéissant à la loi d'Ohm, on peut exprimer les pertes ohmiques par l'équation suivante: [4]

$$\eta_{ohm} = i R_N$$

Où  $i$  est le courant traversant la pile et  $R_N$  la résistance totale de la pile.

#### 1.4.5 Polarisation de concentration

Lorsque, à une électrode, il y a une perte de potentiel dû à l'incapacité du système à maintenir la concentration initiale des réactants, on a alors la formation d'un gradient de concentration. De nombreux facteurs peuvent contribuer à la polarisation de concentration: la faible diffusion du gaz à travers les électrodes poreuses, la dissolution des réactants ou des produits dans l'électrolyte, la diffusion des réactifs ou des produits du site de la réaction vers l'électrolyte ou l'inverse.

A des densités de courants élevées, la faible vitesse de transport des réactifs ou des produits vers le site de la réaction est la contribution majeure à la polarisation de concentration. [4]

On peut exprimer ces pertes par l'équation suivante:

$$\eta_{conc} = \frac{R_N T}{n F} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_L} \right)$$

Où  $i_L$  est le courant limite.

## 1.5 Les applications

Les marchés potentiels des piles à combustible apparaissent aujourd'hui multiples, ils sont généralement classés en trois grandes familles d'application: portables, stationnaires et transport. [5]

### 1.5.1 Les applications portables

Cette famille inclut essentiellement le téléphone mobile (qui consomme une puissance moyenne de l'ordre de 400 mW, 50 mW en veille et quelques watts en conversation) et l'ordinateur portable (qui consomme en moyenne 10W). Ces deux applications connaissent une très forte croissance, mais sont de plus en plus handicapées par l'autonomie de leur batterie, même la plus performante comme la batterie lithium-ion. Cette dernière atteint aujourd'hui une énergie spécifique de l'ordre de 160 Wh/kg qui laisse généralement quelques jours d'autonomie à un téléphone portable et environ 3 heures à un ordinateur portable. Or les clients demandent aujourd'hui 3 à 5 fois mieux alors que la batterie électrochimique est proche de ses limites. Pour donner une idée de l'enjeu, il suffit de considérer le marché des «portables»: 300 millions d'unités vendues pour les téléphones mobiles fin 1999 dans le monde et 640 millions en 2005; 18 millions d'ordinateurs portables vendus en 1999 et 40 millions en 2005. [5 ]

La solution qui fait l'objet de recherches importantes, essentiellement aux États-Unis, est une pile à combustible chargeant une petite batterie qui assure mieux l'apport d'énergie lors des pics d'émission. L'autonomie ne sera alors limitée que par la taille du réservoir d'hydrogène ou de méthanol. L'utilisateur rechargera son portable comme on recharge un briquet ou un stylo à encre, en quelques secondes, et chaque recharge donnera 3 à 5 fois plus d'autonomie qu'une batterie actuelle, pour le même encombrement.

Des prototypes existent déjà et les premiers produits commerciaux sont prévus d'ici trois à quatre ans. La technologie qui sera utilisée est la PEMFC du fait de sa basse température de fonctionnement et de sa technologie tout solide, alimentée soit directement en hydrogène, soit méthanol dans sa version méthanol direct. En terme de coût, la référence est celle de la meilleure batterie actuelle, soit environ 0,80 \$/Wh.

En ce qui concerne les applications portables, les critères économiques seront probablement d'une importance moindre que pour les autres domaines, car la qualité du nouveau service rendu justifiera, au moins dans un premier temps, un surcoût par rapport à la solution actuelle.

### 1.5.2 Les applications stationnaires

Compte tenu de la déréglementation du secteur électrique et des tendances vers la décentralisation de la production d'énergie électrique, ce secteur commence à intéresser de nombreux industriels, en particulier aux États- Unis.

L'activité est centrée sur deux grands domaines d'applications: la production collective (les puissances mises en jeu sont dans la gamme 200 kW à quelques MW) et la production individuelle ou domestique (les puissances mises en jeu sont dans la gamme 2 à 7 kW).

De nombreux projets et démonstrations existent déjà dans le premier domaine. Ils sont généralement basés autour de la technologie PEMFC, même si d'autres technologies (MCFC et SOFC) font également l'objet de tests, mais ne sont pas encore au stade d'une commercialisation proche.

Dans le domaine de la production individuelle (habitat), plusieurs projets sont également en cours de réalisation. Des tests sont actuellement réalisés avec plusieurs prototypes en situation réelle et la première commercialisation est en 2002, avec un coût annoncé autour de 0,10 \$/kWh électrique. Ces appareils basés sur une technologie de type PEMFC fournissent électricité et chaleur à 60°C (chauffage et eau chaude). Ils sont alimentés par des combustibles classiques: un reformeur transforme le combustible hydrocarbure (généralement du gaz naturel) en hydrogène.

Le marché mondial potentiel des piles à combustible, pour le seul stationnaire, est estimé à près de 60 milliards de dollars à l'horizon 2030. Quant au coût objectif, il se situe autour de 1300 \$/kWh installé pour le système complet. Il correspond au niveau actuel de développement de cette technologie ce qui explique les délais proches (à partir de 2002) généralement annoncés par les divers constructeurs

(essentiellement américains jusqu'à maintenant) déjà engagés sur ce marché. Ce sera probablement le premier marché de masse à être occupé par la technologie pile à combustible.

### 1.5.3 Les applications transport

Le transport est le domaine d'application à l'origine du développement de la pile à combustible à partir du début des années 90. Compte tenu de la contrainte de coût, particulièrement forte dans ce secteur, et de la concurrence de la technologie traditionnelle (moteur thermique), il faut distinguer deux sous-familles assez différentes dans leurs besoins, suivant qu'il s'agit d'équiper un véhicule léger ou un véhicule lourd. Il est demandé au véhicule léger quelque 3 000 h de fonctionnement pour une dizaine d'années de durée de vie alors qu'un véhicule lourd (transport de passagers ou de marchandises) exige une durée de fonctionnement 100 fois plus longue. Il est évident que la technologie et la durée d'amortissement (donc les coûts admissibles) ne seront pas du tous les mêmes.

#### - Véhicules légers

Dans le domaine des véhicules légers, de nombreux prototypes ont vu le jour depuis 1993. Tous les constructeurs, américains, japonais ou européens ont en effet déjà sorti des prototypes et prévoient des pré-séries à partir de 2004-2005.

Malgré l'existence de plusieurs modèles présentés avec de l'hydrogène stocké à bord (sous forme liquide, gazeuse ou absorbée dans un hydrure), le combustible utilisé dans une première phase sera très probablement, pour des raisons de sûreté, de réglementation et de logistique de distribution, un combustible hydrogéné (méthanol ou gaz naturel) alimentant un reformeur embarqué. Au cours de la période 2005 -2010, les constructeurs vendront probablement à perte pour ouvrir le marché et acquérir de l'expérience, comme aujourd'hui Toyota avec le véhicule hybride thermique Prius. La technologie ne devrait devenir financièrement rentable qu'à partir de 2010. Dans cette période 2005-2010, DaimlerChrysler prévoit de construire entre 50 000 et 100 000 véhicules à pile à combustible. à l'horizon 2030, ce sera le marché

mondial qui sera visé, avec une production annuelle supérieure à 50 millions de véhicules, soit 10% du marché global.

La technologie utilisée dans ces applications sera essentiellement de type PEMFC, même si quelques expériences utilisent l'AFC ou la PAFC. Le coût objectif de cette filière est d'environ 130 \$/ kW pour l'ensemble de la chaîne de traction, dont un tiers pour la pile seule.

#### - Véhicules lourds

Plusieurs prototypes de bus ont été construits à partir de 1993. La compagnie canadienne Ballard Power System a fait office de pionnier avec six autobus (pile PEMFC), qui ont aujourd'hui achevé leurs tests en service régulier à Vancouver et à Chicago, et qui annoncent une commercialisation dès cette année. La compagnie allemande DaimlerChrysler, sur la base de la même technologie que Ballard, a annoncé le lancement d'une pré-série de 30 bus pour 2003, en vue d'une mise en service dans plusieurs villes d'Europe. Compte tenu de la durée attendue, la situation économique de cette application est la même que pour les applications stationnaires, donc commercialement viable dès maintenant.

À côté de ces applications routières, certains constructeurs pensent à un tramway propre et sans caténaire, utilisant une pile à combustible.

Il faut enfin noter un intérêt croissant de constructeurs de navires pour la pile SOFC, au niveau du MW ou plus, pour une propulsion plus propre, plus efficace et plus discrète, en particulier pour des applications militaires.

## CHAPITRE 2

### PILES A MEMBRANE ECHANGEUSE DE PROTON

#### 2.1 Introduction

Les piles à membrane échangeuse de proton (PEMFC) sont actuellement le type de pile le plus étudié. Leurs applications sont multiples autant dans le domaine automobile que dans le domaine stationnaire et portable. Elles portent également d'autres noms: SPEFC (Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell), Solid Electrolyte Fuel Cell ou encore Ion Exchange Membrane Fuel Cell (IEMFC). La technologie évolue vite et fortement, d'autant plus qu'elle est poussée par la volonté des constructeurs de piles de proposer le plus rapidement possible des produits économiquement viables et fiables. Dans la première partie de ce chapitre, nous tentons malgré tout de proposer quelques éléments de technologie sur les piles PEM, et de présenter quelques avantages et inconvénients de cette dernière.

La pile à combustible met en jeu la réaction d'oxydoréduction entre l'hydrogène et l'oxygène pour donner de l'eau, de l'électricité et de la chaleur. La thermodynamique nous dit que cette réaction s'accompagnera d'un dégagement de chaleur (réaction exothermique). Outre cette chaleur de réaction, de nombreux autres phénomènes viennent malheureusement altérer le rendement électrique : phénomènes d'activation, phénomènes de diffusion, phénomènes ohmiques. Nous proposons une description générale sur laquelle nous nous appuyerons pour les travaux de modélisation.

#### 2.2 Avantages et inconvénients de la PEM :

Les PEM sont si populaires par rapport aux autres types de piles, c'est qu'elles présentent plusieurs avantages: [6]

- Elles ne sont pas sensibles au CO<sub>2</sub> (comme les piles alcalines);

- Leur faible température de fonctionnement, permettant un démarrage rapide, une plus grande souplesse de fonctionnement et une meilleure gestion thermique (moins de chaleur à évacuer);
- Elles sont multi-usage (effets de synergie) et couvrent un large spectre de puissance.

Cependant, elles présentent encore des problèmes qui doivent être réglés:

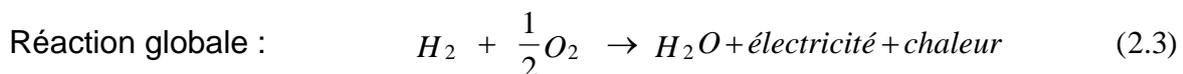
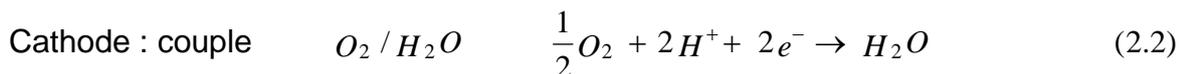
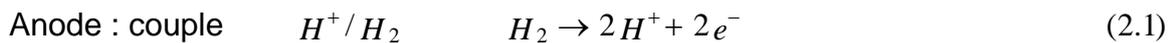
- Elles sont très sensibles au CO;
- Leur faible température de fonctionnement ne permet pas de bien valoriser la chaleur (notamment dans le cas d'applications stationnaires);
- Le catalyseur (Platine) coûte cher, de même que les plaques bipolaires et la membrane.

## 2.3 Elément de technologie de la pile PEM

### 2.3.1 Principe de fonctionnement

Une pile à combustible de type PEM est constituée d'un empilement de cellules électrochimiques en série. Chaque cellule est le siège d'une réaction électrochimique :

Inverse de l'électrolyse de l'eau, la réaction d'oxydoréduction (en présence de platine) fait réagir l'hydrogène et l'oxygène pour produire de l'eau, de l'électricité et de la chaleur selon les équations suivantes [6] :



Cette réaction crée une différence de potentiel entre les électrodes de l'ordre du Volt, différence de potentiel qui est propre au couple redox que forment  $H_2$  et  $O_2$  .

Du fait de ce caractère naturel très basse tension, les constructeurs assemblent plusieurs cellules électrochimiques en série afin d'obtenir une tension suffisamment élevée pour la traiter, d'un point de vue électrique, avec un rendement satisfaisant.

La figure 2.1 présente un schéma d'une pile à combustible constituée de 3 cellules alimentée en  $H_2$  et en  $O_2$ .

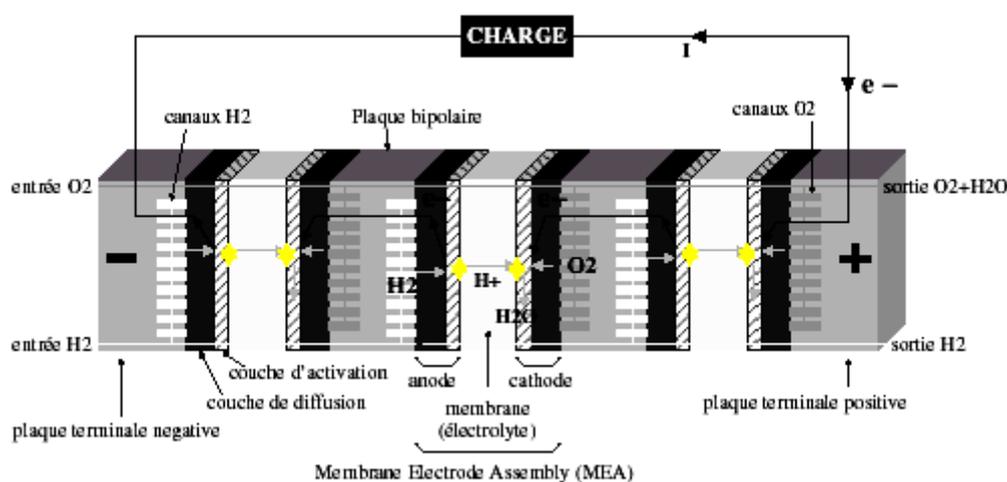


Figure 2.1 pile à combustible de type PEM alimentée en hydrogène et en oxygène [6]

### 2.3.2 Description générale d'une pile à combustible

L'empilement de cellules électrochimiques en série constitue un stack. Chaque cellule est constituée par un assemblage Membrane Electrodes (figure 2.2, en anglais MEA ).

Une cellule électrochimique PEM met en œuvre une membrane conductrice de protons, et théoriquement imperméable aux gaz ( $H_2$  et  $O_2$ ). La membrane est «prise en sandwich» entre deux électrodes, sur lesquelles ont été déposées des petites quantités de catalyseur (platine), afin de créer les zones de catalyse. La distribution des gaz au sein du stack s'effectue en parallèle comme l'illustre la figure 2.1.

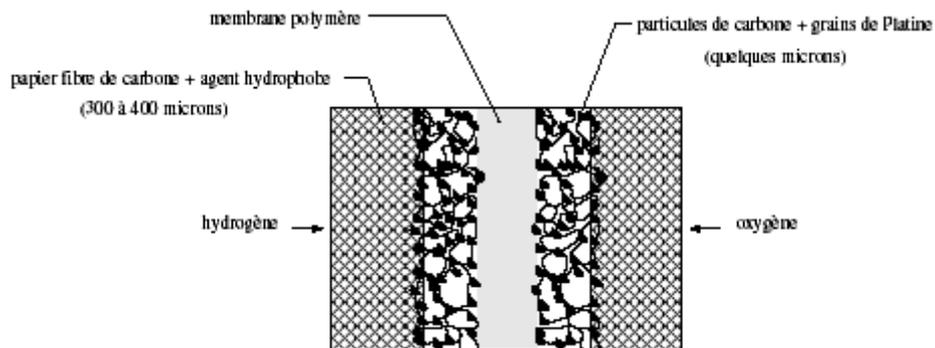


Figure 2.2 constitution d'une MEA [6]

## 2.4 Caractéristiques des PEMFC

Le coeur des piles de type PEMFC est constitué d'une membrane (l'électrolyte), des électrodes, des plaques de diffusion (backing) ainsi que des plaques bipolaires. Figure 2.3

### 2.4.1 Membrane

L'une des caractéristiques essentielle de chaque type de pile est son électrolyte. Pour les AFC, l'électrolyte était liquide, ce qui entraînait soit la noyade des électrodes en cas d'excès de celui-ci, soit leur assèchement en cas de fuite; pour les piles PEMFC, l'électrolyte est une membrane polymère ionique de type acide: en général, il s'agit d'une membrane perfluorée sur laquelle sont greffés des groupements acides sulfonates  $\text{SO}_3^-$  ou  $\text{COOH}$ . Le premier modèle qui reste aujourd'hui de référence est le Nafion .

Dans ce type d'électrolyte, les ions négatifs sont retenus dans la structure de la membrane. Seuls les ions hydrogène  $\text{H}^+$  sont mobiles et libres de transporter la charge positive à travers la membrane, de l'anode vers la cathode et c'est ce mouvement associé à la circulation des électrons qui est à l'origine du courant produit. La conductivité ionique de la membrane dépend de la température, de la concentration en groupe acide et de l'hydratation de la membrane: celle ci doit toujours rester saturée d'eau pour permettre le déplacement des ions  $\text{H}^+$ .

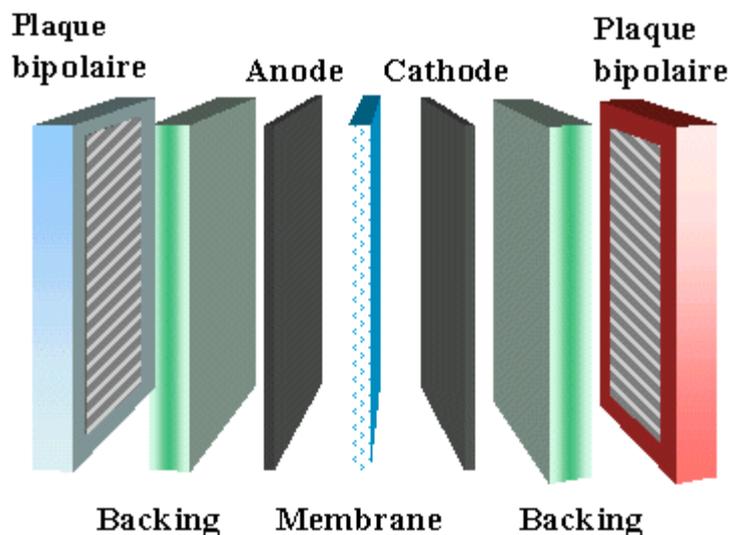


figure.2.3-La PEMFC et ses composants [7]

Autre propriété de la membrane: elle doit séparer efficacement les gaz: en effet tous sont susceptibles de passer à travers, en particulier l'hydrogène qui est le plus petit mais aussi l'azote ou l'oxygène. Il faut cependant éviter un court circuit chimique (par ex.: une réaction entre l'hydrogène et l'air) où une baisse de rendement par dilution de l'hydrogène par l'azote. Enfin, les électrons ne doivent pas pouvoir franchir la membrane.

Ces membranes fonctionnent à une température entre 60 et 90°C et à des pressions entre 1 et 5 bars. Dans ces conditions, elles se montrent très stables et résistantes, ce qui permettrait d'atteindre des durées de vie de 3000 à 4000h pour les transports d'ici 2005. Au delà de ces températures, leurs performances commencent à se dégrader.

Ces membranes ont une épaisseur entre 50 et 200µm. Les surfaces nécessaires dans une pile sont fonction de sa puissance; une pile de 30 kw doit posséder une surface de membrane de l'ordre de 10 m<sup>2</sup> (avec 0,5 A/cm<sup>2</sup> à 0,7 V). Mais elles restent encore très chères, de l'ordre de 2000 à 3000F/m<sup>2</sup> en raison de leur fabrication délicate: pour être viables économiquement, il faudrait descendre au niveau de quelques centaines de francs/m<sup>2</sup>.

Le fonctionnement de ces membranes se révèle encore assez difficile en raison de la température de fonctionnement et de la gestion de l'humidité.

À des températures supérieures à 90°C, les membranes ne retiennent plus l'eau et peuvent donc plus assurer une migration convenable des protons.

Des recherches sont faites pour augmenter ces températures de fonctionnement à des niveaux de 160 à 180°C, ce qui permettrait d'augmenter l'activité des catalyseurs en platine des électrodes et d'éviter l'empoisonnement de l'anode par le monoxyde de carbone. Par ailleurs, une température plus élevée de fonctionnement permettrait aussi d'améliorer le rendement thermique du système en permettant d'exploiter la chaleur des gaz en sortie de pile comme avec un système de cogénération. Pour atteindre des températures plus élevées, on pourrait faire travailler la membrane sous pression, mais cela augmenterait la consommation des auxiliaires et pourrait diminuer la durée de vie de la pile. Aussi s'orientent-on davantage vers des membranes fonctionnant à 160 - 180°C mais à pression ambiante et des recherches intensives portent sur de nouveaux matériaux polymères pouvant remplacer le Nafion.

Une solution actuellement à l'étude, est celle des membranes polyimides sulfonées, pouvant résister à de plus hautes températures. Des résultats semblent montrer que ces membranes ont des performances comparables à celles du Nafion.

La deuxième difficulté concerne la gestion de l'eau d'une part, la membrane doit être constamment humidifiée (trop sèche, elle peut se rompre), ce qui impose que l'air et le carburant soient suffisamment humidifiés pour maintenir la membrane convenablement hydratée; mais d'autre part l'eau est un produit du fonctionnement de la pile, elle doit donc être évacuée. L'influence de l'humidification de la membrane se fait sentir aux densités de courant élevées.[7]

#### 2.4.2 Les électrodes :

Dans la PEMFC, les électrodes sont à base de métaux précieux, surtout du platine, dont la teneur est de 0,1 à 1 mg/cm<sup>2</sup>. Il est sous forme de très fines particules sur du charbon actif à très grande surface spécifique. Les électrodes doivent permettre de dissocier l'hydrogène et le transfert des protons vers l'électrolyte.

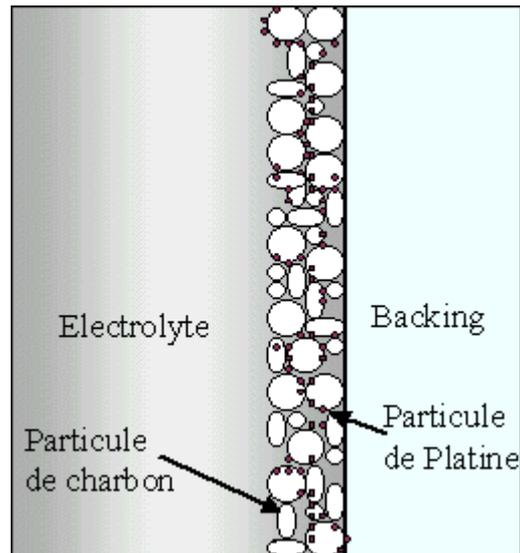


Figure.2.4 Zone de triple contact [7]

A l'anode, l'hydrogène diffuse à travers le matériau jusqu'à ce qu'il rencontre une particule de platine. Sous l'action du catalyseur, la molécule d'hydrogène se scinde en deux atomes d'hydrogène. Ceux-ci forment alors une liaison avec deux atomes de platine, puis chacun se scinde en un électron et un proton  $H^+$  qui pourra alors traverser la membrane de l'anode vers la cathode.



Les réactions précédentes sont celles en présence du catalyseur Platine: la première est une étape longue d'adsorption et de dissociation.

A la cathode, on utilise aussi des catalyseurs à base de platine. Le mécanisme de réaction est là aussi assez complexe (étapes multiples).



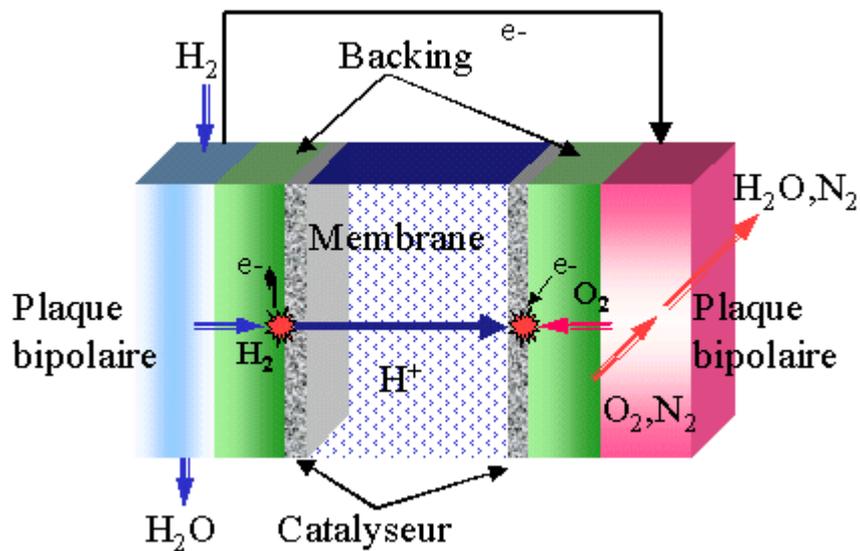
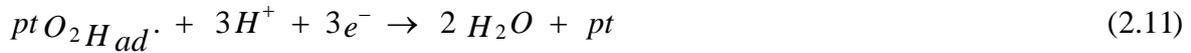


Figure.2.5 Réaction dans la PEMFC [7]

Bien qu'on utilise de l'air pour simplifier le système, l'utilisation d'oxygène ou d'air enrichi en oxygène permet d'améliorer sensiblement les performances de la pile. Il reste à savoir si cette méthode qui est contrebalancée par une complexification du système est globalement bénéfique ou non.

Bien qu'elles ne soient pas consommées lors de la réaction, elles peuvent "s'user" par suite du frittage progressif des particules de catalyseur. Lorsque la pile est alimentée en hydrogène pur, il n'y a pas de problème; en revanche, il suffit de *quelques ppm* de CO dans les gaz pour provoquer un empoisonnement des sites actifs au niveau des électrodes, avec pour conséquence une chute du potentiel. Le *soufre* est lui aussi un poison pour les électrodes.

De même que la membrane, les électrodes sont chères en raison du platine dont le prix avoisine les 90F/g. On cherche donc à diminuer les quantités de Pt utilisées: de gros progrès ont été réalisés faisant passer la teneur de 4 mg/cm<sup>2</sup> à 0,1 mg/cm<sup>2</sup> mais il semblerait qu'on ne puisse pas diminuer encore beaucoup cette teneur. Une solution possible serait de modifier l'architecture des électrodes puisqu'il a été montré que seulement 20 à 30% de ce métal est vraiment actif. L'autre possibilité consiste à faire fonctionner les piles sous une pression plus élevée, mais avec des conséquences sur la consommation du compresseur. Enfin, des recherches sont menées sur des alliages à base de platine pour l'anode (platine/ruthénium, platine/molybdène et platine/étain) qui fonctionneraient à des températures plus élevées mais permettraient d'atteindre des tolérances de l'ordre de 500 ppm de CO. A la cathode, les recherches sont orientées sur des alliages à base de métaux tel le chrome, le nickel ou le molybdène.

#### 2.4.3 Les backings (plaques de diffusion)

Entourant les électrodes, ces Backings, d'une épaisseur de 100 à 300µm ont un double rôle:

- permettre la diffusion des gaz jusqu'aux électrodes,
- permettre le transfert des électrons de l'anode vers la cathode.

Ils doivent donc être à la fois conducteurs et poreux. De plus ils assurent un rôle essentiel dans la gestion de l'eau en permettant à la fois qu'elle soit évacuée ou d'humidifier la membrane.

La nature poreuse de ces supports permet aux gaz de diffuser, ce qui leur permet, en se dispersant, d'entrer en contact avec la surface entière de la membrane.

#### 2.4.4 Les plaques bipolaires

Les plaques bipolaires ont pour fonction la collecte du courant, la distribution et la séparation des gaz à l'anode et à la cathode. Les matériaux des plaques bipolaires doivent donc posséder un niveau de conductivité électrique suffisant, une imperméabilité au gaz supérieure à la membrane échangeuse de protons et une

bonne inertie chimique vis -à-vis des fluides présents dans le cœur de la pile (eau, acide, oxygène...).

Les plaques les plus courantes sont réalisées en graphite et les canaux de distribution des gaz sont obtenus par usinage. Ces plaques, disponibles commercialement, mais à des prix très élevés, essentiellement dus à la phase d'usinage, permettent difficilement d'envisager une utilisation industrielle. C'est pourquoi, de nombreux développements sont entrepris, notamment vers deux nouveaux concepts de plaques bipolaires: les composites organiques et les tôles métalliques.

#### - Les composites organiques

Le principe des plaques bipolaires à base de composites organiques repose sur l'utilisation charges (carbone, graphite...) dispersées dans un matériau thermoplastique ou thermodurcissable. Les charges vont conférer aux plaques bipolaires la conductivité électrique nécessaire à la collecte du courant et le liant polymère leur bonne tenue mécanique nécessaire à l'assemblage des différents éléments. L'intérêt majeur réside d'une part dans le faible coût des matières de base et d'autre part dans le fait que les canaux de distribution peuvent être obtenus directement par le moulage du polymère chargé sur une empreinte sans phasultérieure d'usinage

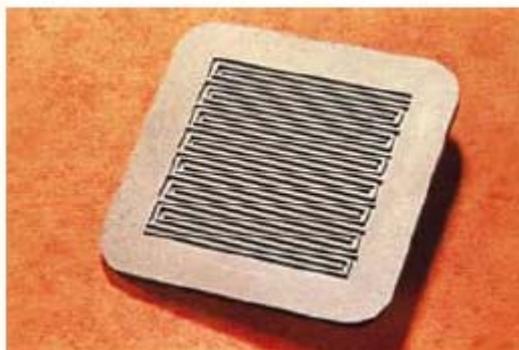


Figure.2.6 Plaque bipolaire en composite organique obtenue par thermo compression.

La surface active de distribution des gaz est de 50 cm<sup>2</sup> [7].

De nombreux paramètres tels que la nature et la géométrie des charges, le type de liant polymérique, la fraction volumique de charge et les conditions de formulation et de mise en œuvre permettent de moduler les propriétés du matériau et de répondre aux principales spécifications. Des tests électrochimiques de plaques bipolaires en composite organiques en configuration piles à combustible ont permis de mettre en évidence un comportement comparable à celui de collecteurs en graphite sur plusieurs centaines d'heures.

Ce concept de plaques bipolaires a fait l'objet de nombreux dépôts de brevets. Les développements actuels visent à optimiser les compositions ainsi que les conditions de mise en œuvre afin de pouvoir envisager leur utilisation dans la réalisation de piles à combustible de types PEMFC.

#### - Les tôles métalliques

Les métaux et alliages, et particulièrement les aciers inoxydables, présentent un ensemble de propriétés (tenue mécanique, étanchéité, conductivité électrique, aptitude à la mise en forme par des procédés de production de masse) qui en font des candidats de choix pour la conception et la réalisation de plaques bipolaires compactes, légères et bon marché.

Leur densité supérieure à celle du graphite impose de les utiliser sous forme de feuilles minces, facilement mises en forme par emboutissage.

Dans ces conditions, l'évacuation de la chaleur et le contrôle de la température du module en fonctionnement peuvent être assurés avec précision par circulation d'un fluide de refroidissement interne.

Plusieurs plaques prototypes en acier inoxydable, constituées par soudure laser ou brasure de plaques embouties sur un cadre prédécoupé ont été réalisées. Elles présentent une réduction substantielle de l'épaisseur, une diminution de la masse par unité de surface et une baisse du coût d'un facteur trois. Les études ont permis d'observer les contraintes spécifiques à cette approche. La limite d'allongement à rupture de l'alliage conditionne fortement la géométrie des canaux de distribution de gaz, ce qui nécessitera probablement une optimisation des paramètres hydrauliques et électriques de fonctionnement de la pile.

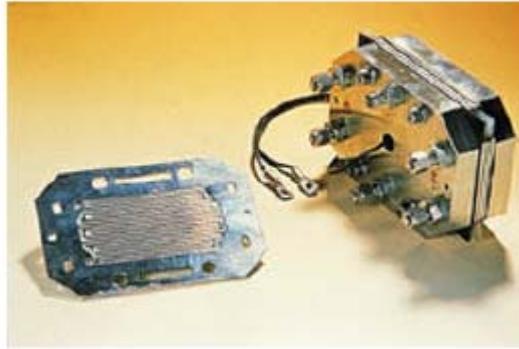


Figure.2.7 Plaque bipolaire en tôle métallique. Sa surface active atteint 66 cm<sup>2</sup> [7].

La tenue des plaques métalliques à la corrosion est également étudiée. En effet, une corrosion excessive des plaques et la formation de cations métalliques peuvent altérer de différentes façons le fonctionnement et les performances d'une pile par réduction de la conductivité ionique de la membrane, voire perte d'étanchéité ou obstruction des canaux. L'objectif de ces études est d'identifier des alliages permettant un fonctionnement sans dégradation excessive des performances, pour des durées cumulées de fonctionnement de 3 000 à 5 000 heures pour l'application automobile, voire 30 000 à 50 000 heures pour la production stationnaire d'électricité.

#### - La géométrie des canaux

Non seulement les matériaux utilisés, mais également la structure et la géométrie des plaques bipolaires sont très importantes pour définir les performances d'une pile à combustible. Les piles PEM fonctionnent à des niveaux de pression et de température réduits, favorisant ainsi l'apparition d'écoulements diphasiques eau-gaz à l'intérieur des structures de distribution des réactifs aux électrodes. Comme on l'a vu plus haut, ces distributeurs peuvent être constitués de canaux usinés dans les plaques bipolaires. Leur rôle est d'assurer une répartition homogène des gaz sur les électrodes, afin de garantir une utilisation optimale de leur surface active.

Ces considérations motivent les travaux sur la thermo hydraulique des PEMFCs (notamment mené au CEA). Les expériences menées jusqu'à présent ont permis d'identifier les régimes d'écoulement qui se rencontrent à l'intérieur des canaux de distribution millimétriques et de mettre en évidence les effets sur la

réponse électrique. Ainsi, les principaux modes d'écoulement diphasiques habituellement rencontrés dans une conduite horizontale se retrouvent ici, mais avec quelques spécificités liées à la taille réduite des canaux, favorisant les effets capillaires. Ces observations permettent une optimisation de la géométrie des canaux.

Dépendant de la nature (gaz ou liquide) et de la concentration (spécialement la pression partielle de l'oxygène dans l'air) des réactifs, différentes géométries de canaux de circulation peuvent être avantageuses.

La première structure, points disposés en carré (figure 2.8a), n'est pas optimale pour une distribution égale des gaz qui peuvent circuler à travers la pile par n'importe quel chemin possible. Le résultat est que certains chemins peuvent être bloqués (formation d'un bouchon de liquide) et ainsi la distribution de courant dans l'électrode n'est pas homogène. L'avantage de cette géométrie est que la baisse de pression est minimale durant le trajet.

La structure en serpentins (figure 2.8b), en revanche, est largement utilisée, car elle assure un chemin préférentiel à travers le système. Aucun canal n'est fermé ce qui rend plus difficile la formation d'un bouchon dans le fluide. Cependant, cette structure est responsable de chûtes de pression et est plus difficile à fabriquer.

La structure à canaux stratifiés (*interdigitated*), qui force les gaz à travers une couche de diffusion, peut être avantageuse pour les gaz purs (figure 2.8c). Mais elle n'est généralement pas la structure préférée à cause de blocages dus à la formation de gouttelettes d'eau, et également à un différentiel de pression engendré importante.

La structure en cascade (figure 2.8d) utilise également des canaux fermés ce qui provoque des bouchons par formation de gouttelettes d'eau. Cette structure souffre aussi de fortes différences de pressions.

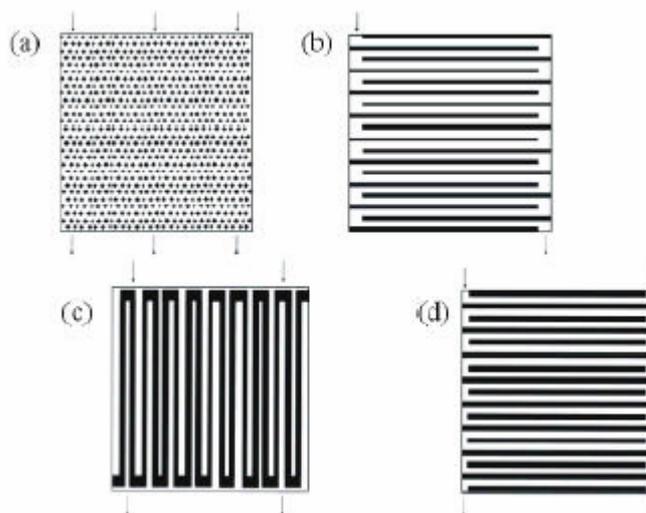


Figure.2.8 Différentes structures de canaux possible: a) Points en carré, b) serpentina, c)stratifiée, d) cascade [7].

### 2.5 Description générale des phénomènes physicochimiques au sein d'une pile PEM.

Le principe de fonctionnement et les principaux éléments technologiques d'une pile à combustible ont été décrits dans la partie précédente. Malheureusement la réaction chimique idéale précédemment présentée va s'accompagner de pertes supplémentaires que nous nous proposons de décrire dans les paragraphes suivants.

La figure 2.9 présente un schéma d'une cellule électrochimique qui permet de localiser les différents phénomènes physico-chimiques au sein d'une pile à combustible.

- 1 Phénomènes fluidiques : flux gazeux
- 2 Diffusions des gaz
- 3 Phénomènes électrochimiques + diffusion
- 4 Phénomènes ohmiques : transport des protons
- 5 Transport d'eau
- 6 Phénomènes thermiques : flux thermiques

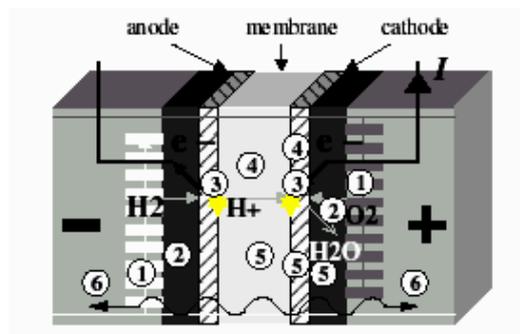


Figure 2.9 Description générale des phénomènes électrochimiques au sein d'une pile PEM [8]

nous décrivons dans les paragraphes suivants les phénomènes dans le sens de progression des gaz.

### 2.5.1 Phénomènes fluidiques

Les gaz circulent dans les canaux, qui sont généralement gravés dans les plaques bipolaires, pour atteindre le cœur de la cellule électrochimique. La conception des canaux est particulièrement importante pour assurer une répartition homogène des gaz sur toute la surface de l'électrode en minimisant les pertes de charge.

Les gaz sont en générale humidifiés avant d'être injectés dans les canaux. Mais peuvent être également humidifiés de façon interne grâce à la présence de l'eau. Ainsi, la pression partielle du gaz est généralement inférieure à la pression totale des gaz qui est régulée.

### 2.5.2 Diffusion des gaz

Les gaz sortant des canaux diffusent à travers une première partie de l'électrode, appelée «couche» ou «zone de diffusion». Le matériau de l'électrode est un milieu poreux comme le présente la figure 2.10. Les pores de ce matériau sont partiellement remplis d'eau et opposent de fait une résistance à la diffusion des gaz.

En effet, même si cette couche de l'électrode est hydrophobe, la présence d'eau à l'état liquide est très probable en pratique, particulièrement coté cathode où l'eau est produite. Notons que la présence de cette eau peut être vue comme un noyage de la couche de diffusion de l'électrode ; elle réduit l'espace disponible pour une diffusion rapide des gaz, et augmente ainsi la résistance au transport des gaz. Ces phénomènes de diffusion ont pour conséquence de diminuer et limiter la concentration des gaz au niveau des sites réactifs de l'électrode.

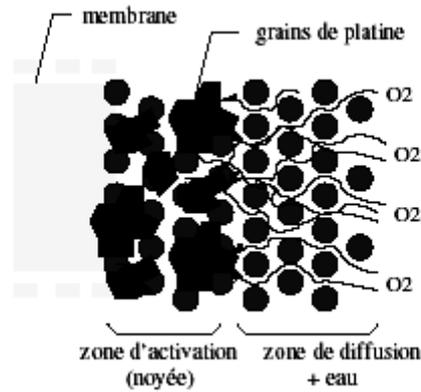


Figure 2.10 schéma de la diffusion de l'oxygène à la cathode [8]

### 2.5.3 Phénomènes électrochimiques

Les gaz ayant diffusé à travers la couche de diffusion atteignent alors la «couche» ou «zone active», ou encore «zone de catalyse», où s'applique le mécanisme réactionnel des deux demi réactions d'oxydoréduction. C'est ici que ce produit la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique.

Des pertes dues à la cinétique chimique des réactions se manifestent malheureusement. La condition nécessaire à ce mécanisme réactionnel est la mise en présence au même point du gaz réactif, du proton, des électrons et du catalyseur (cas de la cathode). Ce lieu est appelé le lieu du triple contact. Cette condition est satisfaite si le catalyseur est recouvert d'électrolyte et si le gaz peut diffuser à travers ce dernier pour atteindre lui-même le catalyseur. La figure 2.11 représente une description simplifiée du mécanisme. Notons que cette partie de l'électrode, « la couche active », présente peu de caractère hydrophobe, et est généralement considérée comme noyée, ce qui offre une résistance à la progression du gaz comme dans la couche de diffusion.

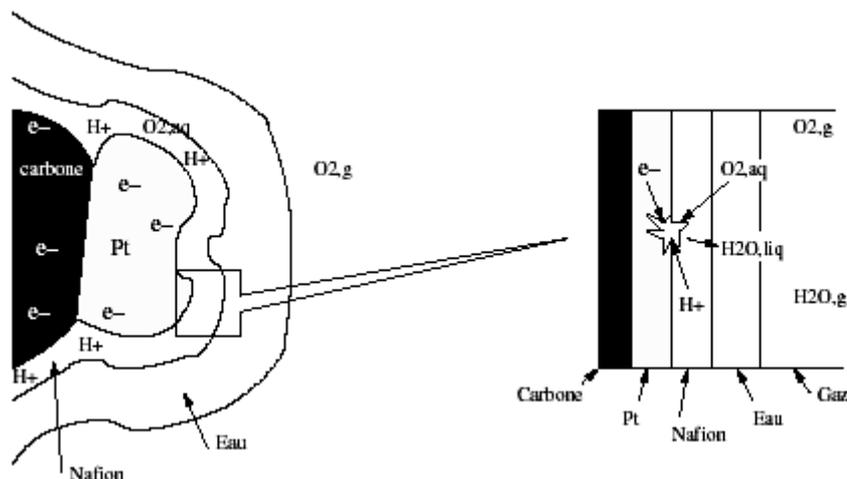


Figure 2.11 Mécanisme réactionnel autour du triple contact coté cathode [8]

#### 2.5.4 Phénomène ohmique : circulation de protons

Ces phénomènes sont liés à la circulation des protons de l'anode vers la cathode qui s'effectue par migration de l'eau contenue dans l'électrolyte sous l'action du champ électrique anode cathode. Les pertes sont liées à la conductivité protonique de l'électrolyte. Dans notre cas nous ne considérons que les électrolytes constitués d'une membrane en Nafion.

La conductivité du Nafion dépend essentiellement de deux paramètres : la température et son taux d'hydratation.

Le Nafion à une base de Téflon, qui est un polymère fait de longues connexions carbone-fluor comme visible sur la figure 2.12. Le Teflon est alors associé à des chaînes se terminant par des ions sulfonate  $\text{SO}_3^-$  qui rendent un caractère hydrophile à la structure. Les molécules d'eau peuvent se rassembler autour des terminaisons sulfonate, et créer ainsi des sites où les protons peuvent sauter d'une chaîne à une autre. Le taux d'hydratation de la membrane est représentatif du nombre de molécules d'eau présentes sur chaque site constitué par une terminaison sulfonate.

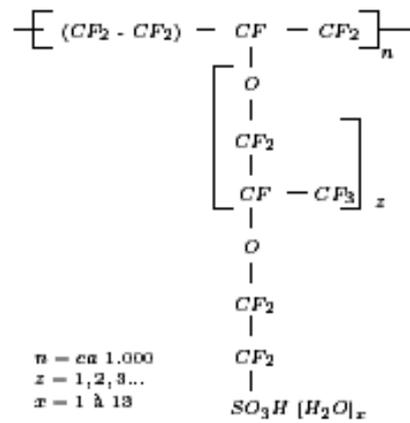


Figure 2.12 Elément de la chaîne du polymère Nafion [8]

### 2.5.5 Transport d'eau

L'eau liquide est produite par la réduction de l'oxygène (coté cathode) et migre départ et d'autre de la zone de catalyse : à travers la zone de diffusion cathodique et à travers la membrane. La figure 2.13 présente un schéma des principaux phénomènes de transport d'eau

Deux phénomènes antagonistes coexistent au niveau d'une membrane en Nafion, impactant sur l'hydratation :

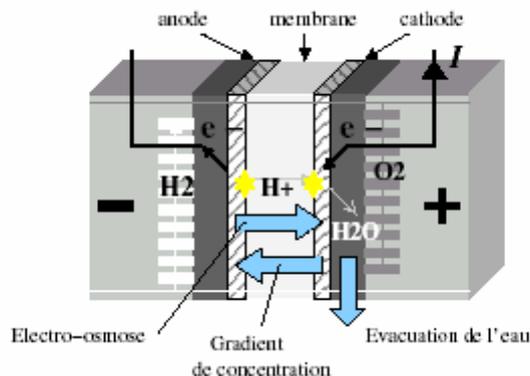


Figure 2.13 phénomène de transport d'eau au sein d'une cellule électrochimique type PEM [8]

- l'électro-osmose, phénomène qui se définit par un entraînement des molécules d'eau qui se trouvent autour des sites sulfonates, dans le sillage des protons migrant sous l'effet du champ électrique. Ce phénomène entraîne les molécules d'eau de l'anode à la cathode, et a en particulier, tendance à dessécher la membrane coté anode.
- Le transport dû au gradient de concentration de molécules d'eau qui est plus important coté cathode lieu de la production d'eau. Ce phénomène entraîne les molécules à la cathode vers l'anode.

### 2.5.6 Phénomènes thermiques

Outre la chaleur de la réaction (réaction exothermique entre  $H_2$  et  $O_2$ ), les différents phénomènes décrits dans les paragraphes suivants participent à l'échauffement interne de la pile à combustible. La figure 2.14 présente les différentes pertes qui produisent de la chaleur au sein d'une cellule électrochimique.

Deux moyens classiques de refroidissement sont actuellement envisagés :

- par voie naturelle, la chaleur est évacuée par radiation et convection au niveau des surfaces externes et par la circulation des gaz en excès à la cathode. la convection peut être améliorée par l'adjonction d'un refroidissement par air pulsé (ventilateurs) pour des piles à combustible à faible puissance.
- circuit de refroidissement interne et dédié par air, eau ou fluide caloporteur.

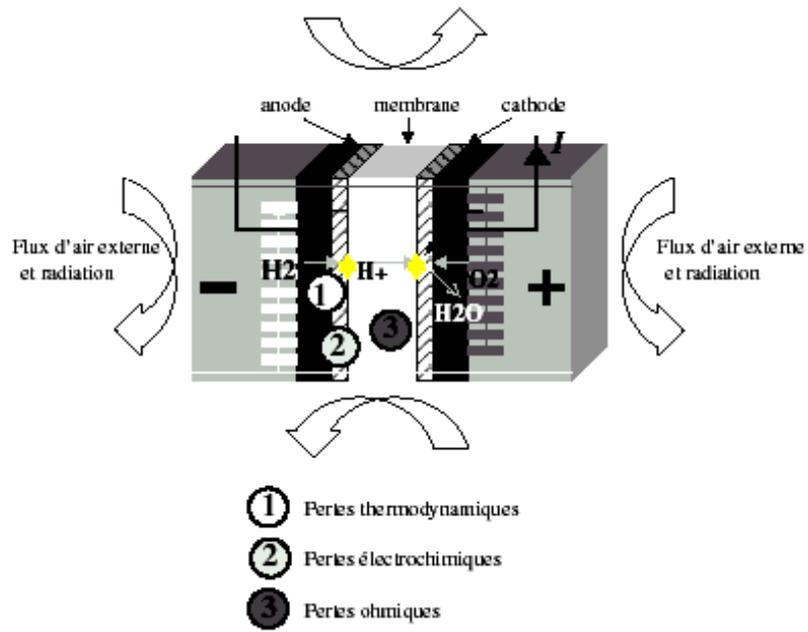


Figure 2.14 phénomène thermique au sein d'une cellule électrochimique type PEM (Refroidissement naturel ou par air pulsé) [8]

## CHAPITRE 3

### MODELISATION DE LA MEMBRANE

#### 3.1 Introduction

Les phénomènes régissant les modes de transfert de masse, de chaleur et de charge ayant lieu à l'intérieur de la membrane ainsi que leur modélisation mathématique sont présentés dans ce chapitre.

#### 3.2 Phénomènes dans la membrane

La membrane échangeuse de proton a le rôle de transfert des protons de l'anode vers la cathode. En outre, elle doit bloquer le passage de l'hydrogène, de l'azote et de l'oxygène entre l'anode et la cathode. Le transfert des molécules d'eau et des protons représente un phénomène très important à l'intérieur de la membrane.

Les principales forces qui influent sur le transport d'eau dans la membrane sont :

- la force convective qui est due à la différence de pression
- le gradient de concentration qui provoque la force de diffusion
- la force électrique qui est le résultat de la migration des protons de l'anode à la cathode Figure (3.1).

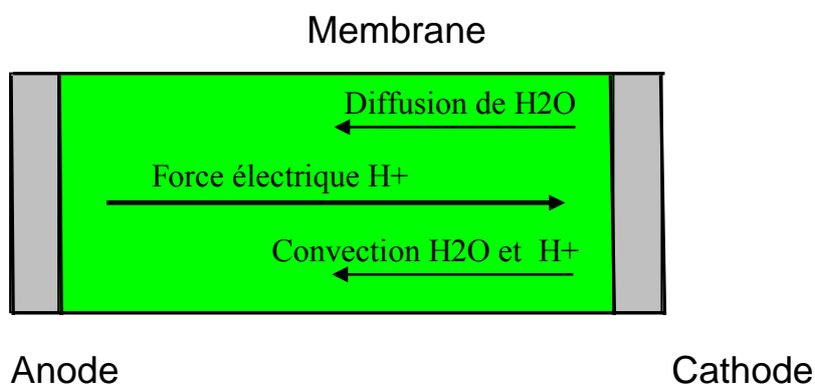


Figure. 3.1 Phénomène de transport dans la membrane [9]

La figure (3.2) illustre la prétention d'électroneutralité qui régit la conservation de proton dans la membrane ce qui montre que chaque proton occupe un emplacement des charges  $\text{SO}_3^-$ .

En supposant une distribution homogène de charge dans toute la membrane, ce qui implique une concentration de proton constante dans cette dernière.

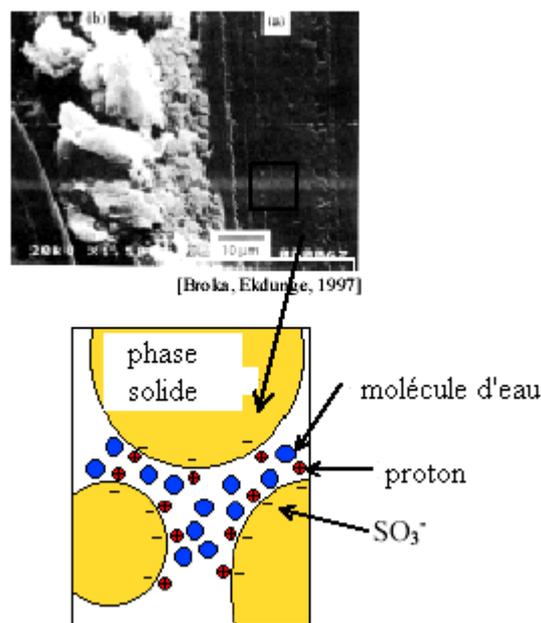


Figure 3.2 structure de la membrane [9]

### 3.3 Modélisation mathématique :

Le modèle qui décrit les phénomènes ayant lieu à l'intérieur de la membrane est constitué des équations suivantes [9] :

- équation de conservation de masse ;
- équation de conservation de quantité de mouvement (Darcy) ;
- équation de conservation d'énergie ;
- équation de conservation du courant ;
- équation du potentiel dans le polymère ;
- relation linéaire de la pression transmembranaire ;
- relation de l'activité de l'eau dans l'anode et la cathode ;

- relation de l'activité de l'eau dans la membrane.

### 3.3.1 Equation de conservation de masse et d'espèces :

L'équation de conservation de la masse pour l'eau et pour les protons s'écrit [10] :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} N_i \quad (3.1)$$

$c_i$  : est la concentration molaire

$N_i$  : Le flux molaire dû à la convection et à l'effet électro-osmotique.

Dans une solution diluée,  $N$  est donné par l'équation de Nernst-Planck avec la relation de Nernst-Einstein

$$N_i = J_i + c_i u^m \quad (3.2)$$

Où  $u^m$  est la vitesse du mélange

$J$  : est le flux de diffusion. Pour l'eau, le flux est exprimé par :

$$J_{H_2O} = - D_{c_{H_2O}, T} \frac{\partial c_{H_2O}^m}{\partial x} + n_{drag} \frac{i_x}{F} \quad (3.3)$$

$F$  : le constant de Faraday

$\rho_{dry}^m$  : Densité de la membrane à l'état sèche ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ).

$M^m$  : masse moléculaire de la membrane ( $\text{kg}/\text{mol}_{\text{SO}_3}$ ).

$i_x$  : La densité de courant dans la direction  $x$ . ( $\text{A}/\text{m}^2$ ).

$$n_{drag} = 2.5 \frac{\lambda_{H_2O/SO_3}}{22} \quad (3.4)$$

$\lambda_{H_2O/SO_3}$  : La teneur en eau dans la membrane ( $\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{mol}_{\text{SO}_3}$ )

Le coefficient 2,5 représente le nombre de molécules d'eau entraînées par les ions  $\text{H}^+$  déplacés par le champ électrique pour une membrane entièrement hydratée, et le nombre 22 dans le dénominateur est dérivé du maximum de la teneur en eau mesuré à l'intérieur de la membrane [10].

$$\lambda_{H_2O/SO_3} = \frac{C_{H_2O}^m}{\frac{\rho_{dry}^m}{M^m} - b C_{H_2O}^m} \quad (3.5)$$

Avec  $b=0.0126$ , coefficient d'extension de la membrane dans la direction  $x$ , déterminé expérimentalement.

Le coefficient de diffusion est exprimé par la relation :

$$D_{c_{H_2O},T} = D' \left\{ \exp \left[ 2476 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \lambda_{H_2O/SO_3} \frac{1}{a} \frac{1}{17.81 - 789a + 108a^2} \right\} \quad (3.6)$$

Où  $a$  : est l'activité de l'eau

$D'$  : est le coefficient de diffusion mesuré à température constante, il s'exprime par

$$D' = 2.642276 e(-13) \lambda_{H_2O/SO_3} \quad \text{pour} \quad \lambda_{H_2O/SO_3} \leq 1.23 \quad (3.7)$$

$$D' = 7.75 e(-11) \lambda_{H_2O/SO_3} - 9.5 e(-11) \quad \text{pour} \quad 1.23 < \lambda_{H_2O/SO_3} \leq 6 \quad (3.8)$$

$$D' = 2.5625 e(-11) \lambda_{H_2O/SO_3} + 2.1625 e(-10) \quad \text{pour} \quad 6 < \lambda_{H_2O/SO_3} \leq 14 \quad (3.9)$$

Le flux molaire total de l'eau est donné par:

$$N_{H_2O} = J_{H_2O} + (c_{H_2O}^m u^m) \quad (3.10)$$

$u^m$  est donné par l'équation de moment

$$u^m = -\frac{K k_r^g}{\mu} \left[ \frac{\partial p}{\partial x} - \rho g \cos \theta \right] \quad (3.11)$$

$K$  : perméabilité absolue du milieu poreux

$k_r^g$  : Perméabilité relative

$\mu$  : viscosité dynamique

Où la densité et la viscosité du mélange sont données par :

$$\rho = M_{H_+} C_{H_+} + M_{H_2O} C_{H_2O}^m \quad (3.12)$$

et

$$\mu = \frac{M_{H^+} C_{H^+}}{\rho} \mu_{H^+} + \frac{M_{H_2O} C_{H_2O}^m}{\rho} \mu_{H_2O} \quad (3.13)$$

Où

$\mu_{H^+}$  : La viscosité de proton (kg/m s)

$\mu_{H_2O}$  : La viscosité d'eau (kg/m s)

$M_{H^+}$  : Masse moléculaire de proton (kg/mol)

$M_{H_2O}$  : Masse moléculaire d'eau (kg/mol)

L'équation de transfert de masse en régime in stationnaire est donc :

$$\frac{\partial C_{H_2O}^m}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} J_{H_2O} - \frac{\partial}{\partial x} (C_{H_2O}^m u^m) \quad (3.14)$$

En supposant une électroneutralité de la membrane et une distribution uniforme des charges. Le transfert de proton se simplifie.

$$\frac{\partial C_{H^+}}{\partial x} = 0 \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial C_{H^+}}{\partial t} = 0 \quad (3.16)$$

Le flux de diffusivité molaire des protons est donné par :

$$J_{H^+} = -\frac{F}{R T} D_{H^+} C_{H^+} \frac{\partial \Phi_m}{\partial x} \quad (3.17)$$

$\Phi_m$  : Potentiel électrique de la membrane ( V ).

$D_{H^+}$  : Diffusivité des protons (m<sup>2</sup>/s).

Flux molaire total de proton :

$$N_{H^+} = J_{H^+} + C_{H^+} u^m \quad (3.18)$$

### 3.3.2 Conservation de l'énergie :

L'énergie est transportée suivant les deux modes de transfert de chaleur convection et conduction. L'effet des pertes ohmiques dans la membrane est pris en considération en ajoutant un terme source dans les bilans.

L'équation de conservation d'énergie est donnée par :

$$\overline{\rho c_p} \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_m \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \overline{M c_p N} \frac{\partial T}{\partial x} + R_m \quad (3.19)$$

Où

$$\overline{\rho c_p} = \rho_m^m c_{p_m} + \rho_{H_2O}^m c_{p_{H_2O}} + \rho_{H^+} c_{p_{H^+}} \quad (3.20)$$

Avec

$c_p$  : est la chaleur spécifique (j /kg k)

$$\rho_{H^+} = M_{H^+} c_{H^+} \quad (3.21)$$

$$\rho_{H_2O}^m = M_{H_2O} c_{H_2O} \quad (3.22)$$

$$\overline{M c_p N} = M_{H_2O} c_{P_{H_2O}}^m N_{H_2O} + M_{H^+} c_{P_{H^+}} N_{H^+} \quad (3.23)$$

En développant les termes nous obtenons l'expression suivante :

$$\begin{aligned} \overline{M c_p N} = & M_{H_2O} c_{P_{H_2O}}^m \left( c_{H_2O}^m u^m - D_{C_{H_2O},T} \frac{\partial c_{H_2O}^m}{\partial x} + 2.5 \frac{\lambda_{H_2O/SO_3}}{22} \frac{i_{mx}}{F} \right) \\ & + M_{H^+} c_{p_{H^+}} \left( c_{H^+} u^m - \frac{F}{RT} D_{H^+} c_{H^+} \frac{\partial \Phi_m}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (3.24)$$

Dans l'équation d'énergie  $\lambda_m$  représente le coefficient de conductivité de la membrane qui est supposé constant.

Le terme source  $R_m$  est donné par :

$$R_m = \frac{i_x^2}{\sigma_m} \quad (3.25)$$

Où  $\sigma_m$  est la conductivité de la membrane, elle est fonction de la température et de la teneur en eau :

$$\sigma_m = \sigma_{m303} \exp \left[ 1268 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (3.26)$$

Avec  $\sigma_{m303}$  la conductivité de la membrane à 303K.

$$\sigma_{m303} = 100 \times (0.005139 \lambda_{H_2O/SO_3} - 0.00326) \quad \text{pour } \lambda_{H_2O/SO_3} > 1 \quad (3.27)$$

### 3.3.3 Conservation du courant :

La supposition d'un nombre fixe et uniforme de charge dans la membrane en plus de l'hypothèse d'électroneutralité donne la relation suivante :

$$\frac{\partial i_x}{\partial x} = 0 \quad (3.28)$$

### 3.3.4 Equation du potentiel de proton :

L'équation du potentiel de proton dérivé à partir de la loi d'Ohm, les deux termes de cette dernière représentent le flux de protons divisé par la conductivité de la membrane.

$$\frac{\partial \Phi_m}{\partial x} = -\frac{i_x}{\sigma_m} + \frac{F}{\sigma_m} c_{H^+} u^m \quad (3.29)$$

### 3.3.4 Equation de la pression transmembranaire :

Le gradient de pression dans la membrane se comporte linéairement entre les interfaces anode et cathode de sorte que :

$$p = p_{cax+}^g + \frac{\left| s p'_{H_2OCCX-} + (1-s) p_{ccx-}^g \right| - p_{cax+}^g}{x_{mx+} - x_{mx-}} (x - x_{mx-}) \quad (3.30)$$

### 3.3.5 L'activation de l'eau à l'interface :

L'activité de la vapeur d'eau à l'interface de la membrane est donnée en fonction de la concentration d'eau et le rapport de saturation.

$$a = \frac{RT}{P_{sat}(T)} c_{H_2O}^g + 2s \quad (3.31)$$

Où  $c_{H_2O}^g$  est la concentration en vapeur d'eau.

s : rapport de saturation

Si le rapport de saturation est nul, ceci signifie qu'aucune eau liquide n'est présente dans les pores de la membrane, les valeurs de l'activité dans les interfaces sont comprises entre 0 et 3.

### 3.3.6 Activité de l'eau dans la membrane :

La relation de l'activité d'eau dans la membrane est donnée pour  $\lambda_{H_2O/SO_3} \leq 14$

$$a = \frac{1}{2160} \left( c_1 + c_2 \lambda_{H_2O/SO_3} + 216 \left( c_3 - c_4 \lambda_{H_2O/SO_3} + c_5 \lambda_{H_2O/SO_3}^2 \right)^{1/2} \right)^{1/3} - \frac{134183}{2160} \left( c_1 + c_2 \lambda_{H_2O/SO_3} + 216 \left( c_3 - c_4 \lambda_{H_2O/SO_3} + c_5 \lambda_{H_2O/SO_3}^2 \right)^{1/2} \right)^{1/3} + \frac{797}{2160} \quad (3.32a)$$

Avec :

$$\begin{aligned} c_1 &= -41956 \cdot 10^4 \\ c_2 &= 139968 \cdot 10^3 \\ c_3 &= 382482 \cdot 10^6 \\ c_4 &= 251739 \cdot 10^3 \\ c_5 &= 419904 \cdot 10^6 \end{aligned}$$

Pour  $14 \leq \lambda_{H_2O/SO_3} < 16.8$

$$a = 0.7143(\lambda_{H_2O/SO_3}) - 9.0021 \quad (3.32b)$$

Pour

$$a=3$$

$$\lambda_{H_2O/SO_3} > 16.8 \quad (3.32c)$$

### 3.4 Conditions initiales et aux limites :

Les équations présentées dans 3.3 nécessitent un ensemble des conditions initiales et aux limites qui sont données dans ce qui suit :

#### 3.4.1 Concentration d'eau :

L'équation de concentration d'eau nécessite une condition initiale et deux conditions aux limites. Les conditions aux limites traduisent l'équilibre de la membrane avec les canaux extérieurs.

$$\{a\}_{t,ano} = \left\{ \frac{RT}{p_{sat}(T)} c_{H_2O}^g + 2s \right\}_{t,ano} \quad (3.33)$$

$$\{a\}_{t,cath} = \left\{ \frac{RT}{p_{sat}(T)} c_{H_2O}^g + 2s \right\}_{t,cath} \quad (3.34)$$

Avec

$$p_{sat} = p_0 \exp \left( \frac{\left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) LVM_{H_2O}}{R} \right) \quad (3.35)$$

Connaissant l'activité à l'interface on peut calculer la concentration d'eau le long de la membrane à travers l'équation suivante :

$$c_{H_2O}^m = \lambda_{H_2O/SO_3} \frac{\rho_{dry}^m}{M^m} \frac{1}{1+b \lambda_{H_2O/SO_3}} \quad (3.36)$$

Où

$\lambda_{H_2O/SO_3}$  est une fonction de l'activité :

$$\text{pour } a < 1 \quad \lambda_{H_2O/SO_3} = 0.043 + 17.81 a - 39.85 a^2 + 36 a^3 \quad (3.37a)$$

$$\text{pour } 1 \leq a < 3 \quad \lambda_{H_2O/SO_3} = 14 + 1.4 (a - 1) \quad (3.37b)$$

$$\text{pour } a \leq 3 \quad \lambda_{H_2O/SO_3} = 16.8 \quad (3.37c)$$

La condition initiale de la concentration d'eau dans la membrane est donnée par la supposition d'un profil linéaire.

$$\left\{ C_{H_2O}^m \right\}_{t=0} = \left\{ C_{H_2O}^m \right\}_{t=0}^{ano} + \frac{\left\{ C_{H_2O}^m \right\}_{t=0}^{cath} - \left\{ C_{H_2O}^m \right\}_{t=0}^{ano}}{x_{cath} - x_{ano}} (x - x_{ano}) \quad (3.38)$$

### 3.4.2 Température :

Des conditions aux limites de type Dirichlet sont utilisées

$$\left\{ T \right\}_t^{x=0} = \left\{ T \right\}_t^{ano} \quad (3.39)$$

$$\left\{ T \right\}_t^{x=L} = \left\{ T \right\}_t^{cath} \quad (3.40)$$

La condition initiale de la température à un profil linéaire a travers la membrane.

$$\left\{ T \right\}_{t=0} = \left\{ T \right\}_{t=0}^{ano} + \frac{\left\{ T \right\}_{t=0}^{cath} - \left\{ T \right\}_{t=0}^{ano}}{x_{cath} - x_{ano}} (x - x_{ano}) \quad (3.41)$$

## CHAPITRE 4

### METHODES DE RESOLUTION NUMERIQUE DU MODELE

#### 4.1 Introduction

Le modèle obtenu dans le chapitre précédent qui régit le fonctionnement de la membrane est un système d'équation différentielle du second ordre à coefficient variable.

Le présent chapitre est consacré à la présentation de la méthode numérique utilisée pour la résolution de ce système d'équation.

#### 4.2 Méthode des différences finis

La méthode des différences finis consiste à discrétiser les dérivées des différences. Les calculs par différences finis sont effectués suivant un maillage régulier.

Il existe trois schémas de différences ascendantes, descendantes et centrées. [10]

##### - Schéma aux différences ascendantes (D, A)

En développant la fonction  $f(x)$  en série de Taylor au voisinage d'un point  $x$ .

$$f'(x) = \frac{f(x+h) - f(x)}{h} + O(h) \quad (4.1)$$

Où

$$O(h) = \frac{h}{2} f''(x) - \frac{h^2}{6} f'''(x) \quad (4.2)$$

##### - Schéma aux différences descendantes (D, D)

Il suffit de développer  $f(x)$  en série de Taylor vers la gauche

$$f'(x) = \frac{f(x) - f(x-h)}{h} + O(h) \quad (4.3)$$

- Schéma aux différences descendantes (D, D)

$$f'(x) = \frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h} + O(h^2) \quad (4.4)$$

- Approximation des dérivées d'ordre 2

Les dérivées de second ordre sont discrétisées suivent les schémas

- Approximation en différences ascendantes (D, A)

En développant la fonction  $f(x)$  en série de Taylor tel que :

$$f''(x) = \frac{f(x+2h) - 2f(x+h) + f(x)}{h^2} + O(h) \quad (4.5)$$

- Approximation en différences descendantes (D, D)

De manière similaire

$$f''(x) = \frac{f(x-2h) - 2f(x-h) + f(x)}{h^2} + O(h) \quad (4.6)$$

- Approximation en différences centrées (D, C)

De même raisonnement

$$f(x-h) + f(x+h) = h^2 f''(x) = f(x-h) - 2f(x) + f(x-h) \quad (4.7)$$

$$f''(x) = \frac{f(x+h) - 2f(x) + f(x-h)}{h^2} + O(h) \quad (4.8)$$

4.3. Discrétisation des équations

Afin de résoudre une équation différentielle par les différences finies, nous diviserons l'intervalle  $[0,1]$  en  $M$  intervalles  $\Delta x = h = \frac{1}{M}$  par les points  $x_0 = 0, x_1, \dots, x_M = 1,$

et l'intervalle  $[0,t]$  en  $N$  intervalles  $\Delta t = k = \frac{1}{N}$  par les points  $t_0 = 0, t_1, \dots, t_N$

Pour chaque nœud intérieur au domaine, les dérivées sont remplacées par les approximations citées précédemment.

En utilisant les différences à droite pour la dérivée par rapport à  $t$  et les différences centrées pour la dérivée spatiale, nous obtenons :

$$\frac{f_i^{n+1} - f_i^n}{k} = \frac{f_{i-1}^n - 2f_i^n + f_{i+1}^n}{h^2} \quad (4.9)$$

Où, en définissant  $\lambda = \Delta t / (\Delta x)^2 = k / h^2$ , alors :

$$f_i^{n+1} = \lambda f_{i-1}^n + (1-2\lambda) f_i^n + \lambda f_{i+1}^n \quad (4.10)$$

Si tous les  $f_i^n$  sont connus à l'instant  $t_n$ , l'équation (4.10) permet à  $f_i^{n+1}$  d'être calculé directement (c'est à dire explicitement) à l'instant  $t_{n+1}$  pour  $1 \leq i \leq M-1$ .

Pour les nœuds des frontières  $i = 0$ ,  $i = M$ , nous avons d'après les conditions aux limites

$$f_0^{n+1} = g_0(t_{n+1}) \quad (4.11)$$

$$f_M^{n+1} = g_l(t_{n+1}) \quad (4.12)$$

Puisque les conditions initiales de  $f$  sont imposées au temps  $t = 0$  par l'équation (4.13).

$$f_i^0 = f(x_i) \quad (4.13)$$

Les valeurs de  $f$  peuvent évidemment être obtenues dans tous les nœuds, nous devons calculer toutes les valeurs de  $f$  à l'instant  $n$  avant d'avancer à l'instant  $n+1$ .

#### - Méthode implicite

L'équation explicite (4.18) à été obtenue en écrivant les deux membres à l'instant  $t_n$  ou la solution est connue. Nous obtenons une équation implicite écrivant les deux membres de l'équation différentielle à l'instant  $t_{n+1}$  où la solution n'est pas connue qui donne :

$$\frac{f_i^{n+1} - f_i^n}{k} = \frac{f_{i-1}^{n+1} - 2f_i^{n+1} + f_{i+1}^{n+1}}{h^2} \quad (4.14)$$

Où encore

$$-\lambda f_{i-1}^{n+1} + (1+2\lambda) f_i^{n+1} - \lambda f_{i+1}^{n+1} = f_i^n \quad (4.15)$$

L'équation (4.10) écrite pour chaque point  $1 \leq i \leq M-1$  résulte en un système de  $M-1$  équations simultanées à  $M+1$  inconnues  $f_0^{n+1}, \dots, f_M^{n+1}$ . Le nombre d'inconnues est ensuite réduit à  $M-1$  en incorporant les conditions aux limites :

$$f_0^{n+1} = g_0(t_{n+1}) \quad (4.16)$$

$$f_M^{n+1} = g_l(t_{n+1}) \quad (4.17)$$

On obtient alors le système à matrice tridiagonale :

$$\begin{bmatrix} 1+2\lambda & -\lambda & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ -\lambda & 1+2\lambda & -\lambda & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -\lambda & 1+2\lambda & -\lambda & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 & 0 \\ \vdots & 0 & 0 & -\lambda & 1+2\lambda & -\lambda & 0 \\ \vdots & 0 & 0 & 0 & -\lambda & 1+2\lambda & -\lambda \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & -\lambda & 1+2\lambda \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} f_1^{n+1} \\ f_2^{n+1} \\ f_3^{n+1} \\ f_4^{n+1} \\ \vdots \\ f_{i-2}^{n+1} \\ f_{j-1}^{n+1} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} f_1^n + \lambda f_0^{n+1} \\ f_2^n \\ f_3^n \\ f_4^n \\ \vdots \\ f_{j-2}^n \\ f_{j-1}^n + \lambda f_j^{n+1} \end{Bmatrix}$$

$\overline{A} \qquad \qquad \qquad \overline{B} \qquad \qquad \qquad \overline{C}$

Ce système est défini par une matrice tri diagonale. Sa résolution est simple et rapide : ( $n$  équations à  $n$  inconnues  $f_1, f_2, f_3, \dots, f_n$ ). Pour aboutir à la précision

recherchée, on résout le système plusieurs fois avec des pas  $\frac{\Delta x}{2}, \frac{\Delta x}{4}, \frac{\Delta x}{8}$ , etc. jusqu'à la convergence souhaitée.

- Équations différentielles non linéaires ou à coefficients variables :

On dit qu'une équation différentielle est non linéaire si  $f, f', f'', \dots, f^n$  apparaissent à des puissances différentes de 1, comme par exemple

$$f''^2 + x f' f'^2 + f = 4x \quad (4.18)$$

L'équation à coefficients dépendants de l'inconnue, peut s'écrire sous la forme suivante par exemple :

$$A(x, y) f'' + B(x, y) f' + C(x, y) y = D(x, y) \quad (4.19)$$

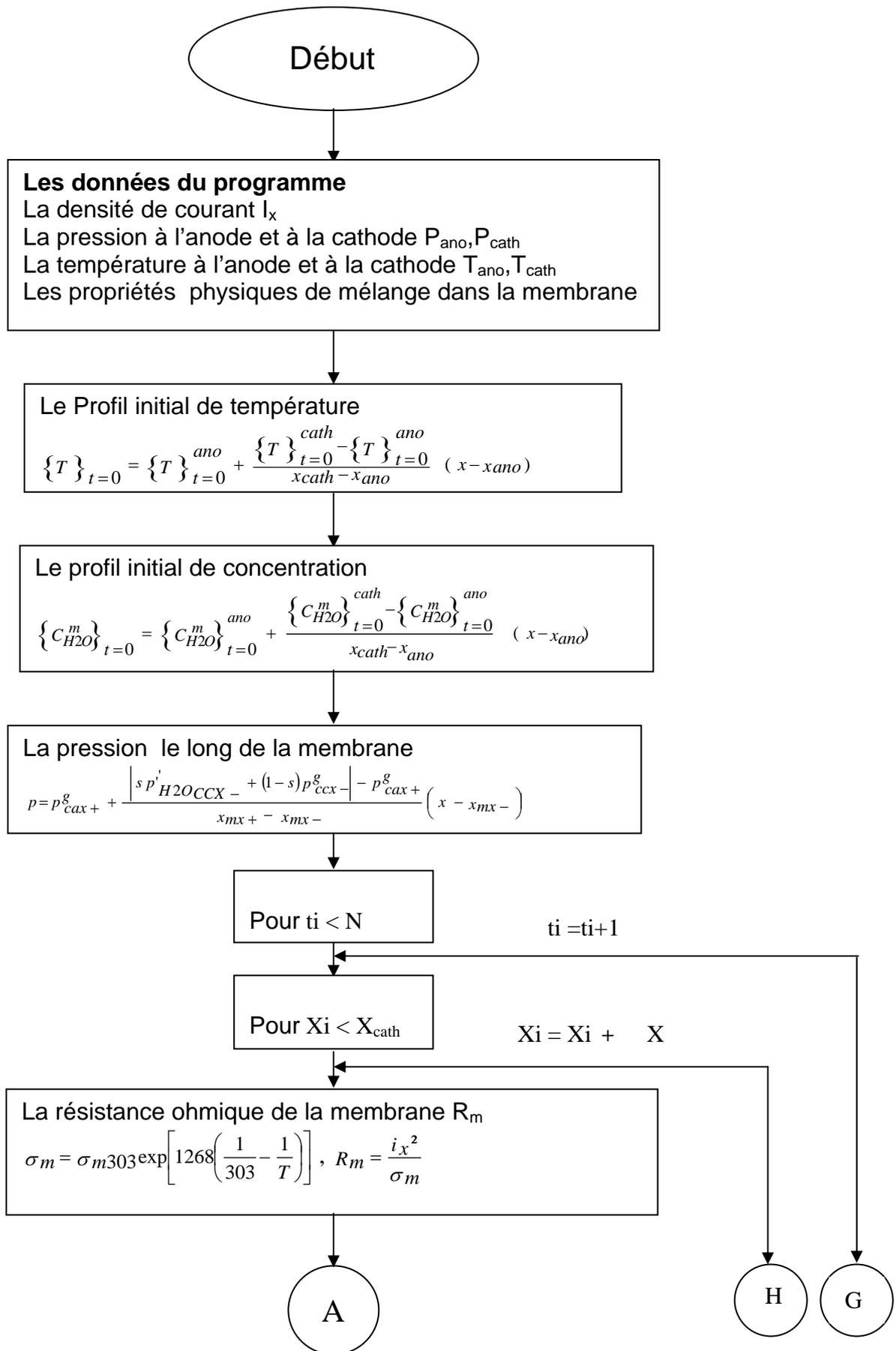
Ces équations peuvent être résolues par décomposition en un système de  $n$  équations à  $n$  inconnues du 1<sup>er</sup> ordre.

#### 4.4 Code de calcul utilisé

Pour cette étude, le logiciel « MATLAB 5.3 » est utilisé comme outil pour résoudre numériquement le système d'équation différentielle couplé non linéaire (équation d'énergie, équation de conservation de masse et équation du potentielle) discrétisés comme indiqué dans les sections précédentes.

Le MATLAB a été choisi à cause de sa capacité de résoudre les problèmes complexes et qui nécessite l'utilisation des systèmes matriciels. Le programme se compose de 11 fonctions et de 1000 lignes.

L'utilisation du MATLAB nécessite un programme, qui est exprimé par un organigramme dans la figure 4.4 qui relie les différentes fonctions utilisées pour le tracer du profil de concentration d'eau, température et le profil de potentiel dans la membrane.

Figure 4.4.a 1<sup>ère</sup> partie de l'organigramme du programme de calcul

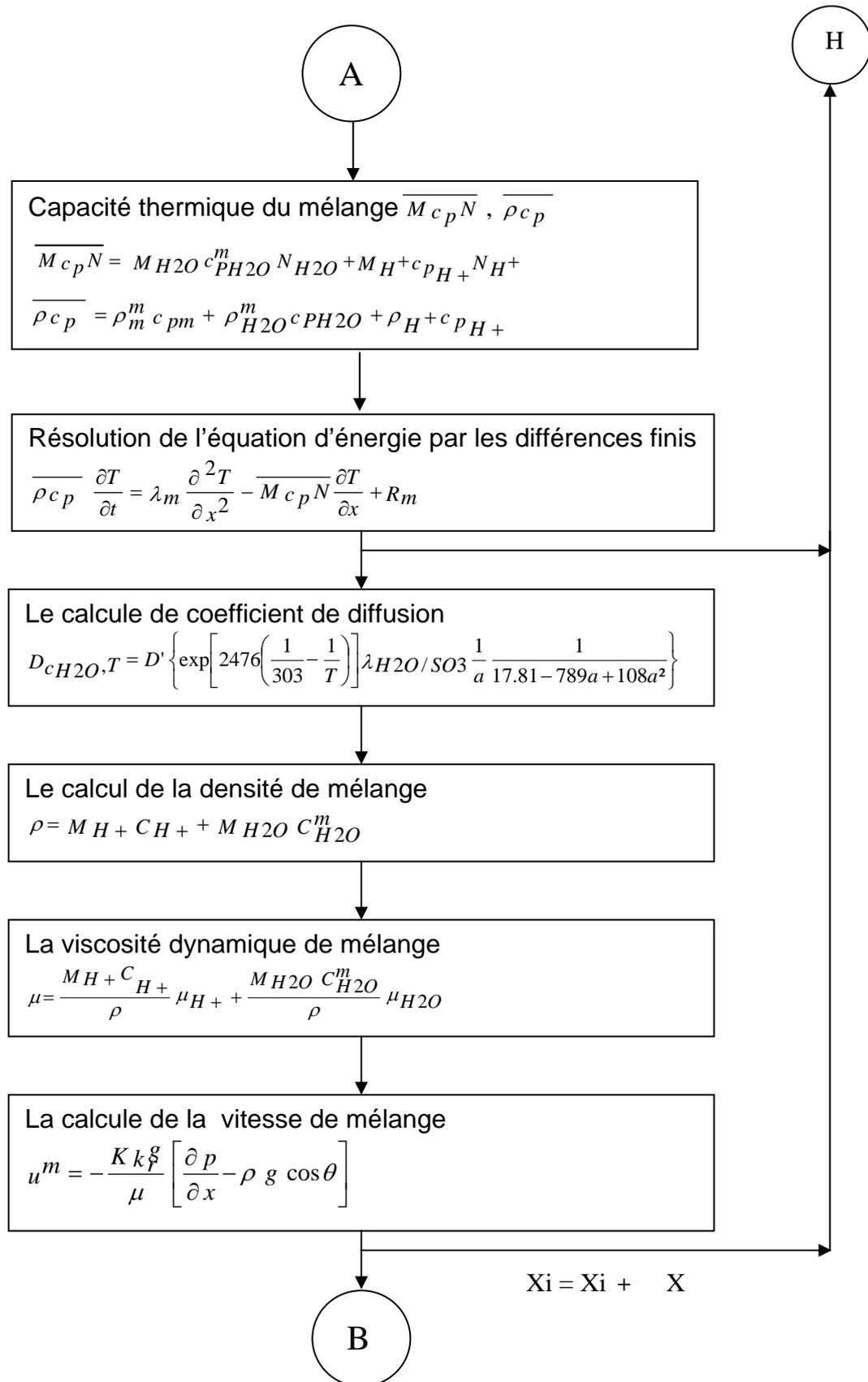
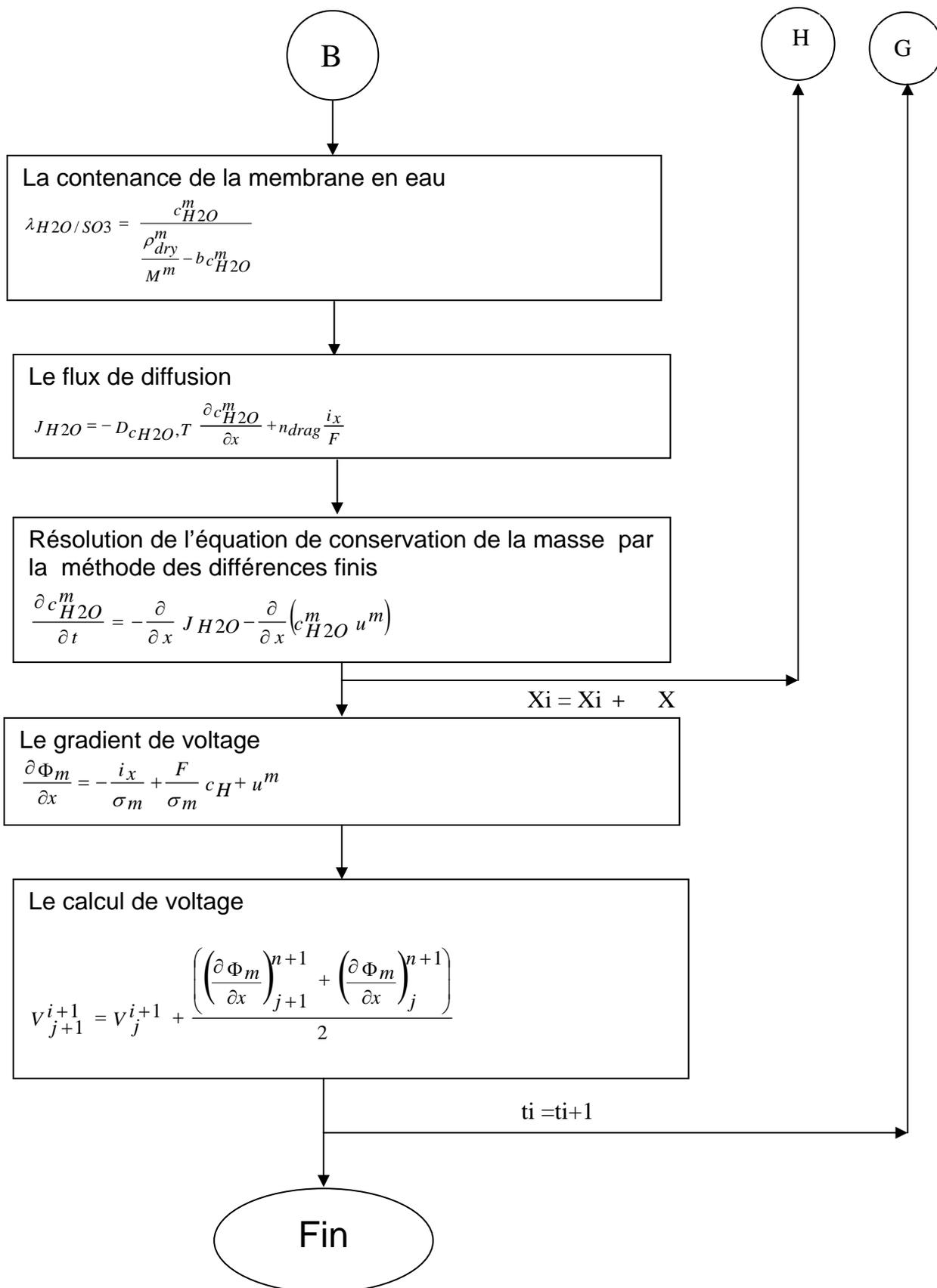


Figure 4.4.b 2<sup>ème</sup> partie de l'organigramme du programme de calcul

Figure 4.4.c 3<sup>ème</sup> partie de l'organigramme du programme de calcul

## CHAPITRE 5

### RESULTATS ET ANALYSES

#### 5.1 Introduction

Le présent chapitre traite les résultats de la simulation numérique et leurs interprétations. Les effets de la température du fonctionnement de la membrane, du gradient de pression entre l'anode et la cathode et de la densité du courant sur les performances de la pile sont présentés et discutés.

Les résultats de cette simulation numérique englobent :

- l'allure de la concentration d'eau le long de la membrane pour des densités de courant et des gradients de pressions différents.
- Le profile de température dans la membrane pour différent gradient de température entre l'anode et la cathode.
- l'effet de la densité de courant et de la pression transmembranaire sur la variation de la température.
- La tension à l'intérieur de la membrane pour des densités de courant et des gradients de pression différentes.
- l'effet de la température de fonctionnement sur la tension dans la membrane.

Les paramètres de l'étude prennent les plages suivantes.

$$0.1 \leq i \leq 1.2 \text{ A/cm}^2$$

$$0 \leq \Delta P \leq 2.9 \text{ atm}$$

$$50 \leq \text{Température} \leq 80 \text{ C}^\circ$$

Touts les simulations ont été faites pour l'épaisseur de la membrane,  
 $e = 0.227 \cdot 10^{-4} \text{ mm}$

## 5.2 Profile de la concentration d'eau dans la membrane

### 5.2.1 Effet de la densité de courant sur la concentration d'eau

L'effet de la force électrique dans la membrane est le résultat de déplacement des protons de l'anode à la cathode. À mesure que la densité du courant augmente, et plus des protons chargés émigrent vers la cathode.

La figure (5.1) explique comment la concentration d'eau dans la membrane change avec le temps pour des différentes densités de courant appliquées. La variation de la densité de courant de 0.1 à 0.8 A/cm<sup>2</sup>, permet de constater que la concentration d'eau diminue pour une densité de courant élevée. Etant donné que la force électro-osmotique sera plus forte qu'avec une densité de courant plus haute. Ce phénomène force les molécules d'eau de se déplacer de l'anode à la cathode, et a, en particulier, tendance à dessécher la membrane côté anode.

On conclut donc qu'il est également vrai que la teneur en eau globale dans la membrane diminue pour une densité de courant plus élevée.

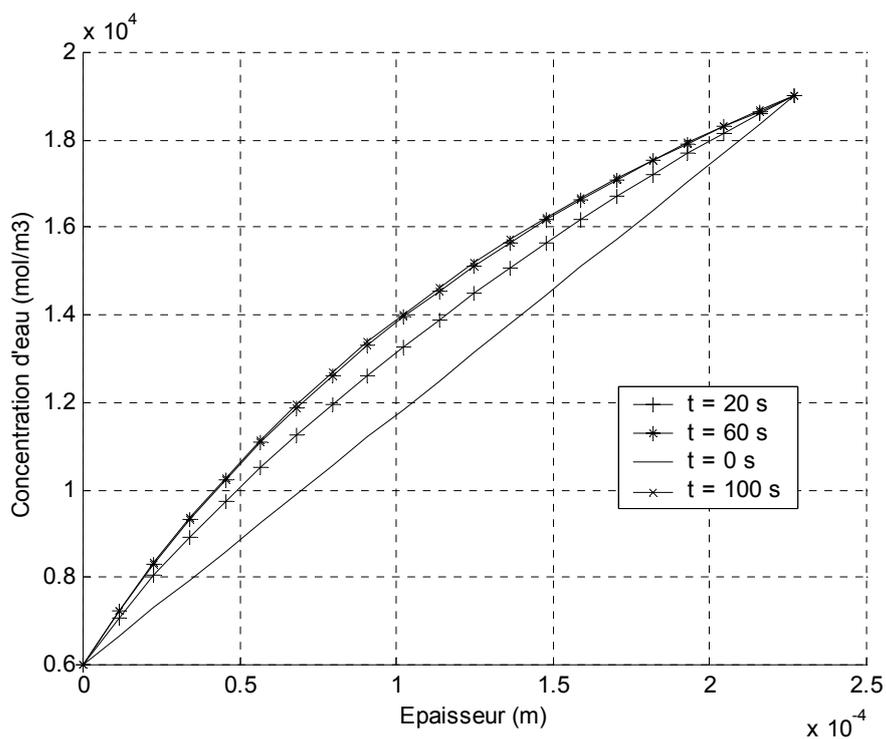


Figure. 5.1.a : variation de la concentration d'eau à travers l'épaisseur [e] de la membrane pour  $i=0.1 \text{ A/cm}^2$

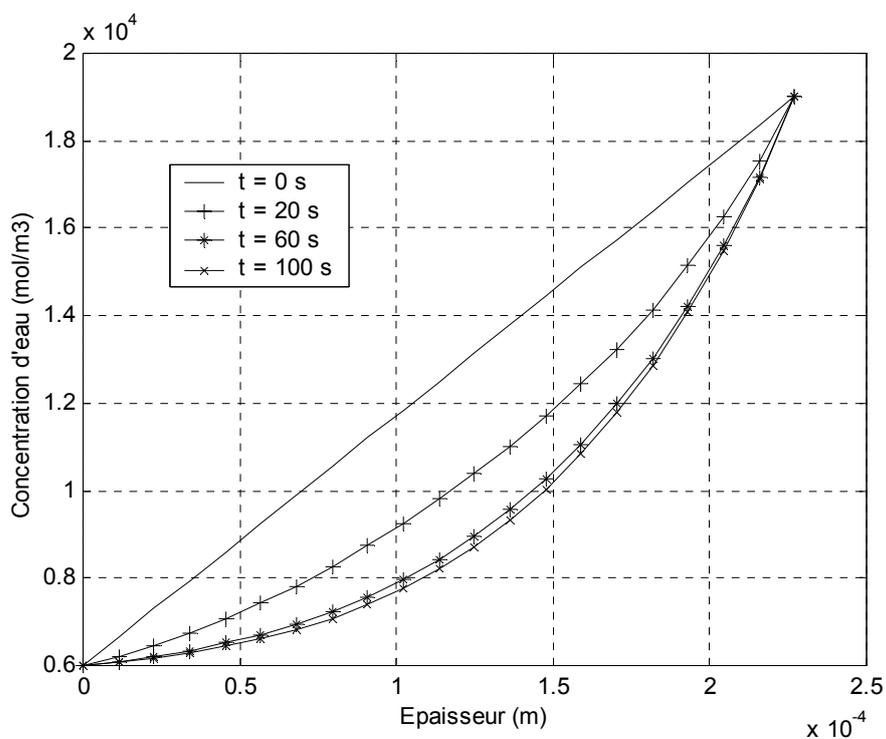


Figure. 5.1.b : variation de la concentration d'eau à travers l'épaisseur [e] de la membrane pour  $i=0.8 \text{ A/cm}^2$

### 5.2.2 Effet du gradient de pression sur la concentration d'eau

L'effet convectif à l'intérieur de la membrane est l'un des principaux phénomènes influant sur l'hydratation de celle-ci. Ce phénomène est déterminé par l'application d'un gradient de pression positif à travers cette dernière.

La figure 5.2 montre comment la concentration d'eau varie avec le temps pour un gradient de pression appliqué entre les deux électrodes. Ce qui prouve que la concentration est plus grande du côté anode avec un gradient de pression positif qu'avec un gradient nul. Où un gradient positif signifie une pression plus grande du côté cathode que celle du côté anode.

Ceci montre qu'un gradient positif de pression établit entre l'anode et la cathode peut servir à pousser l'eau du côté cathode de la membrane au côté d'anode, et de limiter la perte d'eau provoquée par la force électrique à l'intérieur de la membrane.

Donc il est prouvé que la teneur en eau dans la membrane est supérieure pour un gradient positif de pression appliqué entre l'anode et la cathode.

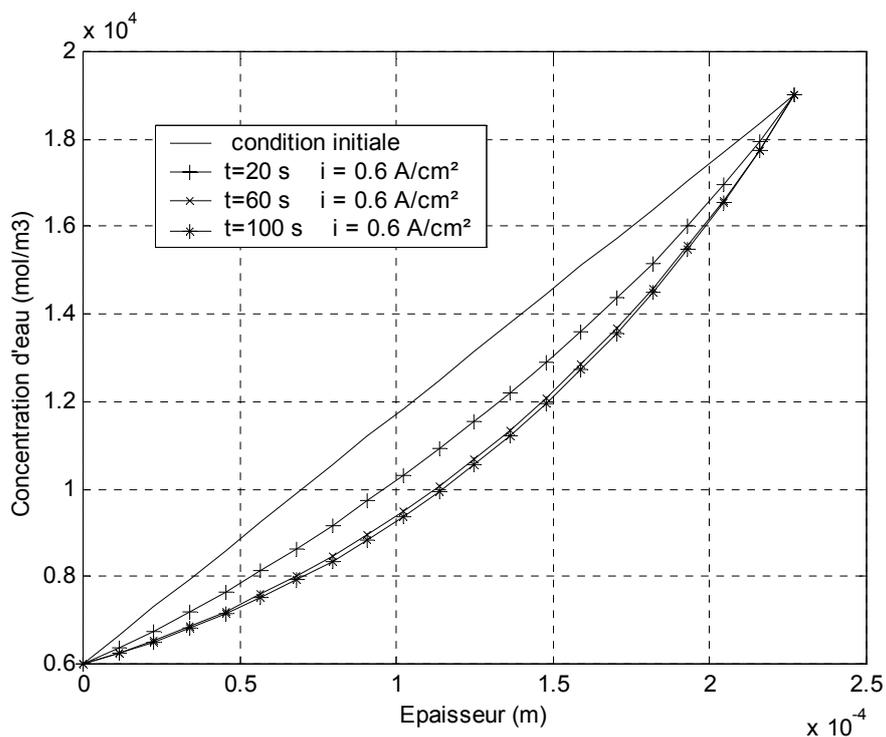


Figure 5.2.a: variation de la concentration d'eau à travers l'épaisseur [e] de la membrane pour Delta P = 2.9 atm

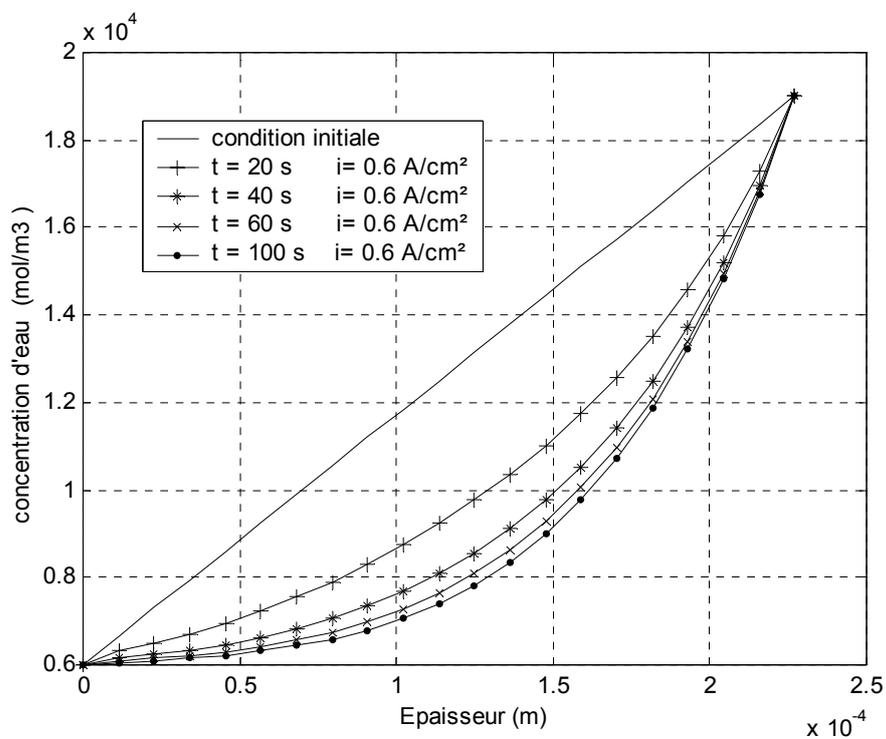


Figure 5.2.b: variation de la concentration d'eau à travers l'épaisseur [e] de la membrane pour Delta P = 0 atm

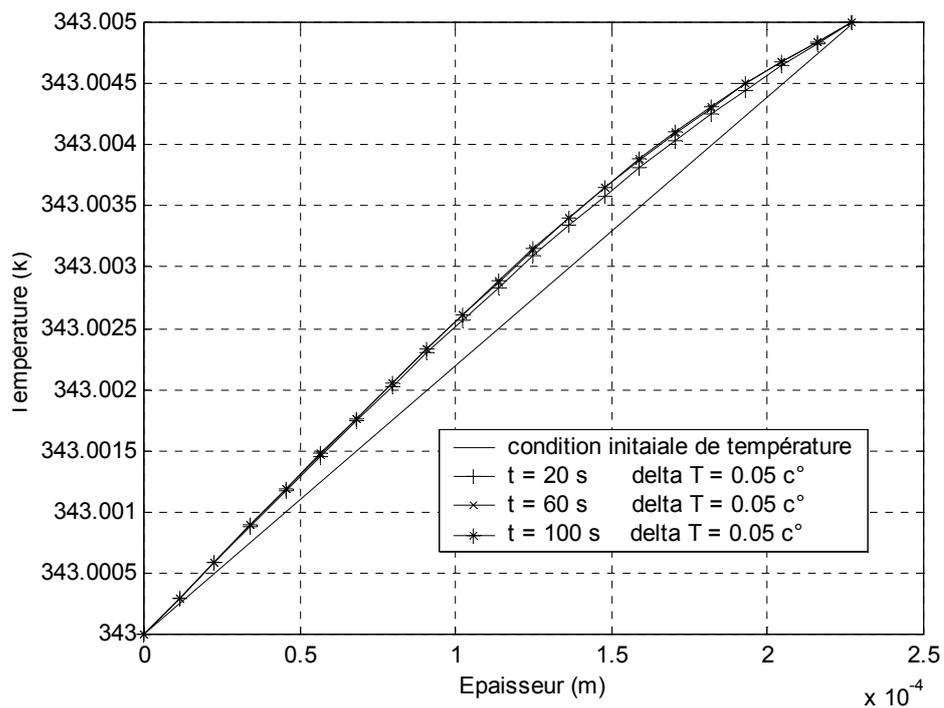
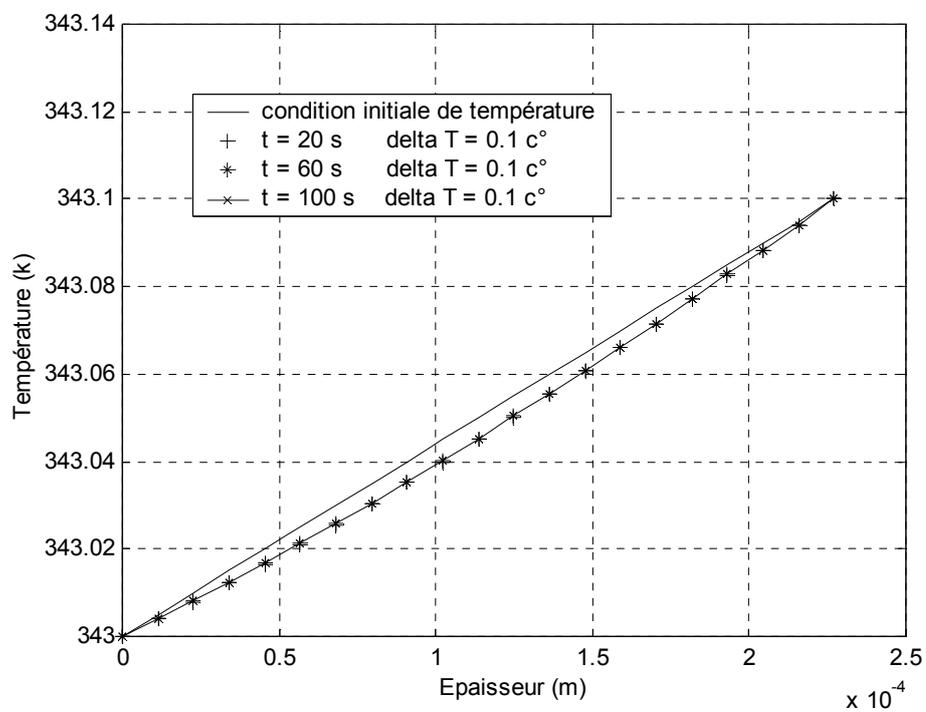
### 5.3 Profile de température dans la membrane

#### 5.3.1 Effet des conditions aux limites sur le profile de température

Les figures 5.3a et 5.3b permettent de connaître l'effet des conditions aux limites sur l'équation de conservation d'énergie.

- dans la figure 5.3a, un faible gradient de température est appliqué à travers la membrane  $\Delta T = 0.05 \text{ }^\circ\text{C}$ , dans ce cas il apparaît qu'après un moment donné la température le long de la membrane est plus grande par rapport à son état initiale, ce qui explique que le terme source dans l'équation d'énergie est le terme le plus dominant.

- la figure 5.3b, montre également que pour un plus grand gradient de température établit entre l'anode et la cathode  $\Delta T = 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ , la température diminue à travers la membrane par rapport à son état initial. Ce qui montre que le terme convectif commence à prendre plus d'influence sur le profil de température.

Figure. 5.3.a : variation de la température pour  $\Delta T = 0.05 \text{ C}^\circ$ Figure. 5.3.b : variation de la température pour  $\Delta T = 0.1 \text{ C}^\circ$

### 5.3.2 Effet de densité de courant sur le profile de température

La figure 5.4 indique l'effet de la densité de courant sur le profile de température. On constate que si la densité de courant augmente, la température change brusquement sur le côté d'anode.

Ce qui explique qu'un courant élevé pousse la température à augmenter et à devenir plus en plus non uniforme, et ce-la causera la déshydratation de la membrane. Dans ce cas la dilatation thermique de la membrane peut devenir sérieuse et mener à la panne de la membrane.

### 5.3.3 Effet du gradient de pression sur le profile de température

L'influence du gradient de pression entre l'anode et la cathode sur la variation de température est montrée par la figure 5.5. Ce qui explique que la température augmente brusquement avec un gradient de pression positif.

Donc il est également préférable d'utiliser des pressions transmembranaires plus faibles pour des densités de courant plus élevées.

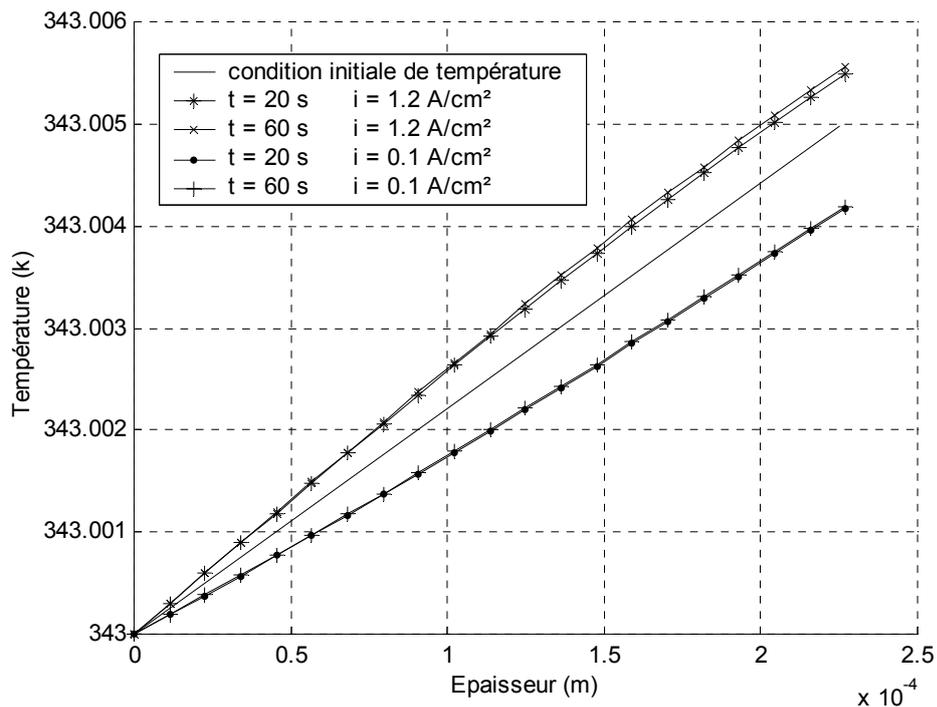


Figure. 5.4 : Influence de la densité de courant sur le profile de température.

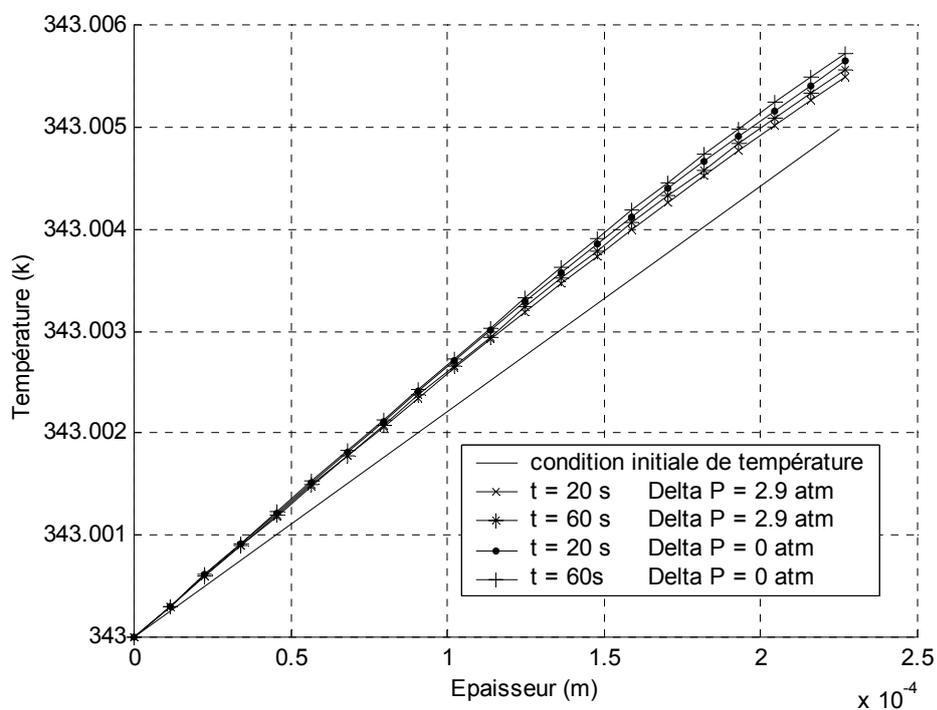


Figure. 5.5 : Influence du gradient de pression sur le profile de température.

## 5.4 Profile de la tension dans la membrane

### 5.4.1 Effet de la température sur la tension

L'effet de la température de fonctionnement sur la tension de la pile est effectué par la figure 5.6. la variation de la température de 50 C° à 80 C° montre l'amélioration du potentiel de la membrane avec l'augmentation de la température.

Cette amélioration du potentiel peut être expliquée par deux raisons, d'abord la diffusion augmente avec une température plus élevée. Ensuite, l'accroissement de celle-ci engendre une amélioration ionique du Nafion.

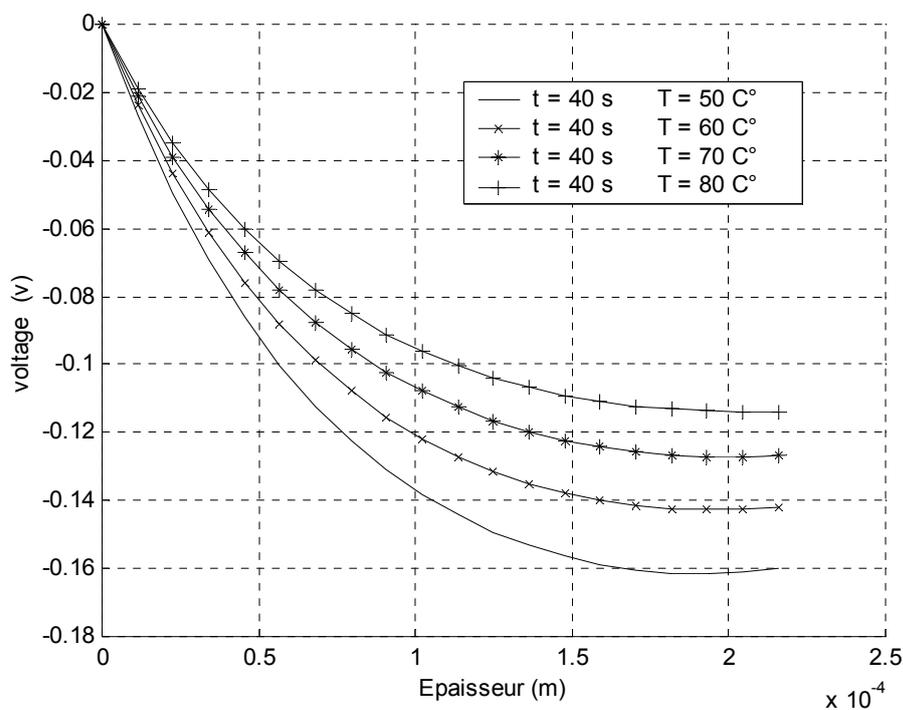


Figure. 5.6 Influence de la température de fonctionnement sur la tension de la pile

### 5.4.2 Effet de la densité de courant sur la tension

La figure 5.7 montre l'effet de la densité du courant sur la tension à travers la membrane. La variation du courant permet de constater une chute de tension pour des densités de courant plus élevées.

Ceci est expliqué par le phénomène de la migration des protons de l'anode à la cathode. Cela favorise aussi l'entraînement des molécules d'eau vers la cathode. Il en résulte un dessèchement du côté anode et une chute de tension à travers la membrane.

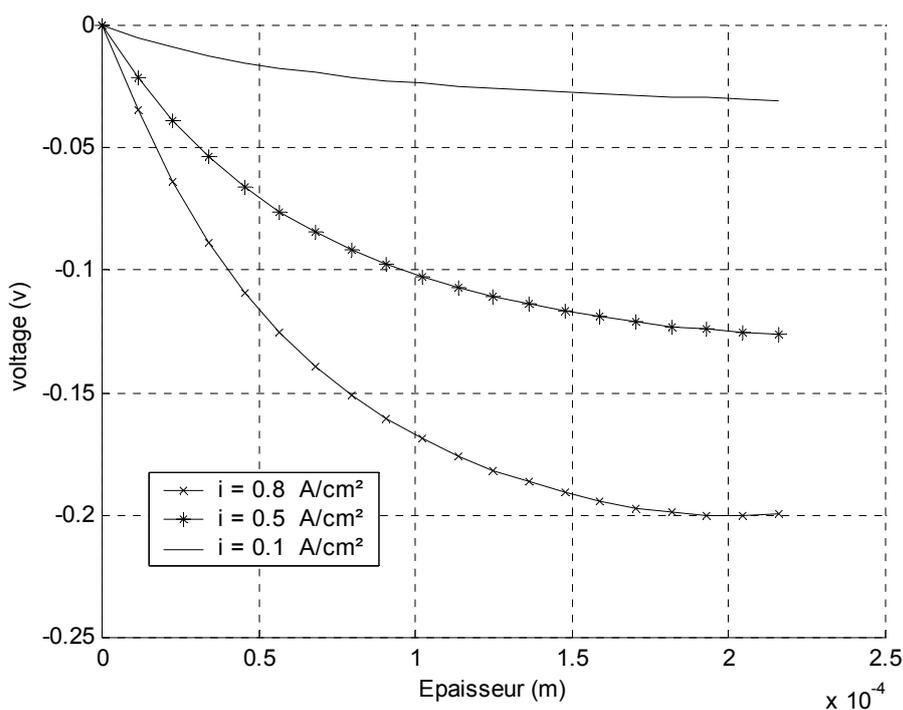


Figure. 5.7 Influence de la densité de courant sur la tension de la pile

### 5.4.3 Effet de pression sur la tension de la pile

L'influence du gradient de pression sur le potentiel à l'intérieur de la membrane est illustrée par la figure 5.8. En augmentant le gradient de pression entre l'anode et la cathode de 0 à 3 atm, et une température fixée à 69 c° favorisent l'accroissement de la diffusion et de la teneur en eau. Cela engendre une amélioration de la tension de la membrane.

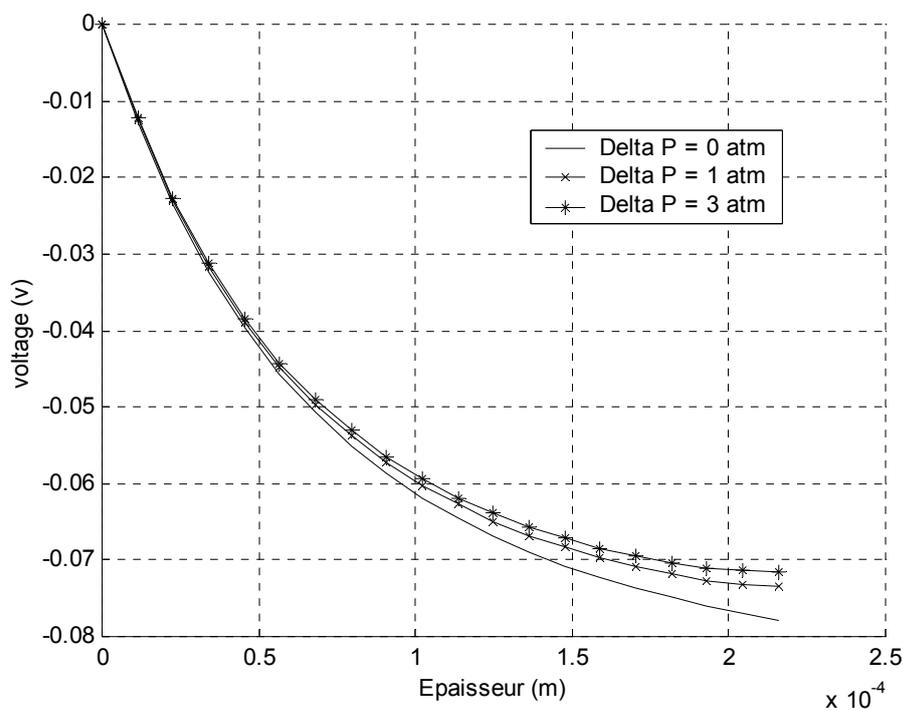


Figure. 5.8 : Influence du gradient de pression sur la tension de la pile

## CONCLUSION

Cette étude d'une pile à combustible à membrane échangeuse de proton est basée sur l'aspect théorique qui est développé à travers une modélisation de la membrane. Dans laquelle un modèle microscopique de diffusion a été choisi. Les effets de conduction ionique et de diffusion d'eau ainsi que l'électro-osmose sont décrits.

Une modélisation monodimensionnelle de ce type permet d'expliquer un certain nombre d'effets, notamment au niveau de l'humidité et de la température de la membrane. Le contrôle de ces variables est indispensable pour le bon fonctionnement de la pile à combustible.

La résolution de l'équation de conservation de masse, de chaleur et du potentiel par la méthode des différences finis suivant un schéma implicite permet de comprendre les phénomènes ayant lieu à l'intérieur de la membrane.

L'analyse détaillée des résultats obtenus par la solution du modèle permet d'observer plusieurs phénomènes.

L'effet de la densité de courant sur la concentration d'eau démontre qu'un courant élevé favorise l'entraînement des molécules d'eau de l'anode à la cathode, ceci provoque la déshydratation de la membrane. et après nos calculs, le phénomène est mauvais pour le fonctionnement de la pile et doit être évité.

Un gradient positif de pression établit entre l'anode et la cathode peut servir à transporter l'eau du côté cathode de la membrane vers le côté anode.

On remarque que la température augmente brusquement avec un gradient de pression positif établi entre l'anode et la cathode.

Les résultats montrent que si la densité de courant augmente, la température change brusquement sur le côté d'anode. C'est ce qui explique qu'un courant élevé pousse la température à augmenter et à devenir de plus en plus non uniforme.

Une amélioration du potentiel de la membrane avec augmentation de la température, peut être expliquée par deux raisons :

Premièrement la diffusion augmente avec une température plus élevée. et deuxièmement l'accroissement de celle-ci engendre une amélioration ionique du Nafion, le matériau de la membrane.

Un gradient positif de pression entre l'anode et la cathode favorise l'accroissement de la diffusion et de la teneur en eau. Cela engendre une amélioration de la tension de la membrane.

Une densité de courant plus élevée provoque une chute de tension à travers la membrane, qui est le résultat du dessèchement de cette dernière.

Ces simulations permettent aussi de comprendre le fonctionnement de la membrane. Plus la pression transmembranaire augmente plus la concentration d'eau augmente dans celle-ci, l'hydratation de cette dernière est très importante pour son fonctionnement. Un dessèchement provoque sa détérioration. Pour aboutir à un bon fonctionnement il est donc nécessaire d'augmenter la pression si le courant est important. Une pression cathodique plus importante que la pression anodique est préférable. La membrane fonctionne mieux à haute température si le courant est élevé.

## REFERENCES

1. Stéphanie W, «étude par spectroscopie d'impédance électrochimique de piles à combustible à membrane échangeuse de proton » DEA électrochimie INPG, institut national polytechnique de Grenoble, juillet 2001.
2. Hsieh S. S, Yang S.H, « Study of operational parameters on the performance of micro PEMFCs with different flow fields», Department of Mechanical and Electro-Mechanical Engineering, National Sun Yat-Sen University, 804, Taiwan, ROC
3. Nedjib D, Dongming Lu, «Influence of heat transfer on gas and water transport in fuel cells», Institute for Integrated Energy Systems, University of Victoria, P.O. Box 3055, Victoria, BC, V8W 3P6 Canada, may 2000.
4. « Fuel Cell Handbook (Fifth Edition) », EG&G Services, Parson, Inc. Sciences Applications International Corporation.
5. Benchrif R, Zejli D, «Piles à combustible, mode efficace et propre de production d'électricité» Centre National de Recherche Scientifique et Technique, juillet 2004.
6. DeFrancesco M, Arato E, Costa P, «Transport phenomena in membranes for PEMFC applications: an analytical approach to the calculation of membrane resistance » Dipartimento di Ingegneria Ambientale, Università di Genova, Via Opera Pia 15, 16145 Genoa, Italy
7. Ramousse J, Deseure J, «Modelling of heat, mass and charge transfer in a PEMFC single cell» Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée, UMR 7563 CNRS, INPL, UHP, 2, Avenue de la Forêt de Haye, BP 160, 54504 Vandoeuvre, France
8. Guillaume F, «Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques» Doctorat de l'institut National Polytechnique de Toulouse, septembre 2005.
9. Eaton B. M., «One Dimensional, Transient Model of Heat, Mass, and Charge Transfer in a Proton Exchange Membrane»,
10. Mahmah .B, «Simulation Numérique Unidimensionnelle du Phénomène de Transfert de Chaleur, Masse et Charge dans une Pile à Combustible à Membrane Echangeuse de Protons»
11. Ronald K.A., Mallant «PEMFC systems: the need for high temperature polymers as a consequence of PEMFC water and heat management » Energy Research Centre of the Netherlands (ECN), P.O. Box 1, 1755 ZG Petten.

12. Tuomas M, «Design and Experimental Characterization of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells» Helsinki university of technology Department of Engineering Physics and Mathematics.
13. Hong S, Hongtan L, « PEM fuel cell performance and its two-phase mass transport» Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shanxi 710049, PR China, Department of Mechanical Engineering, University of Miami, Coral Gables, FL 33124, USA
14. Yun W, ChaoY .W, «Simulation of flow and transport phenomena in a polymer electrolyte fuel cell under low-humidity operation»Department of Mechanical and Nuclear Engineering, Electrochemical Engine Center (ECEC), The Pennsylvania State University, University Park, PA 16802, USA
15. Wei-Mon .Y, Falin .C, « Analysis of thermal and water management with temperature-dependent diffusion effects in membrane of proton exchange membrane fuel cells», Department of Mechatronic Engineering, Huafan University, Shih Ting, Taipei 223, Taiwan, ROC
16. Mehdi A, Soosan R, «Effects of operating parameters on performance of a proton exchange membrane fuel cell » Department of Chemical Engineering, School of Engineering, Razi University, Kermanshah, Iran.
17. Shah A , Kim G.S, Gervais W, « The effects of water and microstructure on the performance of polymer electrolyte fuel cells»Ballard Power Systems, 4343 North Fraser Way, Burnaby BC, Canada V5J 5J9, Department of Mathematics, Michigan State University, East Lansing, MI 48824, USA
18. Karimi1 G, X. Li, «Electroosmotic flow through polymer electrolyte membranes in PEM fuel cells » Department of Mechanical Engineering, University of Waterloo, 200 University Avenue West, Waterloo, Ont., Canada N2L 3G1
19. Wolfgang F, «Modélisation et caractérisation d'une pile à combustible du type PEM» Doctorat de l'institut National Polytechnique de Lorraine, août 2003.