

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



**UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA 1
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE MECANIQUE**

Projet de Fin d'Etudes pour l'obtention du Diplôme de Master en Energétique

**THEME :
ANALYSE THERMODYNAMIQUE D'UN SYSTEME DE PILE
A COMBUSTIBLE PEMFC**

Proposé et encadré par :

Promoteur : Dr. ABDI Hamid

Co-promoteur : Dr. KETFI Omar

Réalisé par :

OMRI Hocine

NOUI Ayoub

Année universitaire 2020/2021

Remerciements

*Nous voudrions tout d'abord adresser toutes nos gratitudee à notre promoteur **Dr. ABDI Hamid** et notre Co-promoteur **Dr. KETFI Omar** pour leurs patience, leurs disponibilité et surtout leurs judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion.*

Nous tenons à remercier les membres du jury pour leur précieux temps pour lire et revoir ce travail.

Nos remerciements vont également à tous les enseignants qui ont contribué à notre formation ainsi au Chef de Département de Mécanique. A tout le personnel du département de Mécanique.

Nous voudrions exprimer notre reconnaissance envers les amis et collègues qui ont apporté leur support moral et intellectuel tout au long de la réalisation de ce travail.

Enfin, nous voudrions exprimer notre gratitude à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

*Je dédie mon travail à mon père, ma mère, mes frères et mes sœurs qui ont fait des sacrifices
et crus en moi tout au long de mon parcours scolaire*

A mes chers neveux (Israa, Samir, Anfal, Abd Elghani et Rabah)

A ma famille et à tous mes amis et collègues.

A toute la famille du département de Mécanique.

Et à tous ceux que je connais de près ou de loin.

OMRI HOCINE

Dédicaces

Je dédie mon travail à mes très chers parents, mon frère et mes sœurs qui ont fait des sacrifices et crus en moi tout au long de mon parcours scolaire

A mon cher neveu (Wanis)

A toute ma famille et à tous mes amis et collègues.

NOUI AYOUB

ملخص

إن دراسة و نمذجة البطارية هو موضوع الساعة. و من بين الأنواع المختلفة لخلايا الوقود الحالية نجد خلية غشاء تبادل البروتونات (PEMFC) التي تستخدم في مجال النقل، لأغراض التطبيقات المحمولة والثابتة . وبالنسبة لهذه التطبيقات فإن التحكم في إدارتها يشكل تحدياً بالغ التعقيد، وذلك لأنه يتأثر بالإدارة المتزامنة لنقل الكواشف (الهيدروجين والأكسجين)، الماء (الناتج عن التفاعل) والحرارة في قلب البطارية. من أجل فهم أفضل لبعض الآثار والظواهر في نظام خلايا الوقود تستخدم النمذجة الحرارية للتنبؤ باستهلاك مختلف ملحقات النظام والطاقة الصافية الموصلة.

وتطابق نتائج المحاكاة إلى حد كبير النتائج التي تم الحصول عليها في الكتابات . كما عرضت معايير إختيار نقطة التشغيل على منحنى التيار الفولتي المميز .وبالإضافة إلى ذلك جرى تحليل تأثير درجة الحرارة وضغط التشغيل على سلوك البطارية والنظام العام.

الكلمات المفتاحية : البطارية، PEMFC، النمذجة الحرارية، الكفاءة العلمية.

Résumé

L'étude et la modélisation d'une pile à combustible sont un sujet d'actualité. Parmi les différents types de pile à combustible existante, la pile à membrane échangeuse de protons (PEMFC) est retenue dans le domaine du transport, pour les applications portables et stationnaires. Pour ces applications, la maîtrise de sa gestion présente un défi qui est très complexe, car elle est influencée par la gestion simultanée des transferts de réactifs (hydrogène et oxygène), de l'eau (produite par la réaction) et de la chaleur dans le cœur de la pile. Pour mieux comprendre certains effets et phénomènes dans le système de pile à combustible, on fait recours à une modélisation thermodynamique qui permette de prédire la consommation des différents accessoires du système et la puissance nette délivrée.

Les résultats de simulation sont fortement comparables à ceux obtenus dans la littérature. Les critères de choix du point de fonctionnement sur la courbe caractéristique courant-tension ont été également présentés. De plus l'influence de la température et la pression de fonctionnement sur le comportement de la pile et le système global ont été analysés.

Mots clés : Pile à combustible, PEMFC, modélisation thermodynamique, efficacité globale

Abstract

The study and modeling of a fuel cell are a topical topic. Among the different types of existing fuel cell, the Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) is used in the field of transportation, for portable and stationary applications. For these applications, the management control present a challenge that is very complex, because it is influenced by the simultaneous management of the reactants transfer (hydrogen and oxygen), water (produced by the reaction) and heat in the fuel cell. To better understand some effects and phenomena in the fuel cell system, thermodynamic modeling is used to predict the consumption of the various accessories of the system and the net power delivered.

The simulation results are highly comparable to those obtained in the literature. The criteria for selecting the operating point on the characteristic voltage-current curve were also presented. Moreover the influences of temperature and operating pressure on the behavior of the fuel cell and the overall system have been analyzed.

Keywords : Fuel cell, PEMFC, thermodynamic modeling, global efficiency.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Etat de l'art	3
1.1 Introduction	3
1.2 Etat des recherches	4
1.3 Le but de notre travail	7
Chapitre 2 : Généralités et principe de fonctionnement des piles à combustible	9
2.1 Introduction	9
2.2 Historique	10
2.3 Types de piles à combustible.....	12
2.4 Pile à combustible à membrane échangeuse de proton PEMFC	14
2.4.1 Rôles des composants de la pile PEMFC	16
a) Membranes polymères ioniques	16
b) les électrodes	16
c) les plaques bipolaires	17
d) Catalyseur	17
Les catalyseurs du coté anode	17
Les catalyseurs du coté cathode	18
2.4.2 Thermodynamique de la pile à combustible PEMFC	18
a) Energie et tension à vide	18
b) Rendements	20
c) Rendement en matière	20
d) Rendement en tension	21
e) Rendement énergétique	21
2.5 Système pile à combustible embarquée	21
Le conditionnement entrée-sortie anode	22
Le conditionnement entrée-sortie cathode	22
Le refroidissement et l'humidification	23
La conversion et l'exploitation de l'énergie électrique	23
2.6 Applications des piles à combustible	24
2.6.1 Applications portables	24
2.6.2 Applications stationnaire	24
2.6.3 Applications embarquées	25
2.7 Conclusion	25
Chapitre 3 : Modélisation thermodynamique du système de pile PEMFC	26
3.1 Introduction	26
3.2 Description du système de pile PEMFC	27
3.3 Elaboration du modèle mathématique	28
3.4 Modélisation mathématique de la pile PEMFC	28
3.4.1 Modèle de tension de la pile	28
Tension de Nernst	29
Polarisation d'activation	30
Polarisation ohmique	30
Polarisation de concentration	31
Tension de sortie de la pile PEMFC	31
3.4.2 Détermination des débits de gaz réactifs	32
3.4.3 Modélisation du débit de l'anode	33
3.4.4 Compresseur de circulation d'hydrogène	33

3.4.5 Mélange de gaz	34
3.4.6 Humidification de l'hydrogène	34
3.4.7 Échangeur de chaleur coté anode	35
3.4.8 Modélisation du flux cathodique	35
3.4.9 Modélisation de l'écoulement du liquide de refroidissement	36
3.5 Conclusion	37
Chapitre 4 : Résultat et interprétation	39
4.1 Introduction	39
4.2 Vérification et validation du modèle mathématique	39
Comparaison	41
4.3 Performances de la pile et du système	42
4.3.1 La caractéristique de la pile PS6	42
4.3.2 Critique choix du point nominal de fonctionnement	45
a) Disposition au point « A »	46
b) Disposition au point « B »	46
4.4 Influence de la température et de la pression d'entrée	48
4.4.1 Effet de la variation de la température d'entrée de la pile	48
4.4.2 Effet de la variation de la pression à l'entrée de la pile	53
4.5 Conclusion	59
Conclusion générale	60
Bibliographie	61

Liste des figures

Figure 2.1 : Une pile à combustible	9
Figure 2.2 : L'expérience de Sir William Grove /ClubPac/	11
Figure 2.3 : Projet Gemini	11
Figure 2.4 : Différents types des PACs	12
Figure 2.5 : Réactions chimiques de différentes piles	13
Figure 2.6 : Comparaison de la performance des PAC par rapport aux autres systèmes de production de puissance	14
Figure 2.7 : Les principaux composants d'une pile à combustible	15
Figure 2.8 : Schéma représente le fonctionnement d'une PEMFC	15
Figure 2.9 : Plaque bipolaire	17
Figure 2.10 : Schéma illustrant les différents éléments d'un système PàC	22
Figure 3.1 : Schéma de système de pile à combustible	27
Figure 4.1 : Schéma du système de pile à combustible	40
Figure 4.2 : Variation des surtensions en fonction de la densité du courant	43
Figure 4.3 : Variation de la tension de la cellule en fonction de la densité du courant	44
Figure 4.4 : Variation de la tension de la pile en fonction du courant	45
Figure 4.5 : Deux positions du point nominal d'opération d'une cellule PEMFC avec leurs atouts et désavantages	46
Figure 4.6 : Variation de la tension, du rendement et de la densité de puissance en fonction de la densité du courant	47
Figure 4.7 : Variation des températures en fonction de la température à l'entrée de la pile ...	50
Figure 4.8 : Variation des puissances consommées en fonction de la température à l'entrée de la pile	50
Figure 4.9 : Variation de la puissance totale consommée en fonction de la température à l'entrée de la pile	51
Figure 4.10 : Variation de la puissance en fonction de la température à l'entrée de la pile ...	52
Figure 4.11 : Variation du rendement en fonction de la température à l'entrée de la pile ...	52
Figure 4.12 : Variation des températures en fonction de la pression à l'entrée de la pile	54
Figure 4.13 : Variation de la pression à la sortie en fonction de la pression à l'entrée de la pile	55
Figure 4.14 : Variation de la puissance consommée en fonction de la pression à l'entrée de la pile	56

Figure 4.15 : Variation de la puissance consommée par le compresseur d'air en fonction de la pression à l'entrée de la pile	56
Figure 4.16 : Variation de la puissance totale consommée en fonction de la pression à l'entrée de la pile	57
Figure 4.17 : Variation de la puissance développée et puissance nette de la pile en fonction de la pression à l'entrée de la pile	58
Figure 4.18 : Variation du rendement en fonction de la pression à l'entrée de pile	58

Liste des tableaux

Tableau 2.1 : Caractéristiques des piles à combustible	13
Tableau 4.1 : Paramètres géométriques et de fonctionnement du système d'alimentation ...	39
Tableau 4.2 : Nomenclature des paramètres	41
Tableau 4.3 : Comparaison entre résultats de l'article et ceux de la présente	42
Tableau 4.4 : Caractéristique de la pile PEMFC de type PS6	43
Tableau 4.5 : Autres paramètres d'entrée du programme de calcul	48
Tableau 4.6 : Effet de la variation de la température des gaz à l'entrée de la pile sur la densité du courant	49
Tableau 4.7 : Effet de la variation de la pression des gaz à l'entrée de la pile sur la densité du courant	53

Liste des symboles

A	La surface active de la membrane	[cm ²]
C_p	La chaleur spécifique à pression constante	[j/g.K]
d	La teneur en humidité	–
E_{Nernst}	Potentiel thermodynamique de la réaction	[V]
F	Constante de faraday	[C/mol]
g_{O_2}	La fraction de masse d'oxygène dans l'air	[%]
i	Le courant électrique	[A]
J	La densité du courant	[A/cm ²]
J_{max}	La densité de courant maximale	[A/cm ²]
LHV	La tension de la cellule	[V]
l	L'épaisseur de la membrane	[cm]
\dot{m}	Débit massique	[kg/s]
\dot{m}_{air}	Débit massique de l'air	[kg/s]
\dot{m}_{H_2-in}	Débit massique d'hydrogène à l'entrée de la pile	[kg/s]
\dot{m}_v	Le débit massique de la vapeur d'eau dans le gaz humide	[kg/s]
M_{dg}	La masse moléculaire relative du gaz sec	[g/mol]
M_v	La masse moléculaire relative de la vapeur d'eau	[g/mol]
n	Nombre des cellules	–
P_a	La pression des gaz à l'entrée de l'anode	[atm]
P_c	La pression des gaz à l'entrée de la cathode	[atm]
P_{hg}	La pression du gaz humide	[atm]
P_{H_2}	Pression partielle d'hydrogène	[atm]
P_{O_2}	Pression partielle de l'oxygène	[atm]
$P_{H_2O}^{sat}$	La pression de saturation de la vapeur d'eau	[atm]
Q_{sh}	La puissance de la chaleur rejetée par la pile à combustible	[W]
R	Constante universelle du gaz	[J/K.mol]
R_{hg}	La constante spécifique du gaz	[j/g.K]
R_c	Résistance équivalente de la membrane à la conduction des protons	[Ω]
R_M	Résistance équivalente de contact à la conduction des électrons	[Ω]
RH_a	L'humidité relative de la vapeur d'eau à l'anode	[%]
RH_c	L'humidité relative de la vapeur d'eau à la cathode	[%]

S_a	Le coefficient stœchiométrique de l'hydrogène	–
S_c	Le coefficient stœchiométrique cathodique	–
S_{H_2}	Le coefficient stœchiométrique de l'hydrogène	–
T	Indique la température de fonctionnement de la pile	[K]
T_{ref}	Température de référence	[K]
V_{act}	Surtension activation	[V]
V_{conc}	Surtension de concentration	[V]
V_{cell}	Tension de la cellule	[V]
V_{ohm}	Surtension ohmique	[V]
V_s	La tension de la pile	[V]
W_{ac}	La puissance consommée par le compresseur d'air	[W]
W_{ahe}	La puissance de l'échangeur électrique anodique	[W]
W_{che}	La puissance de l'échangeur électrique cathodique	[W]
W_{hc}	La puissance consommée par le compresseur à recirculation d'hydrogène	[W]
W_{net}	La puissance nette du système PEMFC	[W]
W_P	La puissance totale consommée par les auxiliaires du système PEMFC	[W]
W_{stack}	La puissance électrique de la pile	[W]
$W_{th-stack}$	La puissance thermique de la pile	[W]
W_{wp}	La puissance consommée par la pompe à eau	[W]
ΔG	Changement d'énergie libre	[J/K.mol]
ΔS	Changement d'entropie	[J/K.mol]
η_{ac}	Le rendement du compresseur d'air	[%]
η_{el-st}	Le rendement électrique et thermique de la pile	[%]
$\eta_{énergie}$	Rendement énergétique	[%]
η_{hc}	Rendement du compresseur de recirculation de l'hydrogène	[%]
η_{mat}	Rendement en matière	[%]
η_{power}	L'efficacité énergétique du système	[%]
η_{tens}	Rendement en tension	[%]
η_{wp}	Le rendement de la pompe à eau	[%]

Lettres grecques

ξ_1, ξ_2, ξ_3 et ξ_4	Coefficients paramétriques semi-empiriques de chaque modèle de cellule	—
ρM	La résistivité de la membrane	[Ω cm]
β	Constante empirique	—
λ	Teneur en eau	—
γ	Rapport isentropique	—

Abréviations

PEMFC : Pile à combustible à membrane échangeuse de proton.

GIEC : Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat.

PAC : Pile à combustible.

EnR : Energies Renouvelables.

MDE : Maîtrise de la Demande en Electricité.

GES : Gaz à effet de serre.

AME : Assemblage-membrane-électrode.

HOR : L'oxydation de l'hydrogène gazeux.

ORR : Réaction de réduction de l'oxygène gazeux.

CDER : Centre développement des énergies renouvelables.

AFC : Pile alcaline.

PAFC : Pile à acide phosphorique.

DMFC : Pile à méthanol direct.

SOFC : Pile à oxyde solide.

MCFC : Pile à carbonates fondus.

EME : Electrode membrane électrode.

PCI : Pouvoir calorifique inférieur.

PCS : Pouvoir calorifique supérieur.

Introduction générale

De nos jours, l'intérêt pour l'utilisation des énergies renouvelables ne cesse de se développer. Plusieurs facteurs rentrent en jeu comme le réchauffement climatique, la hausse des prix de l'énergie. Le réchauffement climatique est un constat étayé par des rapports scientifiques. Les causes du réchauffement sont attribuées à l'activité humaine et essentiellement aux émissions de gaz à effet de serre dégagés par l'utilisation des énergies conventionnelles (gaz, pétrole...). Selon le groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC), l'activité humaine est impliquée dans plus de 90% du réchauffement climatique. Les objectifs actuels sont de développer des systèmes à énergie renouvelables pour la production d'électricité et de limiter les gaz à effets de serre.

Les prochaines décennies, la stagnation probable de la production de pétrole vers 2030, la concentration de la production du pétrole brut au Proche Orient et les conséquences du changement climatique obligeront les gouvernements à employer l'énergie de façon plus efficace et à recourir à de nouvelles sources d'énergie moins polluantes. L'hydrogène se présente comme une solution très prometteuse. Sa capacité de stockage, de l'ordre de 30000 Wh/Kg, a conduit au développement de nouvelles technologies à base de piles à combustible. Les piles à combustibles sont parmi les systèmes les plus efficaces qui permettent de convertir l'énergie chimique de l'hydrogène en électricité et en chaleur. Ces derniers s'étendent sur plusieurs domaines : stationnaires ou embarquées [1]. Ce qui explique la raison pour laquelle ils ont attiré beaucoup d'attentions au cours de ces dernières années. De plus, elles permettent que de, faibles pollutions, des efficacités élevées, des réponses dynamiques supérieures et des bonnes stabilités. Les piles à combustible peuvent être utilisées dans des applications telles que le transport, les systèmes de production d'énergie fixes et portables.

Dans notre travail, nous nous intéressons à un système de pile à combustible appelées PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell). Ce type de pile domine le marché puisqu'elles conviennent à de nombreuses applications portables et stationnaires. Balayant des gammes de puissance de quelques mW à quelques kW, elles possèdent de bonnes performances et offrent des conditions de fonctionnement moins contraignantes que les autres familles de PAC. Elles sont pressenties pour remplacer les moteurs thermiques dans le domaine de transport [1].

Le système étudié est composé principalement d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons ainsi que les différents accessoires tels que, le compresseur, les

humidificateurs, les échangeurs de chaleurs et la pompe d'alimentation en eau de refroidissement. Il s'agit principalement d'adopter un modèle thermodynamique qui permette de prédire les puissances consommées par les différents accessoires du système pile, d'évaluer la puissance nette ainsi que l'efficacité globale sous des conditions opératoires spécifiques.

Le mémoire est divisé en quatre chapitres :

- ✓ Dans le premier chapitre, nous présentons un état de l'art sur les travaux de recherche effectués sur l'analyse thermodynamique des systèmes de pile à combustible PEMFC.
- ✓ Dans le second chapitre, nous donnons des généralités sur les piles à combustible, on commence par un bref historique, il est suivi le principe de fonctionnement, ainsi que la description des éléments constituant la pile à combustible à membrane échangeuse de protons.
- ✓ Dans le troisième chapitre on s'intéresse à la modélisation thermodynamique d'un système de pile à combustible à membrane échangeuse de protons PEMFC.
- ✓ Dans le quatrième chapitre on expose les résultats obtenus avec leurs discussions.

Nous terminons notre travail par une conclusion générale.

Chapitre 1

Etat de l'art

1.1 Introduction

Il existe depuis près de 50 ans une réflexion concernant l'écologie, l'environnement et les changements climatiques. Utiliser les Energies Renouvelables (EnR), appliquer à la Maîtrise de la Demande en Electricité (MDE), et valoriser les systèmes énergétiques via de la cogénération sont des solutions pour parer au réchauffement climatique. L'utilisation de ces solutions est en constante augmentation depuis ces dernières années [2].

La production électrique, à partir des sources renouvelables d'énergies a l'avantage de ne pas émettre des gaz à effet de serre (GES). Malheureusement, ces sources sont pour la plupart intermittentes. Pour parer à cet inconvénient, et afin de maîtriser la régulation des flux électriques sur un réseau, ces sources doivent être couplées avec des systèmes de stockages. Un des moyens très prometteur, puisque non polluant, est l'hydrogène. On appelle généralement ce type de couplage : systèmes hybrides EnR/H₂ [2].

L'hydrogène est l'élément le plus abondant de notre univers, c'est un carburant non polluant et non toxique dont la combustion ne rejette que de l'eau. Il est léger et énergétique, sa densité d'énergie (120 MJ/kg) est élevée comparée à celle de l'essence (45 MJ/kg). Sa densité d'énergie volumique est en revanche plus faible, en effet un litre d'essence équivaut, sur le plan énergétique, à 4,6 litres d'hydrogène comprimé à 700 bars [3].

L'un des systèmes qui permet de convertir l'énergie chimique de l'hydrogène en énergie électrique est communément, c'est le moyen par excellence pour utiliser ce vecteur énergétique afin d'alimenter des charges électriques, notamment dans le cadre du transport. Les piles à combustible sont encore à ce jour des sources à fort courant et à faible niveau de tension. Leur utilisation dans des chaînes de traction de véhicule passe souvent par une élévation de la tension en utilisant des convertisseurs statiques adaptés.

Dans une pile à combustible à membrane échangeuse de protons PEMFC, l'hydrogène se combine avec l'oxygène de l'air pour produire de l'électricité en ne rejetant que de l'eau. Le cœur de la pile est appelé assemblage-membrane-électrode AME car il est constitué de deux électrodes - anode et cathode - séparées par une membrane polymère. Dans chacune des deux électrodes une demi-réaction électrochimique aura lieu. Les électrodes sont alimentées en gaz réactifs via les plaques distributrices. Les protons migrent de l'anode à la cathode au

travers de la membrane, tandis que les électrons sont transmis d'une électrode à l'autre via le circuit extérieur pour alimenter une charge électrique

- à l'anode a lieu l'oxydation de l'hydrogène gazeux (HOR) pour donner des protons et des électrons.
- à la cathode a lieu la réaction de réduction de l'oxygène gazeux (ORR).

La réaction globale s'accompagne d'une production d'eau, d'électricité et de chaleur.

Une cellule délivre donc une tension théorique d'environ 1.2V. Afin d'augmenter la tension de sortie, les constructeurs empilent en série plusieurs cellules afin de former un stack. Le courant délivré dépend alors de la surface des mono cellules. L'alimentation en gaz des cellules est réalisée en général en parallèle.

Au cours de ces dernières années plusieurs travaux de recherche ont été intéressés à l'amélioration des performances des piles PEMFC.

1.2 Etat des recherches

Plusieurs chercheurs se sont intéressés sur l'étude thermodynamique des systèmes de piles à combustible PEMFC par l'utilisation de différentes approches et modèles mathématiques qui peuvent contribuer à maîtriser les paramètres de fonctionnement et de conception de la pile. Nous citons dans ce qui suit quelques travaux de recherches sur les systèmes de piles à combustible à membrane échangeuse de protons PEMFC :

F. Amrouche et al. 2005 : Cet article présente un modèle semi empirique basé sur les travaux d'Amphlett *et al.* Le modèle élaboré a été modifié et validé par des résultats de travaux expérimentaux effectués au Laboratoire Hydrogène Solaire - CDER. La modification du modèle électrochimique de Amphlett *et al* a été effectuée par la proposition d'un nouveau coefficient empirique lié au modèle physique des piles utilisées dans notre travail, cela en remplaçant le premier terme dans la formule de la polarisation d'activation qui est une valeur constante ($\xi_1 = - 0,948$) par ($\xi_1 = - 1,053$) dans le modèle proposé, pour redresser l'écart constant présenté par une valeur de (1,6036) entre les deux courbes de caractérisation expérimentale et théorique. Cet écart constant représente une chute de tension abrupte dans la zone d'activation due à l'incapacité des surfaces actives des électrodes poreuses qui sont plus petit (16 cm^2) dans la mesure où la minimisation de la polarisation d'activation exige une maximisation de la surface de la section du catalyseur disponible pour tenir les réactions. De plus, la modélisation de la cinétique électrochimique et de la conduction électrique des piles à

combustible PEMFC, permettre d'exploiter et d'améliorer les modèles existants avec l'optimisation et la validation des concepts selon des approches diverses dans des conditions optimales de fonctionnement de ces piles à combustible [4].

M.M. Hussain et al. 2005 : Dans cette étude une modélisation thermodynamique basée sur l'analyse énergétique et exergetique d'un système d'alimentation à pile à combustible PEM pour un véhicule léger a été réalisée. De plus, une étude paramétrique a été menée pour examiner l'effet des conditions de fonctionnement variables sur l'efficacité énergétique et exergetique du système. Ils ont constaté qu'avec l'augmentation de la charge externe (densité actuelle), la différence entre la puissance brute de la pile et la puissance nette du système augmente en raison de l'augmentation des charges parasites. L'efficacité énergétique et l'efficacité exergetique du système augmentent avec l'augmentation de la température de fonctionnement de la pile. Bien que le fonctionnement à haute pression entraîne une augmentation de la charge parasite car la puissance consommée par le compresseur augmente, il a été constaté que la puissance nette produite par le système augmente avec l'augmentation de la pression, ceci engendre une augmentation de l'efficacité exergetique du système. Aucune augmentation appréciable de l'efficacité énergétique et exergetique n'a été constatée avec l'augmentation de la stœchiométrie de l'air [5].

M. Belatel et al. 2012 : Cette étude porte essentiellement sur la modélisation en 2D et 3D d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons PEMFC utilisée pour la production d'énergie électrique. Un modèle électrochimique stationnaire avec une géométrie plane a été adopté. Le système d'équations obtenu a été résolu et le programme numérique a été réalisé sous Matlab. En vue de fournir des résultats les plus objectifs possibles, les auteurs ont recensées les différentes sources d'incertitudes expérimentales dans l'analyse des données. Des interactions entre les facteurs sont aussi décelées, tel que l'influence de la température, la pression sur la tension, le rendement et la puissance [6].

ARAB Lydia et al. 2016 : Dans ce travail plusieurs manipulations ont été effectuées afin de mieux comprendre le fonctionnement des piles PEMFC. Les différentes manipulations ont permis de remarquer qu'il s'agit d'une technologie simple, mais elle est en même temps délicate à l'utilisation parce que plusieurs phénomènes contribuent au bon fonctionnement de cette dernière. Le choix concerne au début de commencer à étudier une cellule élémentaire avant d'entamer l'assemblage, ceci a permis de mieux comprendre les processus

électrochimiques et dynamiques à l'intérieur d'une seule cellule. Il a été conclu que : l'architecture de la pile, l'humidification de la membrane ainsi que les conditions opératoires jouent un rôle prépondérant qui influence les performances de cette dernière. De plus il a été constaté que l'humidification adéquate de la membrane ainsi qu'une température, pression et concentration des gaz réactifs appropriés sont des conditions qui adhèrent au bon fonctionnement de la pile. D'autre part il est à signaler que l'augmentation de la température est indispensable pour améliorer les performances, mais en même temps elle entraîne l'assèchement de la membrane ; dans le cas contraire, le problème d'inondation peut avoir lieu. L'augmentation de la pression a pour effet d'améliorer le transfert de matière qui se traduit par une réduction des polarisations d'activation et de concentration , cela surtout à des fortes densités de courant, mais si elle dépasse un certain seuil, elle peut perforer la membrane, c'est pour cela, qu'il est indisponible de trouver le meilleur compromis entre ses paramètres pour augmenter la conductivité de la membrane et avoir un bon aménagement des fluides et de la chaleur à l'intérieur de la pile. Les différents testes effectués dans ce travail ont permet de constituer une base de données expérimentale pour la modélisation [7].

Xi Chen et al. 2017 : Dans cette étude, un modèle thermodynamique du système PEMFC de 5 kW de puissance concernant les principaux composants auxiliaires a été développé et est validé par des données expérimentales. Des études paramétriques en termes de comparaisons sur les performances énergétiques électriques et thermiques de la pile à combustible et du système global ont été réalisées. Les influences de la variation des principaux paramètres de fonctionnement (la température de fonctionnement, l'humidité relative du gaz à l'entrée, les pressions de gaz l'entrée de l'anode et de la cathode et la densité de courant) ont été discutées. Les résultats obtenus ont permet de noter que les effets des ces paramètres sur les performances du système de pile à combustible sont remarquables [8].

Tayfun Ozgur et al. 2018 : Dans cette étude, les analyses énergétiques et exergetiques d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEM) de 1 kW de puissance ont été étudiées. Un banc d'essai a été mis en place pour analyser les efficacités du système sur la base des première et deuxième lois de la thermodynamique. Dans ce mécanisme, l'hydrogène pur a été directement utilisé comme combustible dans la formation de gaz comprimé. La pureté de l'hydrogène était supérieure à 99,99 %. Les performances du système ont été étudiées à travers des études expérimentales sur l'énergie et des études paramétriques sur l'exergie par la variation de la pression et la température de fonctionnement. Les résultats ont

montré que le rendement énergétique de la pile à combustible PEM est de 45,58 % pour l'étude expérimentale et de 41,27 % pour l'étude paramétrique à pleine charge. De plus, des améliorations de performances de 2,25 % et 4,2 % ont été obtenues en la modification du rapport de température de fonctionnement (T/T_0 , T_0 : température ambiante) de 1 à 1,2 et le rapport de pression de fonctionnement (P/P_0 , P_0 : pression atmosphérique) de 1 à 2, respectivement [9].

Liu G et al. 2019 : La pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEM) (PEMFC) est indispensablement équipée d'une série de composants auxiliaires qui consomment une quantité considérable d'énergie électrique délivrée par la pile. Il est nécessaire donc d'étudier la conception et le fonctionnement du système d'alimentation de la PEMFC pour avoir des meilleures performances du système. L'étude présentée par LiuG et al. concerne le développement d'un modèle thermodynamique pour un système de PEMFC. La simulation a été effectuée, et la distribution de puissance de chaque composant auxiliaire du système, la puissance nette et le rendement énergétique du système ont été obtenus. Ce système utilise l'eau du circuit de refroidissement de la pile pour préchauffer les gaz à l'admission afin d'économiser l'énergie consommée. Sur cette base, une analyse exergetique est appliquée sur le système. Les résultats ont montré que la pile à combustible et l'échangeur de chaleur sont les deux composants qui provoquent le plus de pertes d'exergie. De plus, les performances du système sous diverses températures à l'entrée de la pile et différentes densités de courant sont également analysées. Il a été constaté que la puissance nette, l'efficacité énergétique et l'efficacité exergetique du système atteignent le maximum lorsque la température à l'entrée de la pile est environ 348,15 K. L'efficacité énergétique et exergetique sont plus meilleures pour des densités de courant plus faibles [10].

1.3 Le but de notre travail

Ce travail a pour objectif de modéliser un système de pile à combustible à membrane échangeuse de protons PEMFC. Ce dernier est composé d'une pile à combustible, de deux échangeurs de chaleur, d'un réservoir d'eau, de pompe à eau et de composants de traitement des gaz à l'entrée (humidificateur et compresseur), ces auxiliaires consomment une quantité considérable de l'énergie électrique délivrée par la pile, de cela, il est indispensable de quantifier les puissances consommées par ces auxiliaires afin de déterminer la puissance nette à la sortie du système. Une fois que le modèle thermodynamique est établie, un programme de calcul sera élaboré sous Matlab. En premier lieu, les résultats de simulation seront vérifiés avec ceux présentés par Guokun Liu et al. pour des mêmes conditions de fonctionnement. En

deuxième lieu le modèle ainsi que le programme de calcul seront utilisés pour la détermination des performances du système utilisant une pile PEMFC de type PS6 ayant une puissance nominale de 6KW. Une étude paramétrique sur les performances du système sera également considérée.

Chapitre 2

Généralités et principe de fonctionnement des piles à combustible

2.1 Introduction

Une pile à combustible (PAC) est un dispositif électrochimique qui permet de convertir directement l'énergie chimique interne d'un combustible en énergie électrique sans aucun processus thermique ou mécanique (figure 2.1). C'est un système qui ne produit pratiquement pas de nuisances sonores, puisqu'il ne comporte pas de composants mécaniques en mouvement, comme les turbines et les moteurs. De plus, le courant électrique est produit tant que la pile est alimentée conjointement en combustible (hydrocarbures, alcools, biomasse, gaz naturel, hydrogène) et en comburant (oxygène de l'air). C'est ce qui la différencie des batteries, accumulateurs et autres piles, où se trouve stockée sous forme chimique une quantité limitée d'énergie électrique et qui doivent soit être rechargés lorsque c'est possible (batterie de véhicule), soit être remplacés (piles pour poste de radio) [11].

Dans ce chapitre nous présentons le principe de fonctionnement d'une pile à combustible (PAC). Le chapitre est organisé comme suit : au début nous donnons un bref historique sur le développement des piles à combustibles et leurs classifications, plus de détails sont donnés sur les piles à combustibles à membrane échangeuse de protons, leurs principaux composants, puis le rôle des éléments constituant la pile PEMFC. Un rappel thermodynamique sur la pile PEMFC est aussi présenté. A la fin du chapitre nous présentons les applications de la pile à combustible PEMFC.

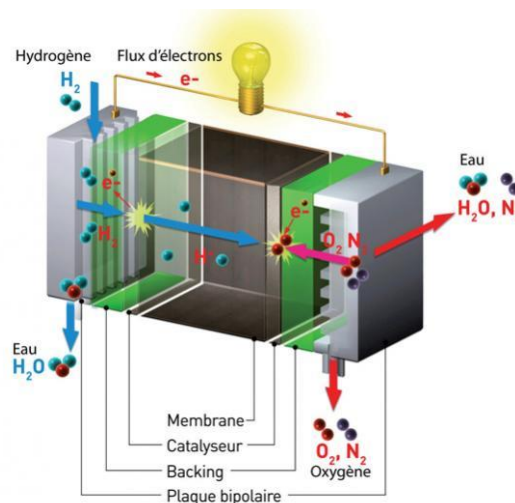


Figure 2.1: Une pile à combustible [12].

2.2 Historique

La découverte du principe de la pile à combustible remonte à 1839. Toutefois elle ne resta pendant de nombreuses années qu'une simple curiosité scientifique, son utilisation n'étant alors pas une nécessité.

Cette découverte s'est effectuée en plusieurs étapes. En effet, à la période des précurseurs succéda un relatif abandon de près d'un siècle avant une « redécouverte » vers la fin du 20^e siècle de cette technique, relancée par les préoccupations environnementales liées à l'aggravation de l'effet de serre.

Le premier pas vers la pile à combustible a été réalisé en 1806 par le chimiste et physicien anglais Sir Humphry Davy qui en réalisant l'électrolyse de l'eau pure obtient distinctement de l'hydrogène et de l'oxygène dont il constate qu'ils sont les seuls produits. L'électrolyse de l'eau consistant, à l'aide d'un courant électrique (décomposer l'eau en hydrogène et oxygène gazeux), certains scientifiques se sont alors intéressés à effectuer le processus inverse afin de générer un courant électrique à partir de l'hydrogène et de l'oxygène.

Néanmoins, la découverte du principe de la pile à combustible n'intervient qu'en 1839 quand le scientifique suisse Christian Friedrich Schönbein observe en réalisant une électrolyse que lorsqu'il coupe l'alimentation, les produits donnent lieu pendant quelques secondes à un courant électrique de sens inverse à celui appliqué pour réaliser l'expérience. En 1839, lors d'une conférence scientifique à Birmingham, Schönbein rencontre l'avocat et chimiste anglais Sir William Robert Grove qui travaillaient à l'époque sur les batteries électriques.

Par la suite, les deux chercheurs entretiennent une correspondance et mettent en commun leurs découvertes. Ceci débouche sur la célèbre expérience de Grove (figure 2.2) avec une pile à combustible: il s'agissait d'une cellule hydrogène-oxygène avec des électrodes de platine poreux et de l'acide sulfurique comme électrolyte. Nous sommes en 1845, Grove génère un courant sur le principe inverse de l'électrolyse de l'eau, c'est la première pile à combustible [13].

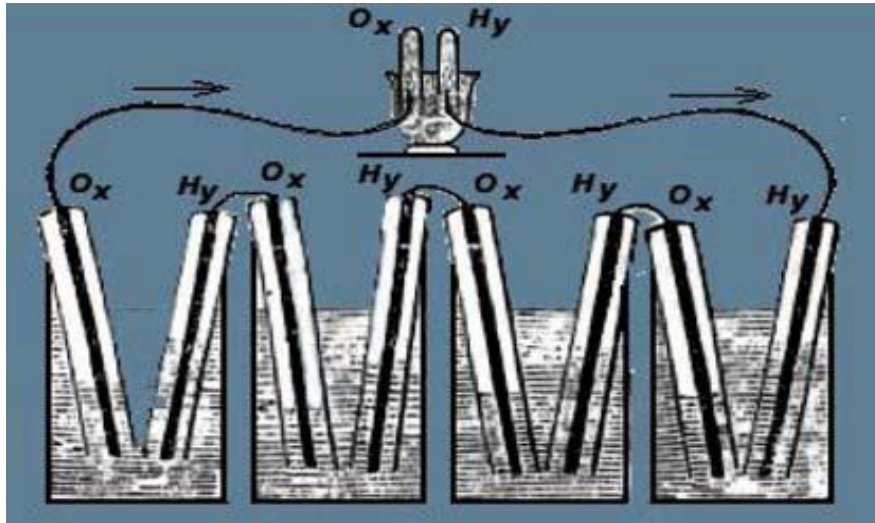


Figure 2.2: L'expérience de Sir William Grove /ClubPac/ [13].

Par la suite, la pile à combustible resta plus ou moins en latence durant près d'un siècle et après quelques légères améliorations par différents scientifiques du début du 20ème siècle, c'est Francis T. Bacon qui en 1935 enclenche le progrès le plus important en réalisant un prototype de pile à combustible remplaçant l'électrolyte acide par un électrolyte alcalin. L'avantage de ce dernier est d'être moins corrosif pour les électrodes. Cette pile à combustible aboutira en 1953 sur la création d'un premier générateur électrique de 1kW. Le principe physique est établi, des dizaines de laboratoires et d'industriels vont se lancer dans les piles à combustible.

Néanmoins les coûts restant très élevés, ils sont un obstacle important à son utilisation, hormis pour la NASA qui peut se permettre de tels investissements. Ainsi elle l'utilise, avec succès, comme générateur électrique pour les missions Gemini et Apollo en 1963 et 1968 (figure 2.3).

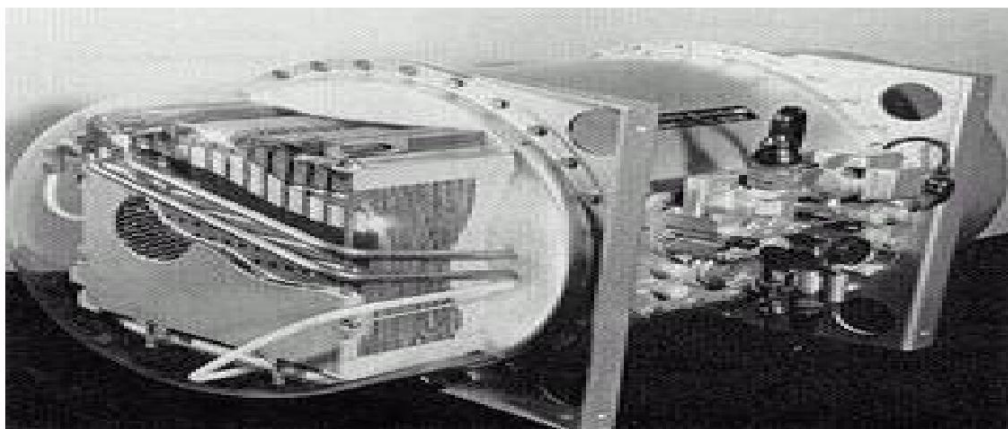


Figure 2.3: Projet Gemini [13].

Chapitre 2 : Généralités et principe de fonctionnement des piles à combustible

Dans les années 1980 alors que les Etats-Unis et le Japon ont poursuivi de manière très active leurs recherches, l'Europe (à l'exception de l'Allemagne) va se désintéresser de ces travaux.

Ainsi, depuis sa découverte la pile à combustible a connu de nombreuses améliorations (perfectionnement des électrodes, optimisation de la température de fonctionnement ...), mais le principe a resté le même [13].

2.3 Types de piles à combustible

La classification des piles à combustible se fait généralement selon la nature de l'électrolyte, la température de fonctionnement de la pile et, d'autre part, le type d'ions assurant la conduction ionique (figure 2.4). On peut citer :

- La pile à membrane échangeuse de proton (PEMFC, Polymère électrolyte fuel cell) (80°C)
- DMFC: Pile alimentée directement par méthanol (Direct Methanol Fuel Cell) (60°C-100°C)
- La pile à combustible alcaline (AFC, Alkaline fuel cell) (100°C)
- La pile à acide phosphorique (PAFC, Phosphoric acid fuel cell) (200°C)
- La pile à carbonates fondus (MCFC, Molten carbonate fuel cell) (700 °C)
- La pile à électrolyte solide (SOFC, Solid oxide fuel cell) (800°C-1000°C).

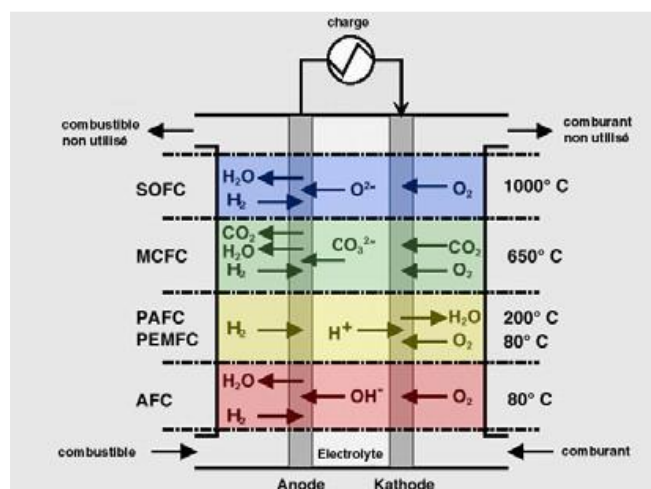


Figure 2.4: Différents types des PACs [14].

Le tableau (2.1) regroupe les différents types de pile à combustible :

Chapitre 2 : Généralités et principe de fonctionnement des piles à combustible

Tableau 2.1: Caractéristiques des piles à combustible [15].

Type de pile	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Les différents types de pile à combustible. Electrolyte	KOH Solution	Membrane Polymère Conductrice De protons	Membrane Polymère Conductrice de protons	Acide Phosphorique	Li_2CO_3 et KCO_3 fondu dans une matrice $LiAlO_2$	ZrO_2 et Y_2O_3
Ions dans l'électrolyte	OH^-	H^+	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Niveau de température	60-80°C	60-100°C	60-100°C	180-220°C	600-660°C	700-1000°C
Combustible	H_2	H_2 (Pur ou reformé)	Méthanol	H_2 (Pur ou reformé)	H_2 (Pur ou reformé)	H_2 (Pur ou reformé)
Oxydants	O_2	Air	Air	Air	Air	Air
Domaines d'application	Spatial	Automobile Portable, Cogénération Maritime	Portable	Cogénération	Cogénération Production centralisée, d'électricité, maritime	Cogénération Production centralisée, d'électricité, maritime

La figure 2.5 présente les réactions à l'anode et à la cathode. Les PAC sont groupées en fonction du type d'ion qui assure le transfert de charge.

Systèmes	Anode	Electrolyte	Cathode	Température
AFC	$H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	OH^-	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$	60-80 °C
PEMFC PAFC DMFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	H^+	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	60-220 °C
MCFC	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$	CO_3^{2-}	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	600-660 °C
ITSOFC SOFC	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$ $CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$	O^{2-}	$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$	600-1000 °C

Figure 2.5: Réactions chimiques de différentes piles [16].

En comparaison avec les moteurs à combustion interne et les autres systèmes de production de puissance (turbine à gaze, etc.), les piles à combustible ont un rendement

Chapitre 2 : Généralités et principe de fonctionnement des piles à combustible

énergétique très élevé. La figure 2.6 présente une comparaison des performances des différents systèmes de production de puissance [16].

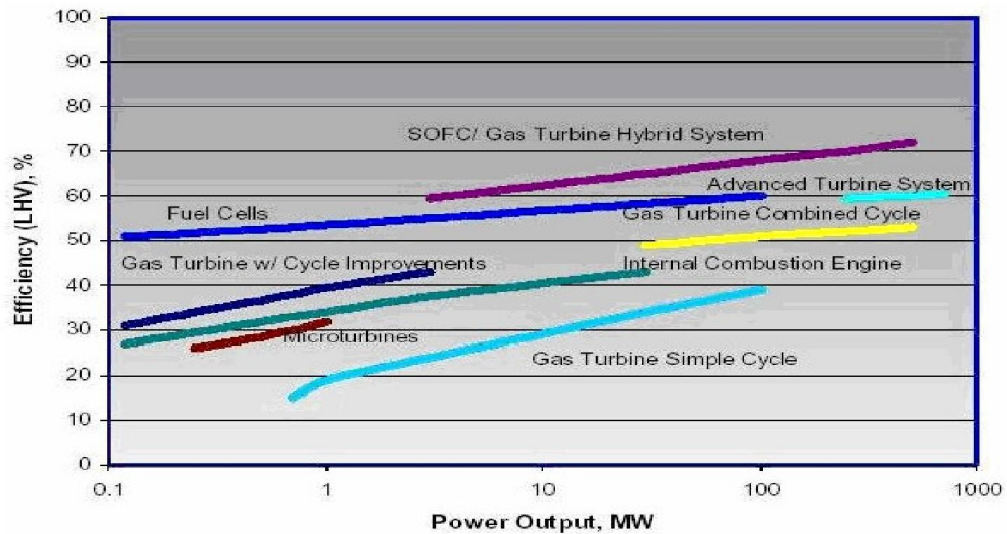


Figure 2.6: Comparaison de la performance des PAC par rapport aux autres systèmes de production de puissance [16].

Les PAC en général et les piles à électrolyte solide (SOFC) en particulier, couvrent tous les domaines de production de puissance de moins d'un MW à des centaines de MW. Leurs rendements en électricité varient de 50% à 60% et dépassent 70% pour les SOFC lorsque ce type de piles fonctionne en cycle combiné [16].

Nous présentons dans ce qui suit plus de détails sur la pile à membrane échangeuse de protons PEMFC.

2.4 Pile à combustible à membrane échangeuse de proton PEMFC

Une pile à combustible PEMFC est constituée des trois principaux éléments montrés par la figure (2.7):

- L'anode qui est alimentée par un combustible (le plus souvent de l'hydrogène);
- La cathode qui est alimentée par un comburant (le plus souvent l'oxygène ou plus simplement en air);
- L'électrolyte, solide, qui sépare les deux électrodes, assure la diffusion des ions intermédiaires de la réaction d'oxydation du combustible. Il sert aussi à empêcher le passage des électrons qui passent à travers le circuit électrique.

Chapitre 2 : Généralités et principe de fonctionnement des piles à combustible

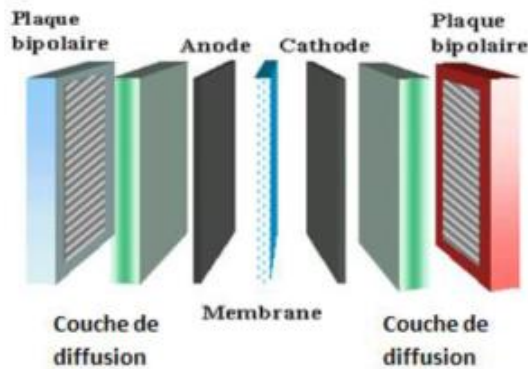
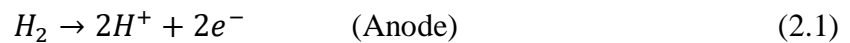


Figure 2.7: Les principaux composants d'une pile à combustible [17].

L'électrolyte de la pile PEMFC pile à combustible à membrane échangeuse de proton est généralement une membrane polymère per fluorée capable de transporter les ions d'hydrogène. Les demi-équations électrochimiques ayant lieu à l'anode et à la cathode sont les suivantes (figure 2.8):



Le bilan global de la réaction ce produit dans une pile à combustible est donc:

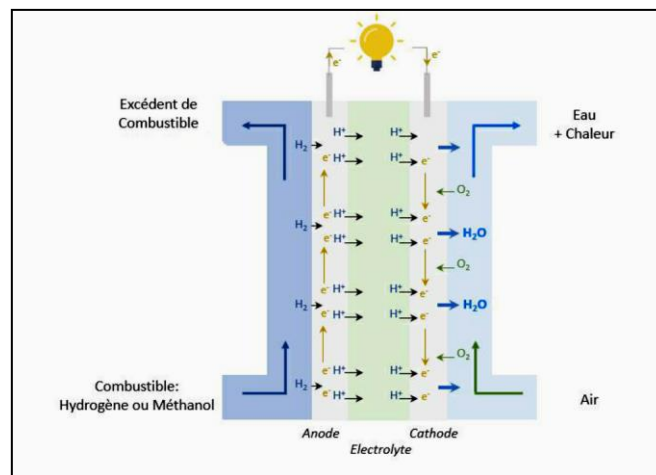
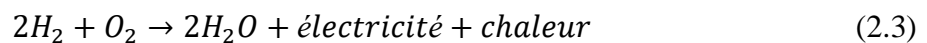


Figure 2.8: Schéma représente le fonctionnement d'une PEMFC [18].

Ces piles fonctionnent à une température inférieure à 100 °C. La faible température de fonctionnement leur confère une aptitude à démarrer relativement rapidement. Ces piles présentent certains avantages, on peut citer :

- L'électrolyte est solide. Il n'y a donc pas de risque de fuite de l'électrolyte.

Chapitre 2 : Généralités et principe de fonctionnement des piles à combustible

- La température de fonctionnement est faible ce qui permet à avoir un démarrage rapide.
- La puissance massique est élevée, la densité de puissance peut atteindre 1kW/kg.

Elles présentent cependant certains inconvénients, On citera à titre d'exemple :

- Les membranes doivent être maintenues en permanence dans un bon état d'hydratation pour favoriser le transport des protons. Dans le cas contraire, il y a un risque de détérioration de la membrane.
- Elles sont sensibles au monoxyde de carbone (CO) qui empoisonne les sites catalytiques.

2.4.1 Rôles des composants de la pile PEMFC

a) Membranes polymères ioniques

Les membranes conductrices protoniques constituent le cœur des piles à combustible de type PEMFC. Ce sont leurs propriétés de conduction qui vont conditionner la recombinaison électrochimique de l'hydrogène avec l'oxygène. Les chutes ohmiques limitent le fonctionnement à hautes densités de courant et sont principalement associées aux membranes. De plus, ces dernières doivent présenter de bonnes propriétés de résistance mécanique et chimique dans les conditions de fonctionnement, ne pas être perméables aux gaz et maintenir une teneur en eau élevée à haute température car cela conditionne les propriétés de conduction ionique.

Cette membrane est ensuite associée à deux électrodes une sur chaque face pour permettre l'alimentation en gaz et favoriser la réaction chimique [19].

b) Les électrodes

Les électrodes sont le siège des réactions chimiques mettant en jeu des réactifs (hydrogène ou oxygène par exemple) qui sont consommés au fur et à mesure qu'ils diffusent dans l'électrode, ils ont plusieurs fonctions:

- ✓ Supporter le catalyseur finement divisé et permettre son contact avec les gaz.
- ✓ Permettre aux espèces protoniques de se déplacer depuis les sites catalytiques d'oxydation de l'hydrogène vers les sites où l'oxygène est réduit grâce à la présence de polymère ionique.
- ✓ Evacuer les électrons des sites catalytiques anodiques et redistribuer ces électrons sur les sites catalytiques cathodiques [20].

Chapitre 2 : Généralités et principe de fonctionnement des piles à combustible

La partie de l'électrode imprégnée de pate constitue la zone active. La partie non imprégnée constitue la zone de distribution.

c) Les plaques bipolaires

Les plaques bipolaires ont pour fonction la collecte du courant électrique, la distribution et la séparation des gaz à l'anode et à la cathode (figure 2.9). 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. Les plaques les plus courantes sont réalisées en graphite.

Ces plaques sont accolées aux supports d'anode et de cathode. Leurs rôles:

- ✓ Canaliser les gaz venant de l'extérieur,
- ✓ Collecter les électrons (le courant),
- ✓ Gérer les flux d'eau.

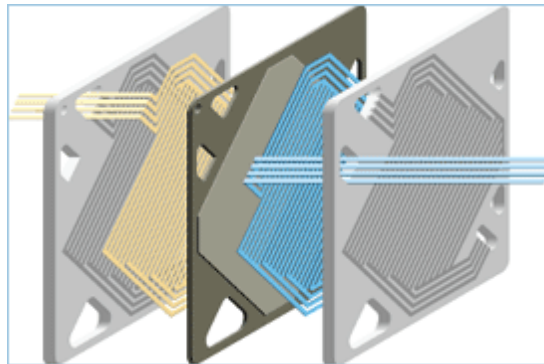


Figure 2.9: Plaque bipolaire [20].

d) Catalyseur

Le catalyseur est un métal utilisé pour accélérer la réaction électrochimique au niveau des électrodes et aussi pour résister d'une façon continue la corrosion dans cet environnement chimique très acide. C'est pour cela, le catalyseur le plus utilisé est le platine (métal noble) [20].

➤ Les catalyseurs du côté anode

Pour les piles de basse et moyenne température, on utilise des métaux précieux: platine Pt, rhodium Rh, ruthénium Ru ou palladium Pd; ou du Nickel de Raney. Les métaux précieux sont répartis sur les électrodes en charbon actif à très grande surface spécifique (noir d'acétylène).

Actuellement on utilise surtout du platine: celui ci est réparti sous forme des particules de faible taille (2 nm). La réaction de dissociation de l'hydrogène est assez complexe.

Chapitre 2 : Généralités et principe de fonctionnement des piles à combustible

Ces électrodes sont très sensibles au CO (elles ne supportent pas plus de 100 ppm) et au soufre, ce qui constitue un vrai problème si on utilise de l'hydrogène issu du reformage: on assiste alors à une diminution de la densité de courant surfacique et donc de la puissance.

De nombreux travaux portent actuellement sur le remplacement du platine jugé trop cher ou la diminution de la quantité nécessaire: alliages de platine (Pt/Ru, Pt/Mb, Pt/Sn), terres rares... Pour les piles de haute température, on peut utiliser des métaux moins chers (Fer, Nickel, Cobalt) et on n'a pas de problème d'empoisonnement au CO [20].

➤ Les catalyseurs du côté cathode

Pour les piles de basse et moyenne température, on utilisera aussi des métaux précieux et certains métaux de transition usuels (Chrome, Nickel), ou bien du charbon actif avec de l'or ou de l'argent. Pour les piles de haute température, on peut utiliser soit du Nickel fritté ou des oxydes mixtes. La réaction de l'oxygène est aussi assez complexe.

Ces électrodes sont assemblées puis collées de part et d'autre de la membrane par pressage à chaud. L'ensemble électrode membrane électrode (EME) a une épaisseur inférieure au millimètre. Cet ensemble EME est intégré entre deux plaques bipolaires [20].

2.4.2 Thermodynamique de la pile à combustible PEMFC

a) Energie et tension à vide

Dans le cas de la pile à combustible, l'énergie apportée est l'énergie chimique contenue dans les gaz entrant dans la pile. L'énergie fournie par la pile est l'énergie électrique et l'énergie thermique. Pour l'énergie thermique, on utilise le flux de chaleur, et pour l'électricité, le produit du courant par la tension permet de déterminer la puissance électrique [21].

Pour l'énergie chimique, on utilise l'énergie libre de Gibbs. Elle représente l'énergie disponible pour un travail externe en négligeant celui effectué par des changements en pression ou volume. Ces derniers n'interviennent pas dans la conversion d'énergie dans la pile à combustible, car la réaction a lieu à pression et température constantes.

Une autre grandeur importante est l'enthalpie qui inclut l'énergie libre de Gibbs et l'énergie due à la création d'entropie.

L'énergie libre de Gibbs a les propriétés suivantes :

- Le point zéro peut être défini n'importe où. Normalement, il est défini pour des éléments dans leur état normal à température et pression normales. Pour une pile

Chapitre 2 : Généralités et principe de fonctionnement des piles à combustible

travaillant dans ces conditions, les gaz entrant ne portent donc pas d'énergie libre de Gibbs.

- Ce qui compte pour les calculs d'énergie est uniquement la différence d'énergie libre de Gibbs entre les produits réactants. Cette différence est notée ΔG .
- L'énergie libre de Gibbs est reliée à l'enthalpie H par le terme de création d'entropie TS . Ce dernier traduit la deuxième loi de la thermodynamique :

$$G = H - TS \quad (2.4)$$

Avec :

H : l'enthalpie.

G : l'énergie libre de Gibbs.

T : température d'une cellule.

S : l'entropie.

On considère H et S constants. G est fonction de la température T . L'énergie libre de Gibbs est souvent ramenée à une mole et prend donc l'unité $J \text{ mol}^{-1}$.

L'équation (2.5) exprime la réaction dans la pile pour une mole d'hydrogène consommée [10]:



La variation de l'énergie libre de Gibbs est donc :

$$\Delta G = GH_2O - GH_2 - \frac{1}{2} GO_2 \quad [Jmol^{-1}] \quad (2.6)$$

Pour établir une relation entre l'énergie libre de Gibbs et l'énergie électrique, il suffit de connaître le débit molaire d'hydrogène nécessaire pour un courant donné. Deux électrons sont échangés par chaque molécule d'hydrogène. Une mole consiste en NA électrons (avec $NA = 6.022 \cdot 10^{23}$ le nombre d'Avogadro). Et puis, un électron porte la charge élémentaire $q = -1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$. La charge échangée par mole d'hydrogène est donc $-2qNA = -2F$ où $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ est la constante de Faraday.

Le courant est le produit de la charge par mole par le débit molaire :

$$I = 2F d \quad (2.7)$$

Le travail électrique finalement est le produit de la charge électrique par la tension V . Dans le cas d'une réaction réversible, il doit être égal au travail chimique représenté par l'énergie libre de Gibbs :

$$-2F V = \Delta G \quad (2.8)$$

D'où :

Chapitre 2 : Généralités et principe de fonctionnement des piles à combustible

$$V = -\Delta G / 2F \quad (2.9)$$

On peut également raisonner par rapport à la puissance. La puissance électrique doit être égale à la puissance chimique qui s'écrit comme le produit de l'énergie libre de Gibbs par le débit molaire d :

$$I V = \Delta G d \quad (2.10)$$

Dans des conditions normales, la tension thermodynamique d'une pile à hydrogène est $V = 1.23$ V. Ceci est la tension d'une pile idéale qui ne comporte pas d'irréversibilités [21].

b) Rendements

Le rendement d'un processus de transformation d'énergie est défini comme suit :

$$\eta = \frac{\text{énergie récupérée}}{\text{énergie fournie}} \quad (2.11)$$



$$\Delta H = -241.83 [kJ mol^{-1}] \quad (2.13)$$

Si l'eau est condensée après la combustion, la valeur de l'enthalpie change :



$$\Delta H = -285.84 [kJ mol^{-1}] \quad (1.15)$$

La différence entre les deux valeurs correspond à l'enthalpie d'évaporation de l'eau, ou chaleur latente.

Pour la distinction, les valeurs de ΔH ont des noms spécifiques. La première est appelée pouvoir calorifique inférieur (PCI), et la deuxième pouvoir calorifique supérieur (PCS). Il est toujours nécessaire de spécifier quelle valeur est utilisée pour indiquer un rendement.

c) Rendement en matière

Il n'est pas possible de fournir à une pile à combustible exactement la quantité de gaz qui serait nécessaire à la réaction. Pour des raisons de distribution à l'intérieur de la pile et des impuretés des gaz, un certain excès est toujours nécessaire. Pour le bilan d'énergie, cette quantité de gaz est perdue. On définit donc le rendement en matière :

$$\eta_{mat} = \frac{\text{débit consommé}}{\text{débit fourni}} \quad (2.16)$$

Un défi du développement des piles à combustible est la minimisation de l'excès d'hydrogène. Ceci est possible en optimisant la structure des canaux. Néanmoins, l'hydrogène en excès n'est pas forcément perdu pour le système. Une pompe de recirculation peut en injecter une partie de nouveau dans le stack.

d) Rendement en tension

Pour différentes raisons, l'énergie délivrée par la pile à combustible ne correspond pas à l'énergie libre de Gibbs, et la tension théorique de 1,23 V n'est jamais atteinte dans une vraie pile. Plusieurs facteurs interviennent dans cette perte de tension :

- La surtension d'activation due à la vitesse de la réaction électrochimique. Une certaine énergie d'activation est nécessaire pour démarrer la réaction.
- Le courant interne et les fuites de combustible à travers la membrane existent. Dans le premier cas, un courant dû à une faible conductivité en électrons de la membrane, dans l'autre cas, de l'hydrogène passe par la membrane sans participer à la réaction. Les pertes ohmiques dues au flux d'électrons dans les différents matériaux et au flux d'ions H⁺ dans la membrane.
- La surtension de concentration due à la concentration des réactants aux électrodes. Si l'on compare la puissance électrique délivrée à la puissance théorique déduite de l'énergie libre de Gibbs, on trouve le rendement en tension :

$$\eta_{tens} = \frac{VI}{-\Delta G\left(\frac{1}{2F}\right)} = \frac{V}{1.23} \quad (2.17)$$

Le rendement en tension peut donc être exprimé uniquement à l'aide de la tension délivrée (et de la température si on tient compte de la relation $\Delta G = f(T)$). Ceci facilite beaucoup l'analyse des mesures en fonctionnement d'une pile à combustible.

e) Rendement énergétique

On définit le rendement énergétique :

$$\eta_{\text{énergie}} = \eta_{tens} \cdot \eta_{th} = \frac{V}{\frac{G}{2F}} \cdot \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{V}{1.48} \quad (2.18)$$

La tension de 1,48 V correspond à la tension à vide d'une pile qui transforme toute l'énergie disponible dans les gaz en électricité : le point thermo neutre. Il s'agit donc d'une valeur purement théorique permettant un calcul simple du rendement énergétique à partir de la tension aux bornes de la pile.

2.5 Système pile à combustible embarquée

Le système ou générateur PAC (figure 2.10) se compose donc de la pile et de composants auxiliaires destinés à la faire fonctionner. La figure ci-dessous fait apparaître un exemple de schéma relatif à un système PAC embarqué [22].

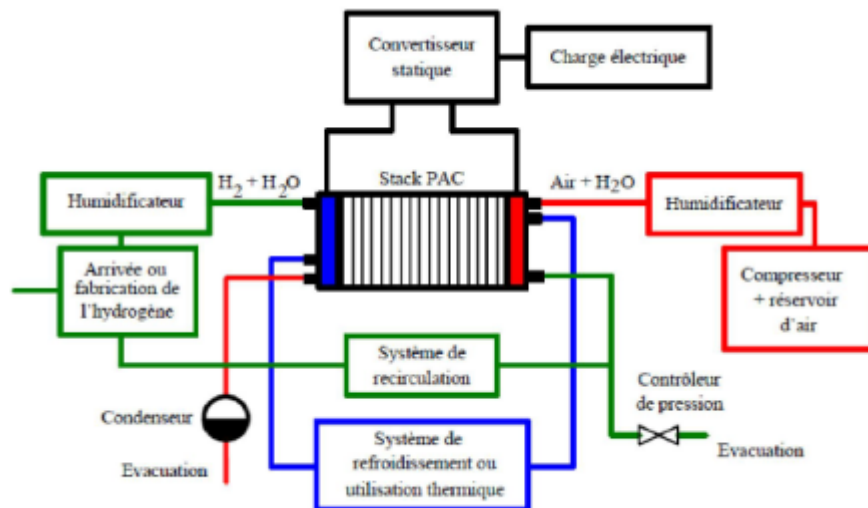


Figure 2.10 : Schéma illustrant les différents éléments d'un système PàC [23].

Les auxiliaires assurent notamment l'approvisionnement des réactifs, leur conditionnement, l'évacuation des produits et de la chaleur, la conversion et l'exploitation de l'énergie électrique.

Il est ainsi possible de décomposer le système PàC en plusieurs sous-systèmes assurant ces fonctions de base au sein d'un véhicule [22].

- **Le conditionnement entrée-sortie anode**

Le combustible utilisé au sein de la pile PEM est l'hydrogène. Il peut être stocké dans un réservoir ou bien produit à partir d'un hydrocarbure, généralement du méthanol, au moyen d'un reformeur. Une alimentation en hydrogène pur permet l'optimisation de la quantité d'énergie embarquée: il est ainsi possible de faire réagir au moins 90 % de l'hydrogène embarqué, l'hydrogène non consommé correspondant à des purges. Le circuit hydrogène peut intégrer une boucle de recirculation (avec pompe). Des humidificateurs et condenseurs peuvent aussi être mis en œuvre [23].

- **Le conditionnement entrée-sortie cathode**

La PàC peut être alimentée soit directement en oxygène pur stocké sous pression dans un réservoir, soit en air. Dans ce cas, l'air est fourni au moyen d'un compresseur ou d'une soufflante. Le choix de la pression de fonctionnement a une influence sur le rendement de la conversion électrochimique, sur le procédé d'humidification des réactifs et sur la consommation en énergie du compresseur. Un fonctionnement à haute pression permet d'obtenir de plus fortes densités de puissance pour la pile ; il facilite aussi la gestion hydrique et thermique. L'utilisation d'une turbine de détente en sortie cathode peut éventuellement

Chapitre 2 : Généralités et principe de fonctionnement des piles à combustible

permettre de récupérer une partie de l'énergie de compression. Un fonctionnement à basse pression conduit au niveau de la pile à un rendement en tension moins important et oblige à augmenter la capacité de l'ensemble humidification / condensation. Par contre, à basse pression, la consommation du compresseur est réduite. L'air sort de la cathode généralement saturer d'humidité et en présence d'un flux d'eau liquide [23].

- **Le refroidissement et l'humidification**

Dans un générateur PàC, les sources de chaleur sont nombreuses : pertes thermiques de la réaction électrochimique, échauffement de l'air lors de la compression, échauffement des organes électriques tels que les moteurs de pompes et les convertisseurs, chaleur libérée par les réactions exothermiques liées au processus de reformage. A contrario, des apports de chaleur sont nécessaires à l'humidification des gaz, aux réactions endothermiques dans le cas du reformage (vapo-reformage).

Dans une pile PEM, il n'est guère envisageable d'effectuer des échanges de chaleur entre les sources et les puits de chaleur : ainsi, la chaleur due à la réaction dans la pile, maintenue à une température souvent inférieure à 80 °C, ne permet-elle pas d'humidifier les réactifs. Le circuit de refroidissement d'un système PàC destiné à une application automobile est souvent complexe; il peut être scindé en plusieurs circuits. La stratégie de refroidissement des stacks est beaucoup discutée et aucune solution universelle n'a encore été trouvée. Bien que la PàC soit un générateur à haut rendement, l'énergie thermique à évacuer n'est pas négligeable.

La contribution des flux des gaz à l'évacuation de la chaleur étant très faible, un système de refroidissement doit dans la plupart des cas être intégré au stack. Le problème du refroidissement de la pile peut cependant être envisagé en fonction du niveau de puissance. Pour des piles dont la puissance maximale est environ 1 kW, un refroidissement par air (convection) peut être effectué. Pour des piles dont la puissance est supérieure à 1 kW, le refroidissement est généralement réalisé par un fluide. Il est donc impératif de préserver la charge en eau dans la membrane de la pile. Il convient donc souvent d'humidifier les gaz avant leur entrée dans la pile [23].

- **La conversion et l'exploitation de l'énergie électrique**

L'énergie électrique issue de la pile à combustible doit en général être conditionnée (adaptation de la tension à l'aide d'un convertisseur électronique élévateur) de manière à pouvoir utilisée au niveau du groupe moto-propulseur. De plus, la supervision du système PàC doit être assurée par des dispositifs de contrôle électroniques.

Chapitre 2 : Généralités et principe de fonctionnement des piles à combustible

Tous les auxiliaires sont indispensables au fonctionnement de la pile, n'en sont pas moins des consommateurs d'énergie parasitant directement la production de la pile. Ces organes peuvent représenter jusqu'à 60% en masse et en volume du système et une dépense énergétique de l'ordre de 20% [23].

2.6 Applications des piles à combustible

On distingue trois types d'applications des piles à combustible (applications portables, stationnaires et embarquées) [23].

2.6.1 Applications portables

Celles-ci incluent le téléphone mobile d'une puissance moyenne de l'ordre de 400 mW et l'ordinateur portable d'une puissance moyenne de 10 W.

Ces applications connaissent une très forte croissance et les recherches les plus importantes sont axées sur l'utilisation d'une pile à combustible chargeant une petite batterie qui assure mieux l'apport d'énergie lors des pics d'émission. L'autonomie n'est alors limitée que par la taille du réservoir d'hydrogène ou de méthanol. L'utilisateur recharge son portable comme on recharge un briquet ou un stylo à encre, en quelques secondes et chaque recharge donne 3 à 5 fois plus d'autonomie qu'une batterie actuelle, pour le même encombrement. La technologie qui est utilisée est la pile PEM du fait de sa basse température de fonctionnement et de sa technologie tout solide alimentée soit directement en hydrogène, soit avec du méthanol. En terme de coût, la référence est celle de la meilleure batterie actuelle soit environ 0,80 €/Wh [23].

2.6.2 Applications stationnaires

Compte tenu des tendances vers la décentralisation de la production d'énergie électrique, ce secteur intéresse de nombreux industriels. L'activité est centrée sur deux grands domaines d'applications: la production collective (les puissances sont dans la gamme de 200 kW à quelques MW) et la production domestique (les puissances sont dans la gamme de 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, SOFC) font également l'objet de tests mais ne sont pas encore au stade d'une commercialisation. Dans le deuxième domaine, plusieurs projets sont également en cours de réalisation. Des tests sont actuellement réalisés avec plusieurs prototypes en situation réelle.

Chapitre 2 : Généralités et principe de fonctionnement des piles à combustible

Ces appareils basés sur une technologie de type PEMFC fournissent l'électricité et la chaleur (chauffage et eau chaude).

Ils sont alimentés par des combustibles classiques : un reformeur transforme le combustible hydrocarbure (généralement du gaz naturel) en hydrogène. Ce sera probablement le premier marché de masse à être occupé par la technologie pile à combustible [23].

2.6.3 Applications embarquées

Le transport est le domaine d'application à l'origine du développement de la pile à combustible vers le 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 suivant qu'il s'agit d'équiper un véhicule léger ou un véhicule lourd.

Il est demandé au véhicule léger quelque 3000 h de fonctionnement pour une dizaine d'années de durée de vie alors qu'un véhicule lourd (transport de passagers ou marchandises) exige une durée de fonctionnement bien plus importante [23].

2.7 Conclusion

Dans ce chapitre on s'est intéressé aux piles à combustible et principalement les piles PEMFC. On a abordés l'historique du développement des piles à combustible et leurs principes de fonctionnement. On a aussi présenté les différentes parties constitutives d'une pile à combustible PEMFC, leurs avantages et inconvénients ainsi que leurs applications.

Il est à noter que les points freinant la commercialisation des piles à combustible peuvent être résumé par la durée de vie, liée surtout aux conditions d'hydratation convenable de la membrane, à cela s'ajoute le cout élevé des matériaux utilisés dans la fabrication et aux difficultés d'usinage surtout des canaux de distribution des gaz et de refroidissement sur les plaques bipolaires. De plus le problème de la maîtrise de la gestion de l'eau liée surtout aux conditions d'hydratation convenable de la membrane.

Dans le chapitre qui suit, nous présentons le modèle thermodynamique d'un système de pile à combustible PEMFC destiné a équipé un véhicule à hydrogène.

Chapitre 3

Modélisation thermodynamique du système de pile PEMFC

3.1 Introduction

Dans une pile à combustible à membrane échangeuse de protons, le combustible brûlé est l'hydrogène, alors que, le comburant et l'oxygène, en général prélevé de l'air ambiant, le produit de la réaction chimique étant l'eau. L'hydrogène utilisé est soit, stocké dans des bouteilles de gaz comprimé ou dans des hydrures métalliques, soit produit par reformage à l'eau de différents combustibles : gaz naturel (CH_4) charbon, méthanol, propane.....

Dans ce chapitre on s'intéresse à la modélisation thermodynamique d'un système de pile à combustible à membrane échangeuse de protons PEMFC. Ce type de pile a fait l'objet de plusieurs travaux de recherches pour des raisons essentielles tels que :

- Sa température de fonctionnement relativement basse laisse envisager une technologie simplifiée pour assurer un démarrage rapide et une évacuation aisée de la chaleur produite à température ambiante.
- Elle est aussi insensible à la présence de CO_2 dans l'air, contrairement à la filière alcaline.
- Elle est aussi de technologie tout solide, et donc peut à la fois prétendre à des durées de vie supérieures aux piles à électrolyte liquide (pas de pièces mobiles au sein du convertisseur) ainsi qu'une industrialisation plus aisée : ceci permet d'envisager un coup prospectif compatible avec le marché visé, d'autant qu'elle offre une compacité sensiblement supérieure à celle des autres filières.

C'est pour toutes ces raisons que nous avons choisi d'étudier l'utilisation d'une pile PEMFC.

Le chapitre est organisé comme suit : au début nous donnons une description du système PEMFC. Dans la deuxième partie nous présentons les hypothèses simplificatrices ainsi que la modélisation de la pile à combustible PEMFC. Des bilans énergétiques des accessoires du système de pile à combustible sont aussi présentés.

3.2 Description du système de pile PEMFC

Le système PEMFC à modéliser se compose principalement d'une pile PEMFC, d'un compresseur d'air, d'une pompe à eau de refroidissement, d'un compresseur pour la recirculation d'hydrogène, des échangeurs de chaleur et des humidificateurs. Le schéma du système PEMFC étudié est montré par la figure (3.1).

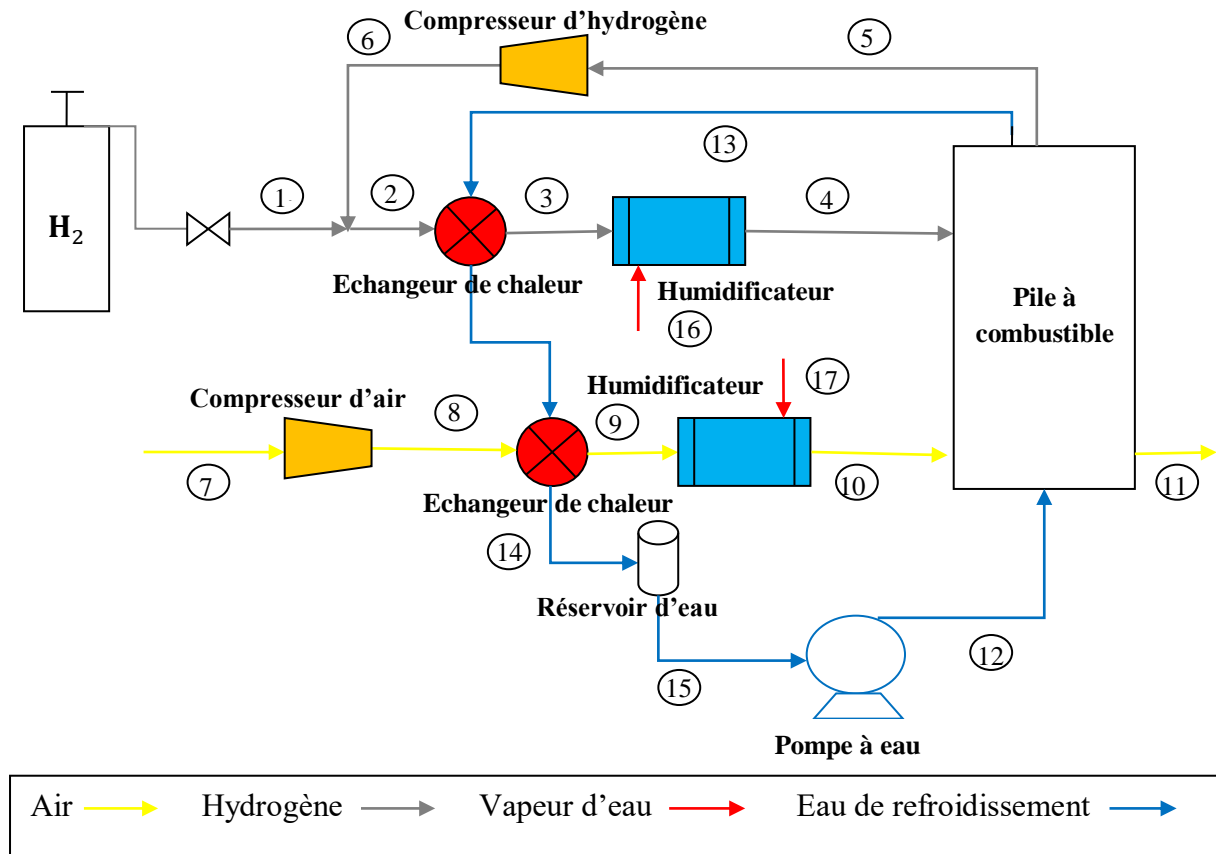


Figure 3.1 : Schéma de système de pile à combustible.

Le carburant qui alimente le côté anode de la pile est l'hydrogène, il provient d'abord d'un réservoir ou il est stocké sous pression, ensuite il s'écoule à travers un régulateur de pression afin d'assurer la pression requise pour le fonctionnement de la pile. Le compresseur de recirculation d'hydrogène recycle l'hydrogène non consommé par la pile et le comprime à la pression de fonctionnement. L'hydrogène recyclé est ensuite mélangé à l'hydrogène frais et reflue dans la pile. L'oxygène provient de l'air ambiant, il est comprimé par un compresseur afin d'assurer la pression de fonctionnement requise à l'entrée de la cathode, l'air en excès est directement évacuée dans l'environnement après la réaction. L'hydrogène et l'air doivent être chauffés à la température de fonctionnement avant d'alimenter la pile à combustible, une

partie de la chaleur provient de l'eau de refroidissement qui passe à travers des échangeurs de chaleur, alors que l'autre partie est fournie par un système de chauffage d'appoint électrique.

3.3 Elaboration du modèle mathématique

Le modèle thermodynamique du système PEMFC comprend la pile PEMFC et les dispositifs auxiliaires tels que : le compresseur, l'humidificateur, la pompe et autres accessoires. Une modélisation précise de ces composants est nécessaire pour garantir le fonctionnement normal, car la quantité d'énergie consommée par ces derniers a une influence importante sur les performances du système. Dans la modélisation thermodynamique du système PEMFC, tous les gaz sont considérés comme étant des gaz parfaits et les pertes de charges dans les canalisations sont négligeables. Les propriétés thermiques des gaz (chaleur spécifique, masse volumique...) sont indépendantes de la température. Autres hypothèses pour chaque composant seront données par la suite. La distribution de température et les performances individuelles de chaque composant seront obtenues par des bilans énergétiques.

3.4 Modélisation mathématique de la pile PEMFC

3.4.1 Modèle de tension de la pile

Il existe un grand nombre de modèles quasi stationnaire pour décrire le comportement thermodynamique de la pile à combustible PEMFC. Dans le cadre de cette étude, le modèle d'évolution de la tension choisi est issu des travaux présentés par Amphlett [24]. Ce modèle est décrit en utilisant la combinaison des lois élémentaires et des modèles empiriques. Dans le développement des modèles élémentaires, les transports de matière sont pris en compte. Les potentiels d'équilibre thermodynamique sont définis en utilisant l'équation de Nernst. Les surtensions d'activation sont calculées par les équations de Tafel [24]. La résistance interne est déterminée par les équations de Nernst-Planck [25]. En utilisant la loi d'Ohm. Nous pouvons exprimer la tension une cellule de pile à combustible par l'équation suivante:

$$V_{cell} = E_{Nernst} - V_{act} - V_{ohm} - V_{conc} \quad (3.1)$$

Les pertes, appelées souvent polarisation, proviennent principalement de trois sources: la polarisation d'activation (V_{act}), la polarisation ohmique (V_{ohm}) et de la polarisation de concentration (V_{conc}). Ces pertes entraînent des chutes de tension de la pile [25]. La tension de la cellule peut s'écrire donc :

Chapitre 3 : Modélisation thermodynamique du système de pile PEMFC

$$V_{cell} = E_{Nernst} - pertes \quad (3.2)$$

➤ Tension de Nernst

E_{Nernst} dite tension réversible : est le potentiel d'équilibre thermodynamique défini en utilisant l'équation de Nernst.

$$E_{Nernst} = \frac{\Delta G}{2.F} - \frac{\Delta S}{2.F} (T - T_{ref}) + \frac{R.T}{2.F} [\ln(PH_2) + \frac{1}{2} \ln(PO_2)] \quad (3.3)$$

Où:

ΔG : est le changement d'énergie libre (J/K.mol).

F : est la constante de faraday (96485 C/mol).

ΔS : est le changement d'entropie (J/K.mol).

R : est la constante universelle du gaz (8,314 J/K.mol).

PH_2, PO_2 : sont respectivement les pressions partielles de hydrogène et l'oxygène (atm).

T : indique la température de fonctionnement de la pile (K)

T_{ref} : est la température de référence (K)

En utilisant les valeurs standards de la température et de la pression. L'équation (3.3) peut être simplifiée comme suit :

$$E_{Nernst} = 1.229 - 0.85 \times 10^{-3}(T - 298.15) + 4.308 \times 10^{-5}.T[\ln(PH_2) + \frac{1}{2} \ln(PO_2)] \quad (3.4)$$

Il faut noter que la température de la membrane et les pressions partielles du gaz PH_2 et PO_2 varient en fonction du courant: avec l'augmentation du courant les pressions d'hydrogène et de l'oxygène diminuent, bien que la température augmente. Les équations donnant la pression de l'hydrogène PH_2 et la pression de l'oxygène PO_2 sont données par:

$$PH_2 = 0.5(RH_a \cdot P_{H_2O}^{sat}) \cdot \left[\frac{1}{\exp\left(\frac{1.635 \cdot (i/A)}{T^{1.334}}\right) \cdot \frac{(RH_a \cdot P_{H_2O}^{sat})}{P_a}} - 1 \right] \quad (3.5)$$

$$P_{N_2}^{channel} = \frac{0.79}{0.21} \times P_{O_2}$$

$$PO_2 = P_c - (RH_c \cdot P_{H_2O}^{sat}) - P_{N_2}^{channel} \cdot \exp\left(\frac{0.291 \cdot (i/A)}{T^{0.832}}\right) \quad (3.6)$$

Chapitre 3 : Modélisation thermodynamique du système de pile PEMFC

P_a et P_c sont respectivement la pression des gaz à l'entrée de l'anode et à la cathode, RH_a et RH_c représente l'humidité relative de la vapeur d'eau à l'anode et la cathode. Le symbole A est la surface active de la membrane et $P_{H_2O}^{sat}$ dénote la pression de saturation de la vapeur d'eau qui est donnée comme suit [22] :

$$\log_{10}(P_{H_2O}^{sat}) = 2.95 \times 10^{-2} \times (T - 273.15) - 9.18 \times 10^{-5} \times (T - 273.15)^2 + 1.44 \times 10^{-7} \times (T - 273.15)^3 - 2.18 \quad (3.7)$$

➤ Polarisation d'activation

La polarisation d'activation V_{act} est causée par la limité de taux de transfert de charges, elle peut être exprimée par [26, 27] :

$$V_{act} = -[\xi_1 + \xi_2 \times T + \xi_3 \times T \times \ln(CO_2) + \xi_4 \times T \times \ln(i)] \quad (3.8)$$

Les paramètres ξ_1 , ξ_2 , ξ_3 et ξ_4 sont des coefficients paramétriques semi-empiriques de chaque modèle de cellule, (i) est le courant électrique, et CO_2 est la concentration d'oxygène dissous à l'interface membrane/catalyseur, elle est définie par la loi Henrys [28].

$$CO_2 = PO_2 / (5.08 \times 10^6 \times \exp(-498/T)) \quad (3.9)$$

➤ Polarisation ohmique

Les pertes ohmiques sont dues à la résistance que rencontre le flux d'ions traversant la membrane et à la résistance que rencontrent les électrons dans les électrodes et le circuit électrique. La membrane et les électrodes obéissant à la loi d'Ohm, on peut exprimer les pertes ohmiques par l'équation suivante:

$$V_{ohmic} = i \times (R_M + R_C) \quad (3.10)$$

R_M et R_C , représentent respectivement, la résistance équivalente de la membrane et la résistance de contacte des différents composants de la cellule. L'expression correspondante à R_M est donnée comme suit :

$$R_M = \frac{\rho_M}{A} l \quad (3.11)$$

ρ_M est la résistivité de la membrane en ($\Omega \text{ cm}$). Le symbole A représente la surface active de la cellule (cm^2). l est l'épaisseur de la membrane (cm). La résistivité de la membrane peut être calculée comme suit [29] :

$$\rho M = \frac{181.6 \times \left[1 + 0.03 \times \left(\frac{i}{A} \right) + 0.062 \times \left(\frac{T}{303} \right)^2 \left(\frac{i}{A} \right)^{2.5} \right]}{\left[\lambda - 0.634 - 3 \times \left(\frac{i}{A} \right) \times \exp \left[4.18 \times \left(\frac{T-303}{T} \right) \right] \right]} \quad (3.12)$$

λ : Représente la teneur en eau de la membrane.

➤ Polarisation de concentration

La surtension en raison des diffusions de masse [29, 27], V_{conc} peut être représentée comme suit :

$$V_{conc} = -b \times \ln \left(1 - \frac{J}{J_{max}} \right) \quad (3.13)$$

b : est un coefficient paramétrique qui doit être estimé, J et J_{max} représentent respectivement la densité du courant et la densité de courant maximale (A/cm²).

➤ Tension de sortie de la pile PEMFC

La pile PEMFC est construite de plusieurs cellules. La tension de la pile PEMFC peut être calculée par :

$$V_s = n \times V_{cell} \quad (3.14)$$

n : est le nombre de cellules dans une pile à combustible PEMFC.

Les puissances électrique et thermique de la pile (en Watt) peuvent être exprimées respectivement par les équations (3.15) et (3.16):

$$W_{stack} = V_s \times i \quad (3.15)$$

$$W_{th-stack} = n \times (LHV - V_{cell}) \times i \quad (3.16)$$

LHV est la tension de la cellule si l'eau produite est à l'état vapeur, elle est de (1,23 V) [27]. Le rendement électrique et thermique de la pile sont respectivement donnés par :

$$\eta_{el-st} = \frac{1}{S_{H_2}} \times \frac{V_{cell}}{LHV} \quad (3.17)$$

$$\eta_{el-st} = \frac{1}{S_{H_2}} \times \left(1 - \frac{V_{cell}}{LHV} \right) \quad (3.18)$$

S_{H_2} est le coefficient stœchiométrique de l'hydrogène ($S_{H_2} = 1.15$).

3.4.2 Détermination des débits de gaz réactifs

Selon la réaction hydrogène-oxygène dans une PEMFC, 1 mol d'hydrogène peut transférer 2 mol d'électrons, le débit massique d'hydrogène à l'entrée de la pile peut donc s'exprimer comme suit :

$$\dot{m}_{H_2_{in}} = S_a \cdot M_{H_2} \cdot \frac{n.I}{2F} = S_a \cdot M_{H_2} \cdot \frac{n.A.J}{2F} \quad (3.19)$$

Où F est la constante de Faraday ($F=96485$ C/mol), A est la surface active effective d'une cellule unique, J est la densité de courant, et S_a est le coefficient stœchiométrique de l'hydrogène.

Le débit massique de l'air peut être calculé avec la même méthode :

$$\dot{m}_{air} = S_c \cdot M_{air} \cdot \frac{n.I}{4F \cdot g_{O_2}} = S_c \cdot M_{air} \cdot \frac{n.A.J}{4F \cdot g_{O_2}} \quad (3.20)$$

Où g_{O_2} est la fraction de masse d'oxygène dans l'air, et S_c est le coefficient stœchiométrique cathodique.

Afin de s'assurer que l'électrolyte aura toujours une bonne conductivité ionique pendant le fonctionnement, les gaz doivent être humidifiés avant l'admission dans la pile pour maintenir l'humidité requise. La teneur en humidité est définie comme étant le rapport entre la masse de la vapeur d'eau et la masse du gaz sec contenue dans le gaz humide, et elle peut être calculée par l'équation suivante :

$$d = \frac{M_v}{M_{dg}} \cdot \frac{RH \cdot P_s}{P_{hg} - RH \cdot P_{H_2O}^{sat}} \quad (3.21)$$

Où M_v et M_{dg} représentent respectivement, la masse moléculaire relative de la vapeur d'eau et du gaz sec, $P_{H_2O}^{sat}$ et P_{hg} représentent la pression de vapeur saturée et la pression du gaz humide. RH est l'humidité relative du gaz humide, les indices hg , dg et v représentent le gaz humide, le gaz sec et la vapeur d'eau. Le débit massique de la vapeur d'eau dans le gaz humide peut être déterminé par :

$$\dot{m}_v = \dot{m}_{dg} d \quad (3.22)$$

3.4.3 Modélisation du débit de l'anode

Le circuit du carburant entrant à l'anode est illustré par les lignes grises dans figure (3.1). Quatre processus thermodynamiques sont principalement considérés qui sont : la compression de l'hydrogène recyclé, le mélange de l'hydrogène recyclé et de l'hydrogène frais, le processus de chauffage et celui de l'humidification. La détermination des propriétés de l'hydrogène humidifié tels que, la chaleur spécifique à pression constante C_p , la constante spécifique du gaz R_{hg} et le coefficient adiabatique du gaz (γ) utilisées dans la modélisation seront calculés par les propriétés du sec gaz (hydrogène sec) et la vapeur d'eau. Ces propriétés peuvent être calculées par les formules suivantes :

$$C_{p,hg} = C_{p,dg} \frac{\dot{m}_{dg}}{\dot{m}_{hg}} + C_{p,v} \frac{\dot{m}_v}{\dot{m}_{hg}} \quad (3.23)$$

$$R_{hg} = R_{dg} \frac{\dot{m}_{dg}}{\dot{m}_{hg}} + R_v \frac{\dot{m}_v}{\dot{m}_{hg}} \quad (3.24)$$

$$\gamma = \frac{C_{p,hg}}{C_{p,hg} - R_{hg}} \quad (3.25)$$

3.4.4 Compresseur de circulation d'hydrogène

Le processus de compression de l'hydrogène non consommé entre l'état 5 à l'état 6 est montré par la figure (3.1). Puisque il existe une chute de pression entre l'entrée et la sortie de la pile à combustible, l'hydrogène non consommé doit être comprimé jusqu'à avoir la pression requise à l'entrée de la pile, c'est-à-dire que la pression à l'état 6 doit être égale à celle de l'état 1. Dans la pratique, le processus de compression est tellement rapide, ceci nous permet de supposer que l'échange de chaleur avec l'environnement est négligeable pendant la compression. Dans notre analyse thermodynamique on considère que le processus de compression est adiabatique. La puissance consommée par le compresseur à recirculation d'hydrogène est exprimée comme suit :

$$W_{hc} = \frac{\dot{m}_5 C_{p,5} T_5}{\eta_{hc}} \left(\left(\frac{P_6}{P_5} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) \quad (3.26)$$

Chapitre 3 : Modélisation thermodynamique du système de pile PEMFC

η_{hc} : représente le rendement du compresseur de recirculation de l'hydrogène. Selon le principe de la conservation d'énergie, la température du mélange gazeux (hydrogène non consommé qui contient une proportion de la vapeur d'eau) au point 6 est déterminé par :

$$T_6 = T_5 \left(\frac{P_6}{P_5} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (3.27)$$

Il est intéressant de noter que la pression et la température du mélange gazeux augmentent pendant la compression. On suppose donc que la vapeur d'eau ne sera pas saturée et liquéfiée, c'est-à-dire que la teneur en vapeur d'eau dans le mélange gazeux reste constante.

3.4.5 Mélange de gaz

Dans le schéma illustré par la figure (3.1), le processus de mélange du gaz de l'état 1 et de l'état 6 pour avoir celui de l'état 2 peut être considéré dans notre analyse thermodynamique comme étant un processus adiabatique. En négligeant les pertes de chaleur pendant le processus du mélange et en appliquant le principe de conservation d'énergie nous obtenons :

$$\dot{m}_1 C_{p,1} T_1 + \dot{m}_6 C_{p,6} T_6 = \dot{m}_2 C_{p,2} T_2 \quad (3.28)$$

Le gaz à l'état 1 est de l'hydrogène sec. Ce dernier provient du réservoir de stockage, il passera à travers une valve de régulation de pression pour le maintenir à la pression requise à l'entrée de la pile. La pression à l'état 2 est donc égale à celles de l'état 1 et 6:

$$P_1 = P_6 = P_2 = P_{in} \quad (3.29)$$

3.4.6 Humidification de l'hydrogène

Le processus d'humidification de l'hydrogène aura lieu de l'état 3 à l'état 4 comme le montre la figure (3.1). Il est également considéré comme étant adiabatique, dans lequel le nombre 16 représente l'injection de vapeur d'eau. La quantité de vapeur injectée peut être calculée selon la méthode de calcul de la teneur en humidité du gaz humide mentionnée précédemment (équation (3.22)). Le principe de conservation d'énergie est alors appliqué, ce qui permet d'écrire :

$$\dot{m}_3 C_{p,3} T_3 + \dot{m}_{16} C_{p,16} T_{16} = \dot{m}_4 C_{p,4} T_4 \quad (3.30)$$

Après humidification, la température de l'hydrogène humide (état 4) représente la température d'entrée de la pile:

$$T_4 = T_{in} \quad (3.31)$$

3.4.7 Échangeur de chaleur coté anode

Ce processus correspond au passage de l'état 2 à l'état 3. La température du liquide de refroidissement (eau) à l'entrée de la pile est T_{12} , T_{13} est la température de sortie de l'eau de la pile. On considère que la chaleur nécessaire pour que le gaz à l'état 2 atteigne une température égale à celle de l'entrée de la pile $T_{12} = T_{in}$ est fournie par le liquide de refroidissement qui passe à travers l'échangeur de chaleur. Cependant, un système d'appoint électrique est nécessaire pour faire élever la température du gaz jusqu'à la valeur T_3 . La puissance fournie par le système d'appoint électrique est donnée par :

$$W_{ahe} = \dot{m}_2 C_{p,2} (T_3 - T_{12}) \quad (3.32)$$

La modélisation du circuit des composants du système du côté anode de la pile est complète, donc, les paramètres d'état thermodynamique tels que la température, la pression, les débits des gaz, la puissance requise de l'échangeur de chaleur et du compresseur de recirculation d'hydrogène peuvent être déterminés.

3.4.8 Modélisation du flux cathodique

L'écoulement des gaz (air) au côté cathode est indiqué par les lignes jaunes comme le montre la figure (3.1). Trois processus sont principalement pris en compte dans la modélisation à savoir, le procédé de compression, de chauffage et d'humidification de l'air. Le processus de compression de l'air par le compresseur d'air est à lieu de l'état 7 à 8. Il peut également être considéré comme un processus de compression adiabatique. La puissance consommée par le compresseur d'air est obtenue par:

$$W_{ac} = \frac{\dot{m}_7 C_{p,7} T_7}{\eta_{ac}} \left(\left(\frac{P_8}{P_7} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) \quad (3.33)$$

Où η_{ac} est le rendement du compresseur d'air.

Chapitre 3 : Modélisation thermodynamique du système de pile PEMFC

La pression de l'air à la sortie du compresseur doit être égale à celle de l'entrée de la pile, la température à la sortie du compresseur est donc :

$$T_8 = T_7 \cdot \left(\frac{P_8}{P_7}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (3.34)$$

L'humidité de l'air dans l'environnement peut ne pas répondre généralement aux exigences de la réaction électrochimique, d'où l'air doit être humidifié dans le processus d'humidification de l'état 9 à l'état 10. Le processus d'humidification de l'air est semblable à celui de l'hydrogène. Le bilan thermique est donné par l'équation suivante :

$$\dot{m}_9 C_{p,9} T_9 + \dot{m}_{17} C_{p,17} T_{17} = \dot{m}_{10} C_{p,10} T_{10} \quad (3.35)$$

La température de l'air après humidification doit être égale à la température d'entrée de la pile :

$$T_{10} = T_{in} \quad (3.36)$$

Le processus de l'état 8 à l'état 9 correspond au chauffage de l'air. Il est semblable au chauffage de l'hydrogène dans le circuit anodique. L'air est chauffé par le liquide (eau) de refroidissement pour atteindre la température d'entrée du liquide de refroidissement T_{12} en premier lieu, ensuite une énergie supplémentaire assurée par un chauffage électrique est requise. La puissance fournie par l'appoint électrique peut être donnée par :

$$W_{che} = \dot{m}_8 C_{p,8} (T_9 - T_{12}) \quad (3.37)$$

3.4.9 Modélisation de l'écoulement du liquide de refroidissement

L'écoulement de l'eau de refroidissement est représenté par les lignes bleues comme l'indique la figure (3.1). Une pompe à eau assure la circulation de l'eau de refroidissement. Une partie de la chaleur dégagée par la réaction chimique de l'hydrogène et de l'oxygène est transportée par l'eau de refroidissement. Elle sert à chauffer les gaz passants à travers les échangeurs de chaleur, alors que le reste est supposé être dissipé vers l'environnement. Lors de la modélisation de la circulation du liquide de refroidissement, le débit du liquide de refroidissement doit d'abord être déterminé. Ce dernier peut être calculé par un bilan énergétique. La chaleur rejetée par la pile à combustible est :

$$Q_{sh} = W_{stack} \frac{(V_{re} - V_{ave})}{V_{ave}} \quad (3.38)$$

W_{stack} : est la puissance délivrée par la pile à combustible.

Le débit de refroidissement est donc :

$$\dot{m}_{12} = \frac{Q_{sh}}{C_{p,12}(T_{13} - T_{12})} \quad (3.39)$$

La puissance consommée par la pompe à eau est exprimée par :

$$W_{wp} = \frac{(P_{12} - P_{15})\dot{m}_{12}}{\rho_{12}\eta_{wp}} \quad (3.40)$$

Où η_{wp} est le rendement de la pompe à eau. La puissance totale consommée par les auxiliaires du système PEMFC est la somme de la puissance de tous les composants auxiliaires. Cette dernière peut être exprimé par :

$$W_P = W_{hc} + W_{ahe} + W_{ac} + W_{che} + W_{wp} \quad (3.41)$$

La puissance nette du système PEMFC est obtenue en faisant soustrait la puissance consommée par les accessoires de la puissance délivrée par la pile à combustible, ce qui donne:

$$W_{net} = W_{stack} - W_p \quad (3.42)$$

L'efficacité énergétique du système est donnée par :

$$\eta_{power} = \frac{W_{net}V_{cell}}{W_{stack}LHV} \quad (3.43)$$

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre la description du système global d'une PEMFC a été présentée, ensuite, nous avons présenté une modélisation détaillée de la pile à combustible ainsi que ces différents accessoires. Ce modèle permet de prédire la distribution de la température, de la pression ainsi que la puissance délivrée par la pile. Il permet également dévaluer les puissances consommées par les auxiliaires de la pile.

Une fois que la modélisation est établie. Un programme de calcul sous Matlab a été élaboré afin de simuler le comportement du système PEMFC.

Chapitre 3 : Modélisation thermodynamique du système de pile PEMFC

Le chapitre qui suit sera consacré à l'analyse des résultats obtenus. Des comparaisons avec autre références bibliographiques seront également effectuées. De plus une analyse paramétrique sera l'une des objectifs du chapitre.

Chapitre 4

Résultats et interprétation

4.1 Introduction

Parmi toutes les familles existantes de piles à combustible, nous intéresserons aux piles basses températures à membranes polymères échangeuses de protons. Le changement dans les conditions de fonctionnement peut avoir un effet bénéfique ou néfaste sur les performances de la pile et sur les performances du système [20]. Prédire le comportement du système PAC sur l'étendue de ses paramètres de fonctionnement apparaît comme étant de plus en plus indispensable pour parvenir à des applications larges de cette technologie. Donc de meilleures connaissances et compréhension du comportement et du fonctionnement de la PAC doivent être sues.

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de simulation du système de pile à combustible PEMFC. On distingue trois parties :

- La première partie concerne la vérification et la validation du modèle mathématique.
- La deuxième partie est consacrée à la détermination des surtensions de la pile, la courbe caractéristique courant-tension ainsi qu'aux critères de choix du point de fonctionnement d'un PEMFC (PS6).
- Dans la troisième partie, on s'intéresse à l'effet des paramètres de fonctionnement (température est pression) sur les performances du système pile à combustible PEMFC (PS6).

4.2 Vérification et validation du modèle mathématique

Avant d'aller plus loin dans notre analyse, une première étape consiste à vérifier et valider le modèle thermodynamique adopté dans notre travail. Il s'agit de vérifier nos résultats de simulation avec ceux obtenus dans la référence [10] pour un système de pile à combustible PEMFC ayant les caractéristiques résumées dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Paramètres géométriques et de fonctionnement du système d'alimentation [10].

Paramètres	Valeurs
Nombre de cellules	120
Stœchiométrie anodique	1.05
Humidité relative à l'anode	100%
Stœchiométrie cathodique	2.00
Humidité relative à la cathode	100%
Pression à l'entrée de l'anode	1.2 atm
Pression à l'entrée de la cathode	1.2 atm
Pression de sortie de l'anode	1 atm
Pression de sortie de la cathode	1 atm
Longueur de la zone active effective	339 mm
Largeur de la zone active	92 mm
Température d'entrée de la pile	333.15 K
Température de sortie de la pile	338.15 K
Densité de courant	0.8 A/cm ²
Tension moyenne des cellules	0.678 Volt
Rendement du compresseur	55%
Rendement de la pompe à eau	43%
Pression d'entrée de la pompe à eau	1.0 atm
Pression de sortie de la pompe à eau	4.0 atm

Le schéma explicatif du système (pile à combustible plus les différents auxiliaires) est présenté par la figure (4.1). Le tableau (4.2) montre la nomenclature des différents points indiqués dans cette figure.

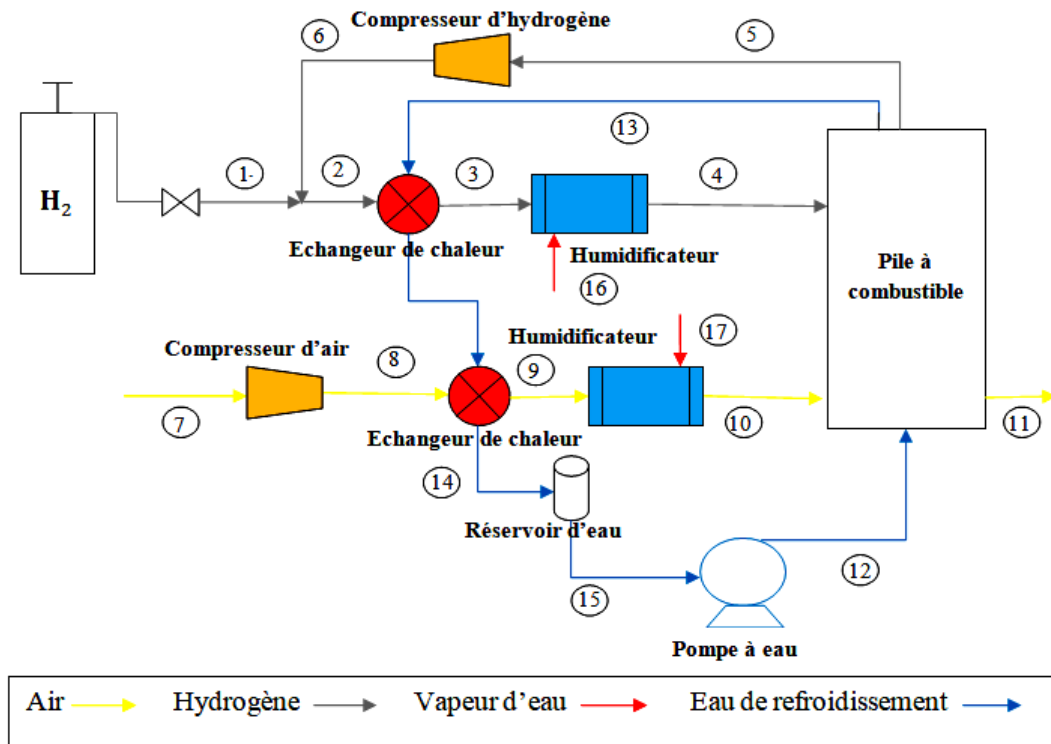


Figure 4.1 : Schéma du système de pile à combustible.

Tableau 4.2 : Nomenclature des paramètres.

Points	Désignation
1	Sortie de la valve de régulation de la pression d'hydrogène
2	Entrée de l'échangeur de chaleur côté anode
3	Sortie de l'échangeur de chaleur / entrée de l'humidificateur côté anode
4	Sortie de l'humidificateur / entrée de la pile côté anode
5	Sortie pile / entrée compresseur de recirculation d'hydrogène côté anode
6	Sortie compresseur de recirculation d'hydrogène
7	Entrée compresseur d'air
8	Sortie compresseur / entrée de l'échangeur de chaleur côté cathode
9	Sortie de l'échangeur de chaleur / entrée de l'humidificateur côté cathode
10	Sortie de l'humidificateur / entrée de la pile côté cathode
11	Sortie de la pile côté cathode
12	Eau à la sortie de la pompe à eau/ entrée pile
13	Sortie pile (eau de refroidissement)
14	Eau à la sortie de la pile /entrée du réservoir
15	Sortie de l'eau du réservoir / entrée pompe à eau
16	Injection de la vapeur d'eau par l'humidificateur côté anode
17	Injection de la vapeur d'eau par l'humidificateur côté cathode
W_{stack}	La puissance délivrée par la pile à combustible
W_{hc}	La puissance consommée par le compresseur de recirculation d'hydrogène
W_{ahe}	La puissance consommée par le système d'appoint côté anode
W_{ac}	La puissance consommée par le compresseur d'air
W_{che}	La puissance consommée par le système d'appoint côté cathode
W_{wp}	La puissance consommée par la pompe à eau

- **Comparaison**

Le tableau 4.3 montre une comparaison entre les résultats donnés dans la référence [10] et ceux de la présente étude. Nos résultats de simulation sont en bon accord avec ceux la référence [10]. Les faibles écarts sont dû principalement au fait que dans le modèle mathématique les propriétés thermiques des gaz (chaleur spécifique, masse volumique...) sont prises à une température de 300 K et une pression de 1 atmosphère.

Tableau 4.3 : Comparaison entre résultats de l'article [10] et ceux de la présente étude.

Paramètres	Article [10]	Présente étude
T_2	301.88 K	301.69 K
T_3	341.60 K	340.61 K
T_6	354.41 K	355.65 K
T_8	313.20 K	314.08 K
T_9	342.22 K	341.03 K
W_{stack}	20299.65 W	20300 W
W_{hc}	9.32 W	9.82 W
W_{ahe}	36.36 W	37.37 W
W_{ac}	605.18 W	623.22 W
W_{che}	166.08 W	169.51 W
W_{wp}	555.31 W	551.70 W

4.3 Performances de la pile et du système

Dans le cadre de comprendre les phénomènes influençant le comportement de la pile à combustible, la modélisation et la simulation des piles à combustible prend une part très importante dans leur développement, car elle facilite la compréhension des phénomènes mis en jeu en leur sein. Il existe un grand nombre de modèles de piles à combustible, qui ont généralement chacun leurs propres spécificités et utilités, suivant les phénomènes étudiés.

4.3.1 La caractéristique de la pile PS6

Les données et les caractéristiques de la pile à combustible PEMFC de type PS6 considérées dans notre simulation sont illustrées dans le tableau 4.4.

Nous présentons tout d'abord les résultats de simulation obtenus pour le cas de base dont, les paramètres de fonctionnement choisis sont: les pressions des gaz à l'entrée de l'anode et la cathode sont respectivement $P_a = 1.2$ atm et $P_c = 1.2$ atm, une humidité relative de $RH = 100\%$, alors que la température des gaz à l'entrée de la pile $T_{in} = 343.15$ K.

Tableau 4.4 : Caractéristique de la pile PEMFC de type PS6 [30,31]

Paramètres	Valeurs
Nombre de la cellule	65
Surface active	240 cm ²
Épaisseur de la membrane	178 × 10 ⁻⁴ cm
Densité du courant maximale	0.9375 A/cm ²
Humidité relative à l'anode	100%
Humidité relative à la cathode	100%
Pression à l'anode	1.2 atm - 3.2 atm
Pression à la cathode	1.2 atm - 3.2 atm
Température de sortie de la pile	308.15 K - 358.15 K
Rendement des compresseurs	55%
Rendement de la pompe à eau	43%
R_c	1 × 10 ⁻⁴
b	1.4512 × 10 ⁻²
λ	13.0960
ξ_1	-0.9381
ξ_2	3.4861 × 10 ⁻³
ξ_3	9.5120 × 10 ⁻⁵
ξ_4	-9.5436 × 10 ⁻⁵

La figure 4.2 montre la variation des surtensions, d'activation, ohmique, de concentration ainsi que le potentiel de Nernst en fonction de la densité du courant. On constate que la tension à circuit ouvert reste constante, les pertes par activation augmentent pour des faibles densités de courant ; la variation des pertes ohmiques subit une variation linéaire alors que les pertes par concentration auront lieu pour des densités de courant élevées.

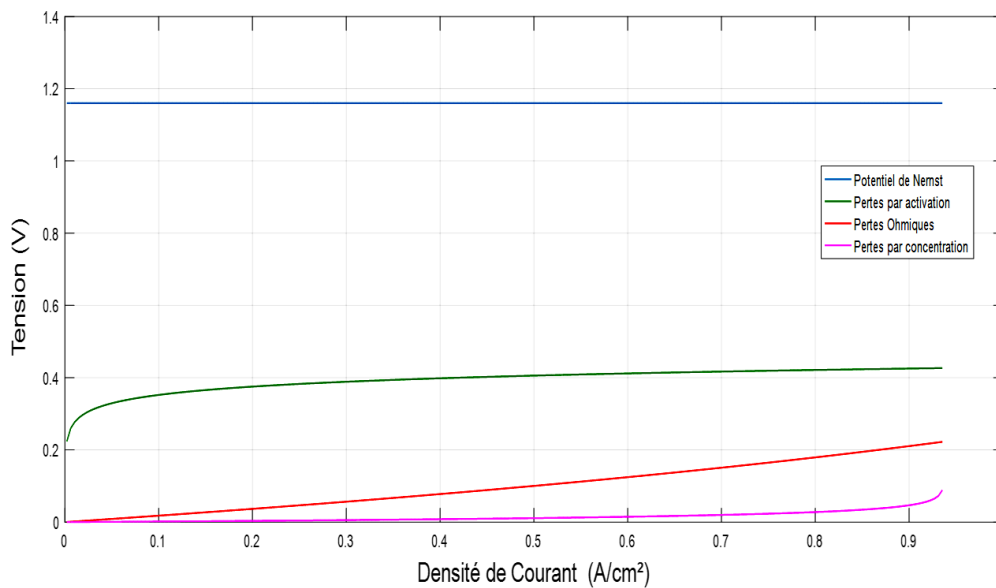


Figure 4.2 : Variation des surtensions en fonction de la densité du courant.

La figure 4.3 montre la variation de la tension de la cellule en fonction de la densité du courant. On constate que l'augmentation de la densité de courant de 0 à 1 A/cm² entraîne une diminution de la tension de la cellule. Pour la région de valeurs de densité de courants moyenne, on remarque un comportement linéaire. A mesure que la densité de courant augmente, la tension de la pile chute suite à l'augmentation de la résistance du système. Les pertes ohmiques sont provoquées par la résistance au flux des ions dans l'électrolyte et le flux des électrons dans les matériaux constituant l'électrode. En outre, les interconnexions de cellules et les plaques bipolaires constituent eux aussi une cause de pertes importantes. De tout cela, il s'ensuit une réduction de la tension qui est proportionnelle au courant qui circule. Due à sa nature ohmique, cette région s'appelle Région de Polarisation Ohmique.

A des faibles courants, les pertes de nature ohmique deviennent insignifiantes, mais les pertes par activation sont plus importantes provoquant une chute de la tension (appelée région de Polarisation d'activation). Pour des valeurs plus importantes de densité de courant, les principales pertes sont dues à la réduction de l'efficacité des transferts de masse du gaz due au fait que la vitesse de la réaction chimique est plus importante que les débits des réactifs fournis (région de polarisation par concentration).

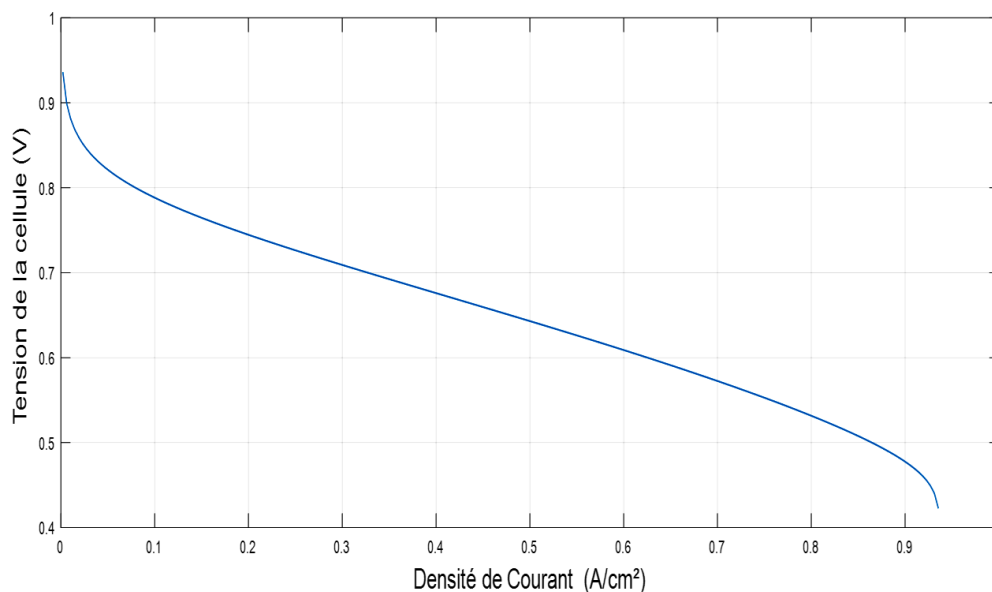


Figure 4.3 : Variation de la tension de la cellule en fonction de la densité du courant.

La figure 4.4 montre la variation de la tension de la pile qui représente la somme des tensions des 65 cellules en fonction de la densité du courant. On constate que la courbe obtenue est similaire de point de vue qualitatif à celle d'une cellule unitaire.

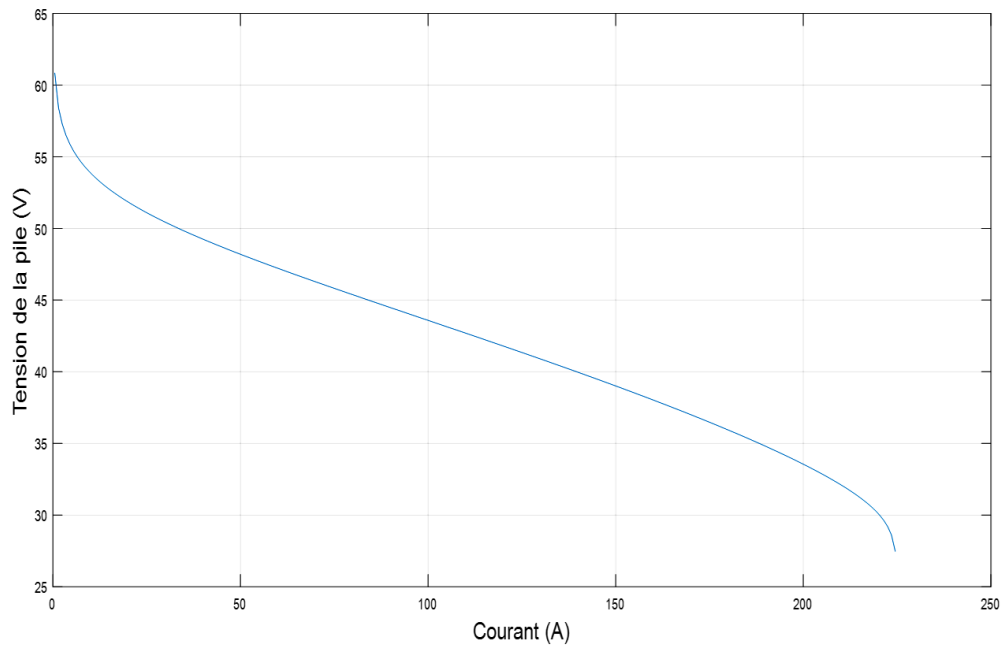


Figure 4.4 : Variation de la tension de la pile en fonction du courant.

4.3.2 Critique choix du point nominal de fonctionnement

Pour obtenir les caractéristiques voulues en tension et courant relatives au cahier des charges d'un projet donné, les cellules de pile PEMFC doivent opérer autour d'un point de fonctionnement optimum choisi sur leur courbe de polarisation Tension-Courant [32] figure (4.5):

- L'intensité de la puissance maximale de la pile est généralement la valeur du courant pour laquelle nous passons de la région de résistance ohmique à la région de diffusion (polarisation de concentration), ce qui représente la zone typique de fonctionnement d'une pile à combustible [33].
- La tension de la pile est proportionnelle au nombre de cellules en série (n) et à la tension de fonctionnement des cellules correspondant à l'intensité maximale sur le graphe $V=f(i)$. Par conséquent, l'obtention d'une tension élevée en pleine charge nécessite un nombre très élevé de cellules élémentaires.

La tension commune de conception de cellule PEM est de 0,7 volts, mais cette valeur peut varier entre 0,6 et 0,8 volts selon le courant électrique tiré de la réaction électrochimique [33,34]. En pratique, deux configurations pour la pile de type PEMFC doivent être différenciées [35] (voir figure (4.5)):

a) Disposition au point « A »

Pour de faibles densités de courant, correspond une tension de cellule élevée ainsi qu'un haut rendement thermique, alors qu'une faible densité de puissance est obtenue. Afin d'obtenir la quantité de puissance requise dans ces conditions, la surface active des électrodes sera surdimensionnée, ce qui constitue un poids, volume et coût plus significatifs, puisque les coûts matériels sont directement proportionnels au secteur actif des cellules. Ainsi, concevoir une pile PEMFC pour un niveau de rendement plus élevé augmente les frais financiers, mais diminue le coût du carburant.

b) Disposition au point « B »

La même pile fonctionnant sous une tension plus basse devient compacte, légère et bon marché et pourra générer une grande densité de courant, avec une puissance disponible beaucoup plus importante mais un rendement plus faible. En même temps, il faut noter que le fonctionnement des cellules sous charge élevée (forte intensité de courant) réduit la durée de vie de la pile PEMFC [35].

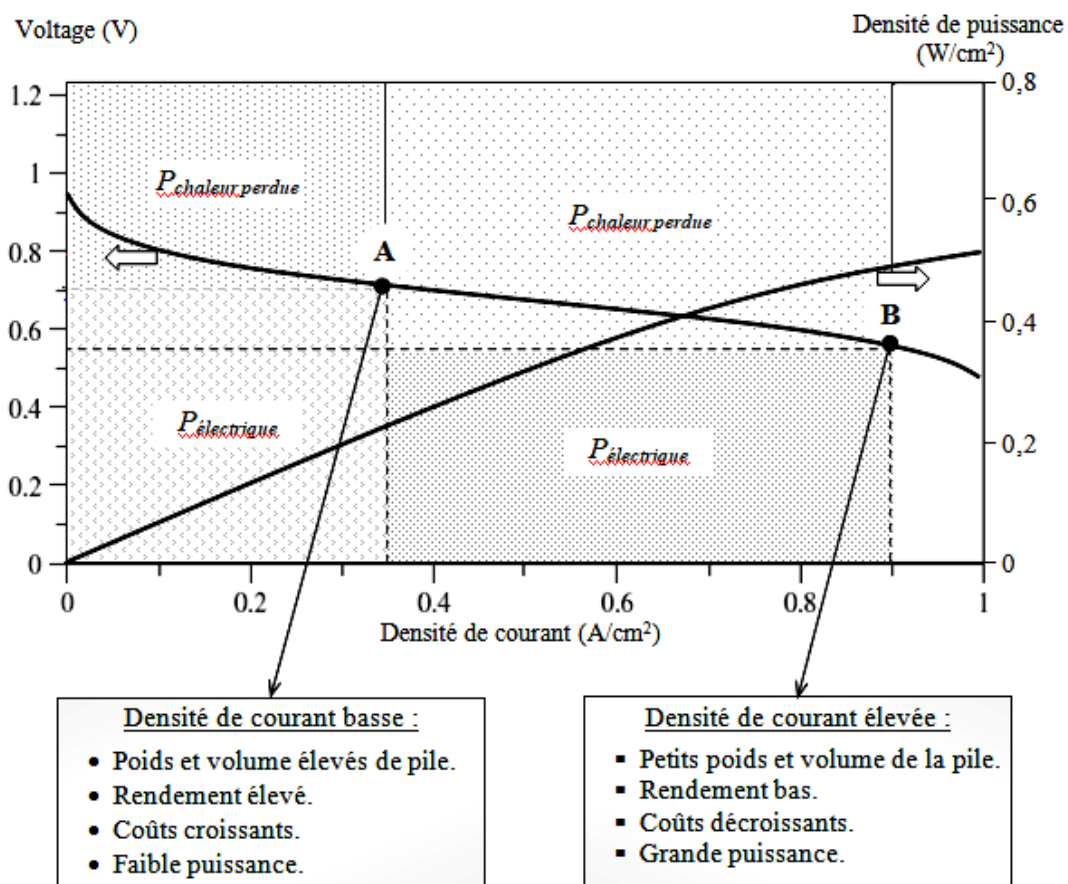


Figure 4.5 : Deux positions du point nominal d'opération d'une cellule PEMFC avec leurs atouts et désavantages [35].

Le choix du point de fonctionnement constitue donc un compromis entre rendement élevé et puissance élevée. Pour les applications automobiles, le point de fonctionnement nominal d'une pile est choisi assez nettement en dessous de la densité de courant offrant la meilleure densité de puissance. Cela donne un fonctionnement nominal autour de 0.6V par cellule. Pour les applications stationnaires, le rendement est en général privilégié par rapport à la puissance et les tensions de cellule peuvent être plus élevées.

Dans notre travail le point de fonctionnement est choisi pour une tension de 0.6 Volt par cellule. La figure (4.6) montre la variation de la tension, du rendement ainsi que de la densité de puissance en fonction de la densité du courant. Nous présentons également le point de fonctionnement qui correspond à une densité de courant de $0.6229 A/cm^2$, une densité de puissance de $0.3743 W/cm^2$ et un rendement de 41.80%.

On constate qu'une augmentation de la densité du courant correspond à une augmentation de la densité de puissance de la cellule, par contre on remarque une diminution de la tension et le rendement.

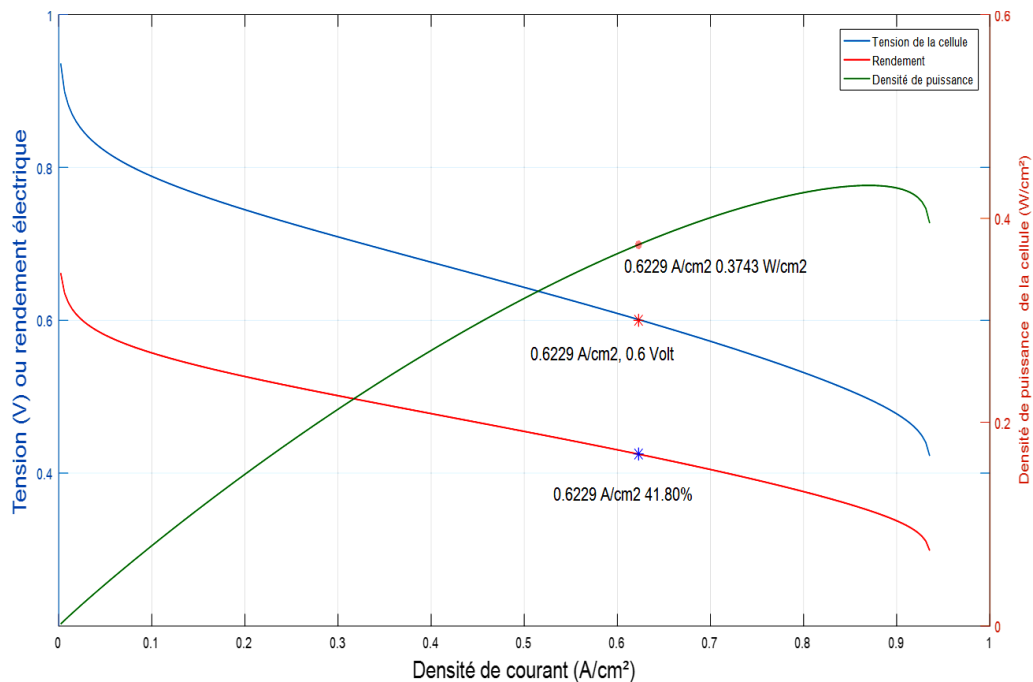


Figure 4.6 : Variation de la tension, du rendement et de la densité de puissance en fonction de la densité du courant.

4.4 Influence de la température et de la pression d'entrée

4.4.1 Effet de la variation de la température d'entrée de la pile

Pour étudier l'effet de la variation de la température sur les performances de la pile et le système, on fixe les pressions d'admission à l'anode et la cathode à 1.2 atm et la tension de la cellule à 0.6 Volt. Les gaz à l'entrée de l'anode et la cathode sont maintenus à une humidité relative de $RH=100\%$, autres paramètres d'entrée du programme de simulation sont résumés dans le tableau 4.5.

En faisant varier la température d'entrée des gaz entre 303.15 K et 353.15 K tous en maintenant un écart de 5 K entre la sortie et l'entrée de la pile. On note également que la température des gaz à la sortie de la pile est prise égale à celle du fonctionnement de la pile. Les figures (4.7-11) montrent l'effet de la température.

Tableau 4.5 : Autres paramètres d'entrée du programme de calcul.

Température	Pression
T1=Tamb	P1=Pin
T4= Tin	P2=Pin
T5=Tout	P3=Pin
T7=Tamb	P4=Pin
T10=Tin	P5=Pout
T11=Tout	P6=Pin
T12=Tin	P7=Patm
T13=Tout	P8=Pin
T14=Tin	P9=Pin
T15=Tin	P10=Pin
T16=Tamb	P11=Pout
T17=Tamb	P12= 4 atm
/	P13= 1 atm
/	P14= 1 atm
/	P15= 1atm

Avec :

- Tamb=298.15 K, Tin : température des gaz ou de l'eau de refroidissement à l'entrée de la pile. Tout : température des gaz ou de l'eau de refroidissement à la sortie de la pile elle est égale à $Tin+5K$.

- $P_{atm} = 1 \text{ atm}$, P_{in} : Pression des gaz à l'entrée de la pile, elle est égale à 1.2 atm. P_{out} : pression des gaz à la sortie de la pile elle est égale à 1 atm.

Le tableau (4.6) montre la tension ainsi que la densité du courant de la cellule pour différentes températures des gaz à l'entrée de la pile. On constate que pour une tension fixe la densité du courant augmente en fonction de la température d'entrée. Ceci implique que pour chaque température on a un point de fonctionnement différent.

Tableau 4.6 : Effet de la variation de la température des gaz à l'entrée de la pile sur la densité du courant.

Température d'entrée des gaz : T_{in} (K)	Tension de la cellule au point de fonctionnement : V_{cell} (volt)	Densité de courant de la cellule : j (A/cm ²)
303.15	0.6	0.4688
313.15	0.6	0.5188
323.15	0.6	0.5604
333.15	0.6	0.5979
343.15	0.6	0.6229
353.15	0.6	0.6271

La variation des températures T_2 , T_3 , T_6 , T_8 , T_9 ainsi que T_{out} en fonction de la température des gaz à l'entrée de la pile est illustrée par la figure (4.7). On constate que pour faire fonctionner la pile à des températures plus élevées une quantité de chaleur additionnelle doit être fournie par le chauffage d'appoint ceci induit une augmentation des différentes températures en exception celle de la sortie du compresseur d'air (T_8) car les pressions en amont et en aval sont maintenues constants.

On constate à partir de la figure (4.8) que l'augmentation de la température à l'entrée de la pile provoque une augmentation des différentes puissances consommées par les accessoires de la pile à combustible (pompe à eau, échangeurs de chaleur, compresseur de recirculation de l'hydrogène et le compresseur d'air). Ceci est dû principalement au fait que pour des températures plus élevées un débit d'air et un débit d'hydrogène sont plus exigés d'où une consommation des compresseurs plus importante. D'autre part le débit d'eau de refroidissement augmente entraînant une augmentation de la puissance consommée par la pompe. L'augmentation des puissances consommées par les systèmes appoint électrique

intégrés aux échangeurs de chaleur est due à la dépense électrique nécessaire pour faire élever la température à l'entrée de la pile.

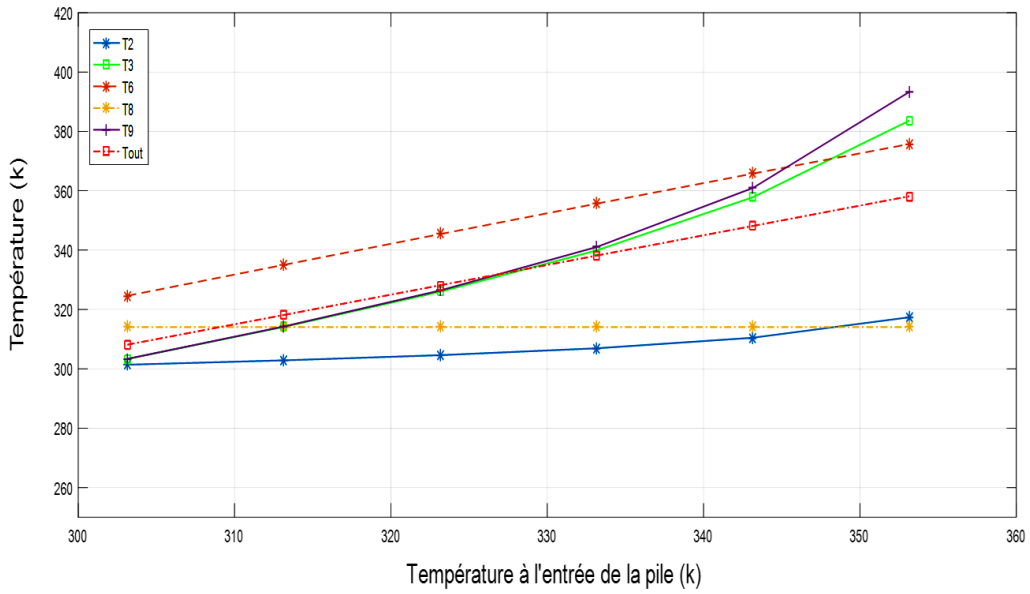


Figure 4.7 : Variation de différentes températures du cycle en fonction de la température à l'entrée de la pile.

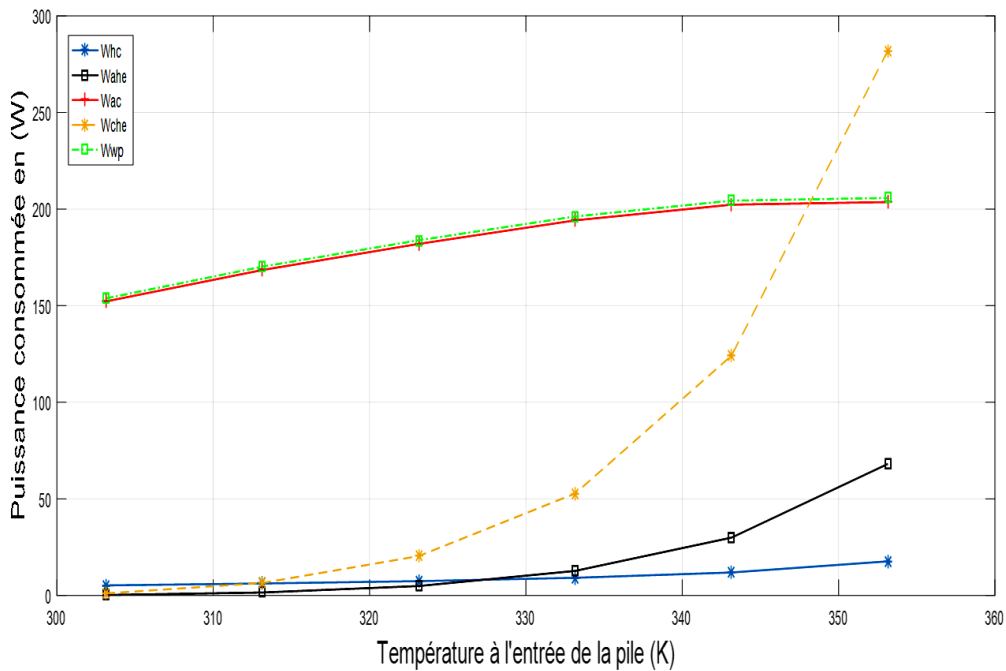


Figure 4.8 : Variation des puissances consommées en fonction de la température à l'entrée de la pile.

On constate à partir de la figure (4.9) que l'augmentation de la température à l'entrée de la pile entraîne une augmentation de la puissance totale consommée, cela est dû à une augmentation des puissances consommées par l'ensemble des accessoires.

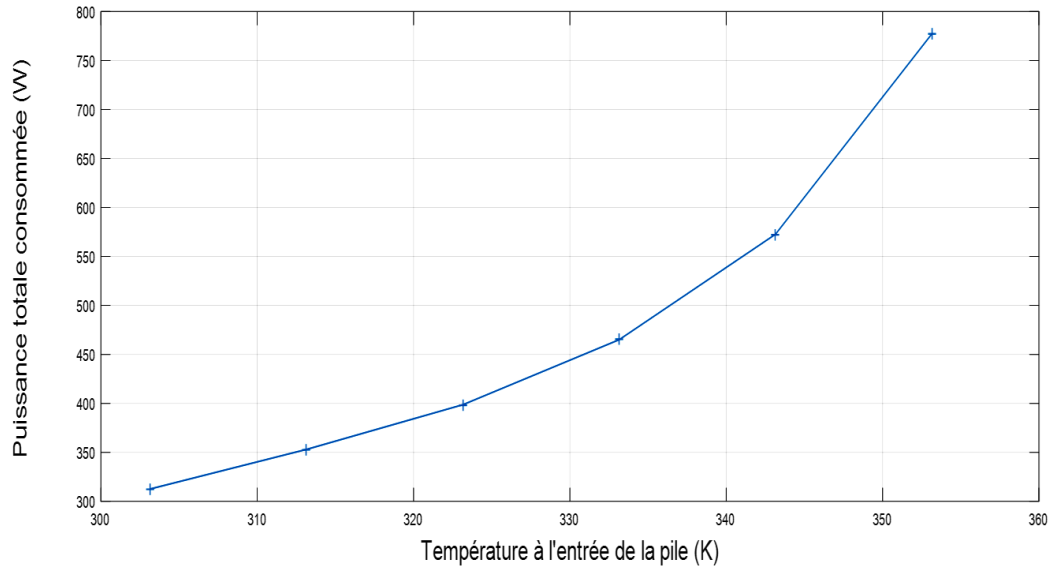


Figure 4.9 : Variation de la puissance totale consommée en fonction de la température à l'entrée de la pile.

Nous pouvons observer sur la figure (4.10) que l'augmentation de la température des gaz à l'entrée de la pile a un effet positif sur la puissance délivrée par la pile PEMFC. On note également la même constatation pour la puissance nette délivrée par le système, le maximum de puissance est obtenu pour une température de 343.15 K.

L'effet de la variation de la température des gaz à l'entrée de la pile sur le rendement global du système PEMFC est montré par la figure (4.11). On constate que le rendement global varie entre 45.3% et 42.3%, ce qui signifie une légère variation. Pour avoir un compromis entre la puissance nette délivrée et un rendement global acceptable, une température des gaz à l'entrée de la pile de 343.15 K peut être considérée comme étant une température optimale.

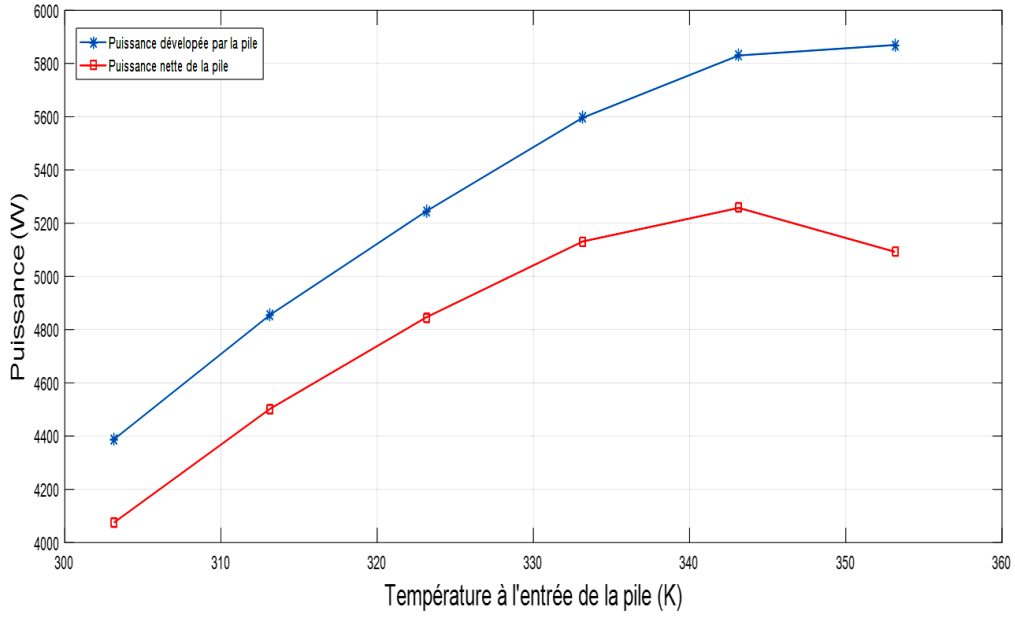


Figure 4.10 : Variation de la puissance en fonction de la température à l'entrée de la pile.

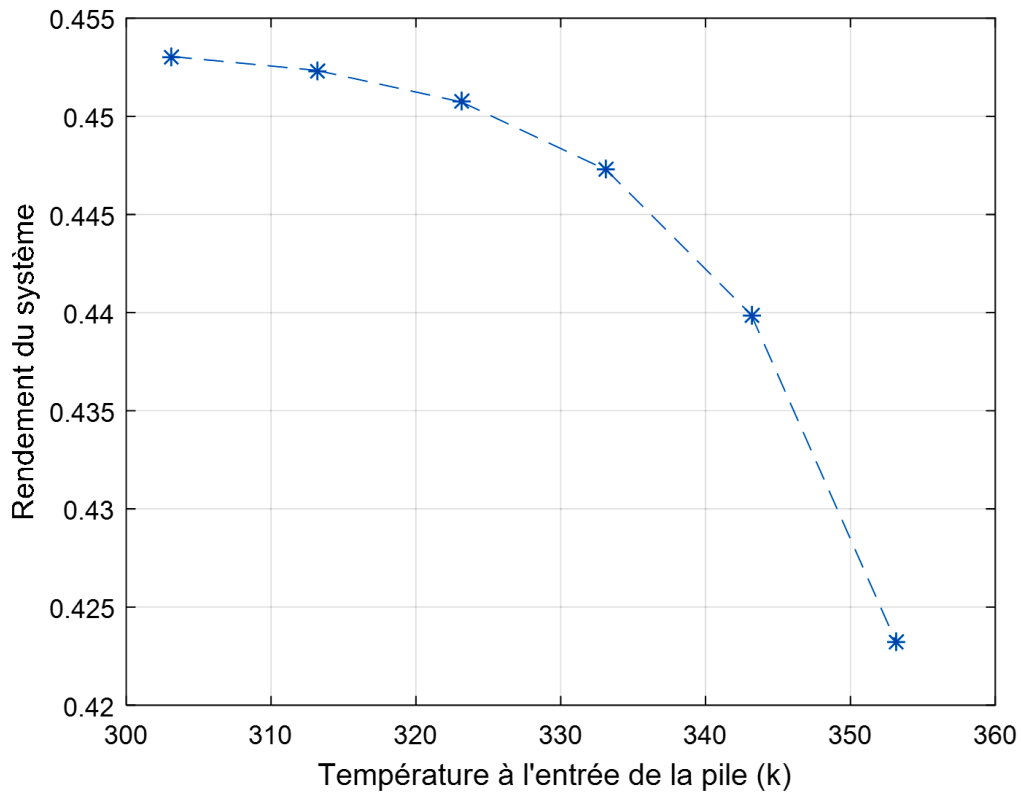


Figure 4.11 : Variation du rendement en fonction de la température à l'entrée de la pile.

4.4.2 Effet de la variation de la pression à l'entrée de la pile

Pour étudier l'effet de la variation de la pression sur les performances de la pile et le système PEMFC, on fixe la tension de fonctionnement de la cellule à 0.6 Volt, et la température d'admission des gaz à 343.15 K, l'écart de température entre l'entrée et la sortie est maintenu à 5 K. Les gaz à l'entrée de l'anode et la cathode sont maintenus à une humidité relative de RH=100%. En variant la pression d'admission des gaz entre 1.2 atm et 3.2 atm avec un pas de 0.4 atmosphère tout en maintenant une différence de 0.2 atm entre la sortie et l'entrée de la pile. Les figures (4.12-4.18) illustrent les effets de la pression sur les performances du système PEMFC.

Le tableau (4.7) montre la tension ainsi que la densité du courant de la cellule pour différentes pressions des gaz à l'entrée de la pile. On constate que pour une tension fixe la densité du courant augmente en fonction de la pression d'entrée. Ceci implique que pour chaque pression on a un point de fonctionnement différent.

Tableau 4.7 : Effet de la variation de la pression des gaz à l'entrée de la pile sur la densité du courant.

Pression d'entrée des gaz : P_{in} (atm)	Tension de la cellule au point de fonctionnement : V_{cell} (volt)	Densité de courant de cellule : j (A/cm ²)
1.2	0.6	0.6229
1.6	0.6	0.6854
2	0.6	0.7229
2.4	0.6	0.7562
2.8	0.6	0.7771
3.2	0.6	0.7979

On constate à partir de la figure (4.12) que l'augmentation de la pression à l'entrée de la pile entraîne une diminution de la température de sortie du compresseur de recirculation d'hydrogène (T6) car le taux de compression manométrique de ce dernier diminue. La diminution de la température (T6) provoque directement une diminution de la température à l'entrée de l'échangeur côté anode (T2). D'autre part une augmentation de la pression d'entrée de la pile provoque une diminution du débit de la vapeur d'eau contenue dans le mélange gazeux conduisant à une diminution de la température à l'entrée de l'humidificateur

côté anode (T3). Pour le côté cathode l'augmentation de la température de sortie du compresseur d'air (T8) peut être expliquée par l'augmentation du taux de compression de ce dernier. On note aussi une diminution de la température de sortie échangeur/entrée humidificateur côté cathode. Les températures à l'entrée et à la sortie de la pile sont constantes, ces deniers sont fixés préalablement.

On constat que l'augmentation de pression à l'entrée de la pile est suivie d'une augmentation de la pression à la sortie comme l'indique la figure (4.13).

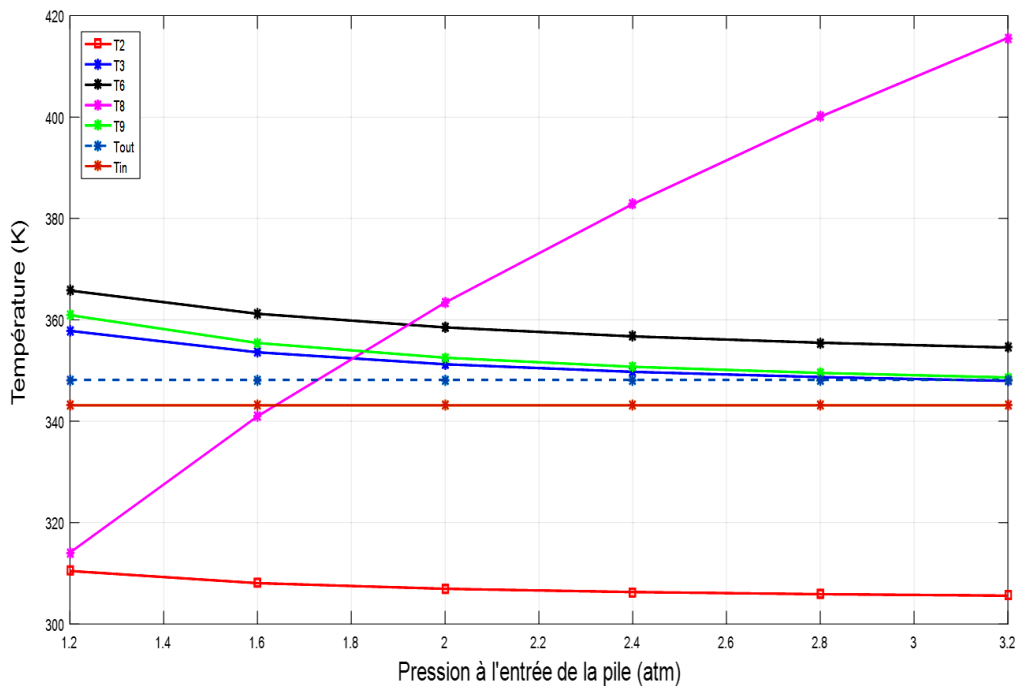


Figure 4.12 : Variation de différentes températures du cycle en fonction de la pression à l'entrée de la pile.

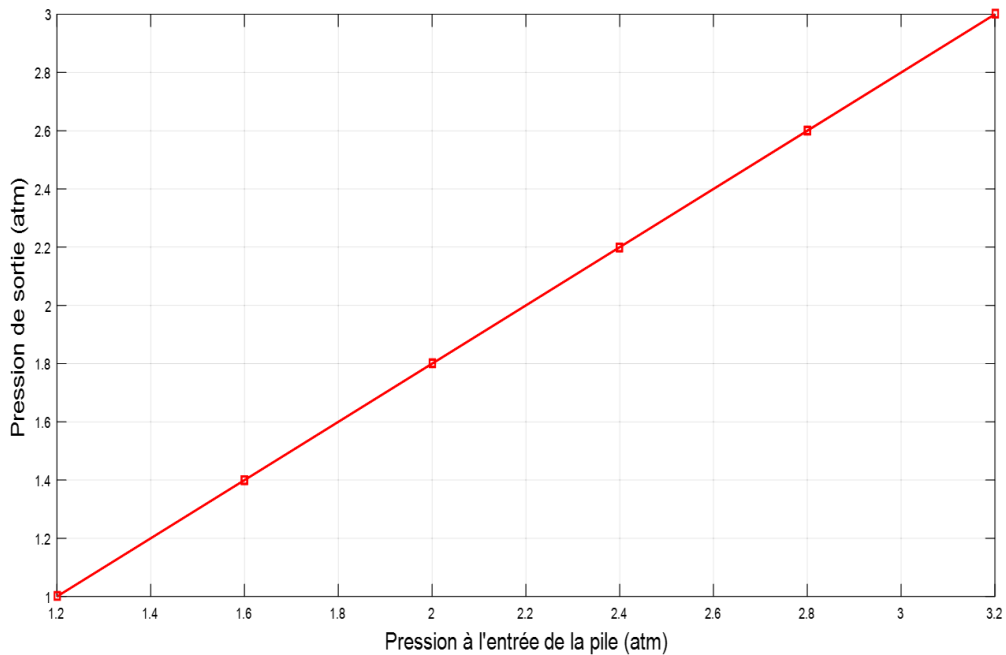


Figure 4.13 : Variation de la pression à la sortie en fonction de la pression à l'entrée de la pile.

On peut voir aussi à partir de la figure (4.14) que l'augmentation de la pression à l'entrée de la pile est accompagnée par une augmentation de la puissance consommée de pompe à eau. Ceci est dû au fait de l'augmentation du débit d'eau de refroidissement. Une légère diminution de la consommation du compresseur de recirculation d'hydrogène est due à la diminution du taux de compression de ce dernier. Comme nous avons déjà expliqué précédemment les températures à la sortie des deux échangeurs de chaleur (T3 et T9) ont subi des diminutions, ceci explique la diminution des quantités de chaleur fouines par les systèmes d'appoints au côté anode et cathode.

La pression de l'air désirée à l'entrée de la pile est assurée par le compresseur d'air. Une fois qu'on augmente la pression la puissance consommée par le compresseur augment (voir figure (4.15)).

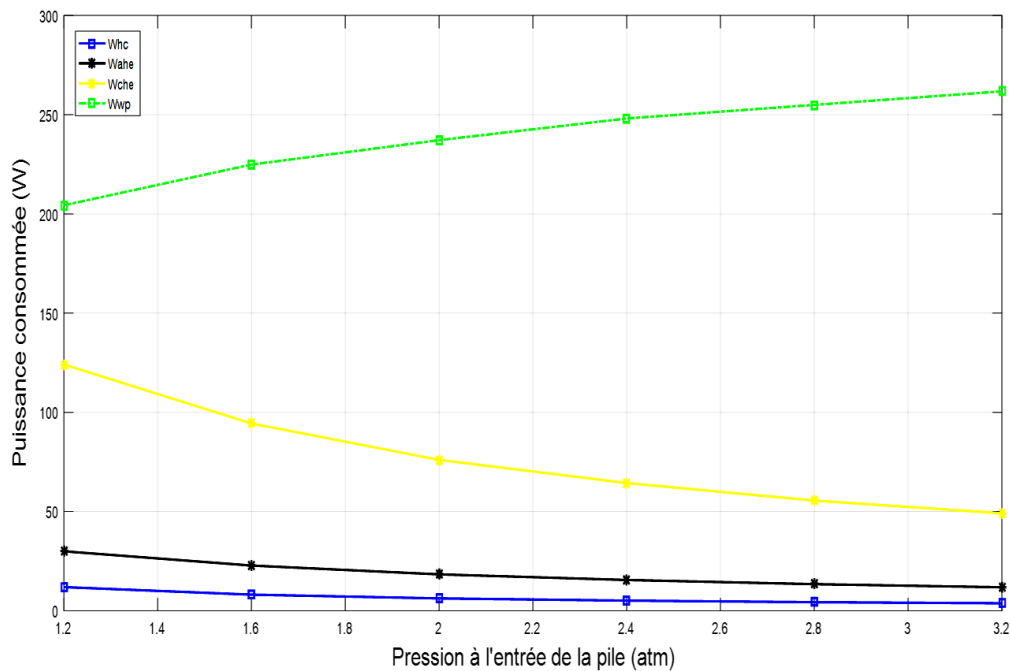


Figure 4.14 : Variation de la puissance consommée en fonction de la pression à l'entrée de la pile.

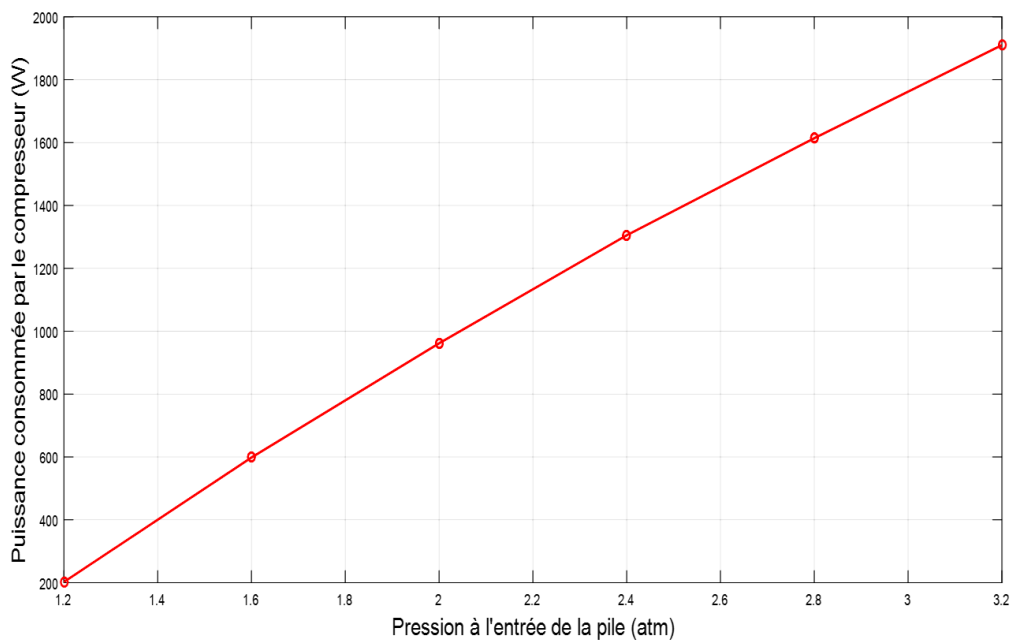


Figure 4.15 : Variation de la puissance consommée par le compresseur d'air en fonction de la pression à l'entrée de la pile.

On peut voir aussi que l'augmentation de la pression à l'entrée de la pile est accompagnée par une augmentation de la puissance totale consommée par les accessoires (figure 4.16) de la pile en particulier celle de la pompe à eau et le compresseur d'air.

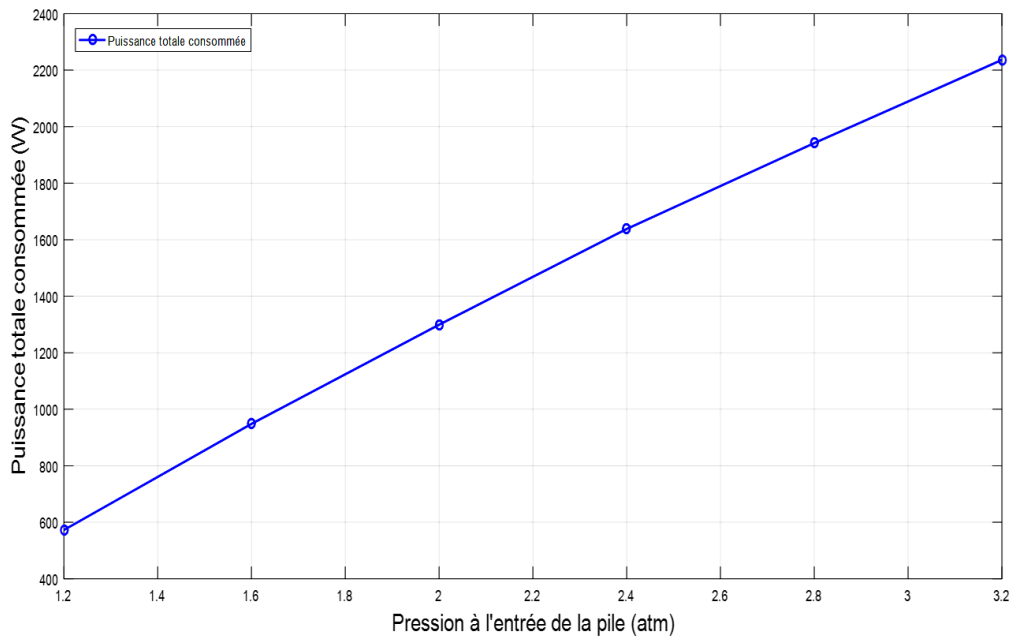


Figure 4.16 : Variation de la puissance totale consommée en fonction de la pression à l'entrée de la pile.

La figure (4.17) montre l'effet de la variation de la pression des gaz à l'entrée de la pile à combustible sur la puissance délivrée par la pile ainsi que la puissance nette. On remarque que la puissance délivrée par la pile augmente progressivement, alors que, la courbe représentant la puissance nette délivrée par le système de pile à combustible est caractérisée par trois phases. Une augmentation lorsque la pression est comprise entre 1.2 et 1.6 atm, elle est stable entre 1.6 et 2 atm ensuite la courbe est décroissante entre 2 et 3.2 atm.

L'évolution du rendement global du système pile à combustible en fonction de la pression d'entrée est montrée par la figure (4.18). Nous pouvons constater une décroissance de la courbe du rendement global lorsque la pression augmente. Une plage de variation de pression entre 1.6 et 2 atm peut être considérée comme un choix adéquat pour avoir un compromis entre un rendement global acceptable et une puissance nette maximale.

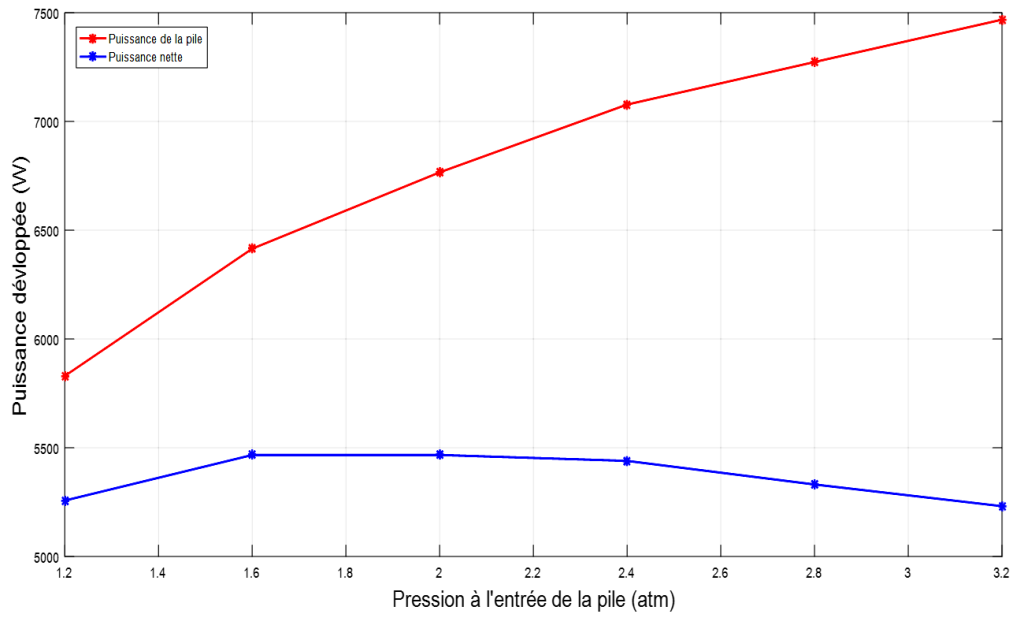


Figure 4.17 : Variation de la puissance développée et puissance nette de la pile en fonction de la pression à l'entrée de la pile.

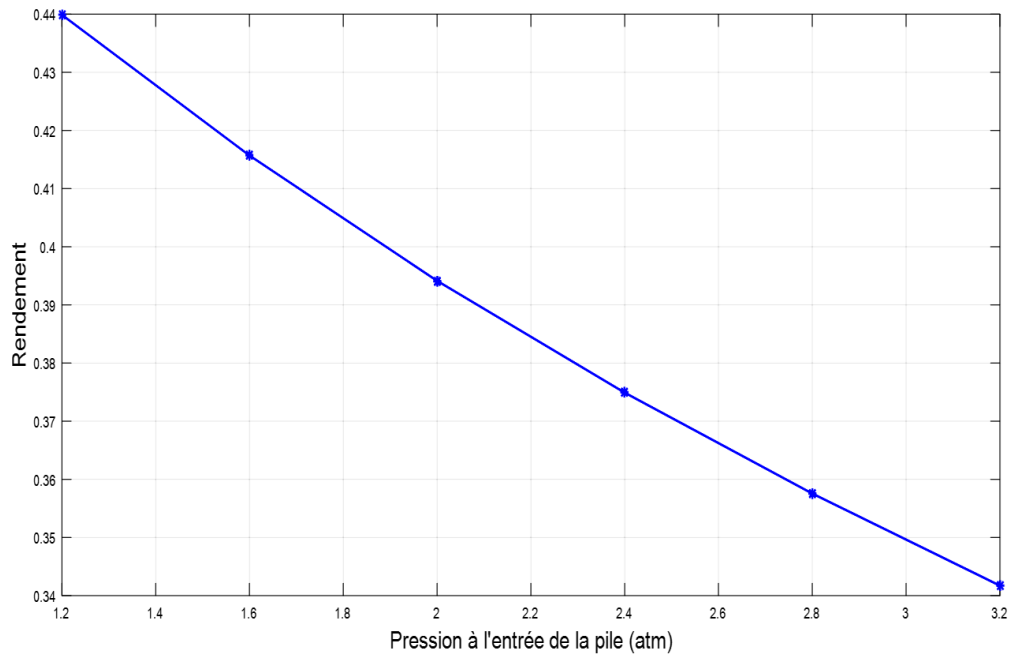


Figure 4.18 : Variation du rendement en fonction de la pression à l'entrée de la pile.

4.5 Conclusion

Ce chapitre a été consacré d'une part à la vérification et la validation du modèle thermodynamique d'un système pile à combustible. Une présentation du choix adéquat du point de fonctionnement de la pile à combustible. Les effets de la variation de la température et la pression des gaz à l'admission de la pile ont été aussi analysés. Nous avons conclu qu'une température de 343.15 K peut être considérée comme étant un choix adéquat. Une pression d'admission entre 1.6 et 2 atm peut améliorer la puissance nette délivrée mais au détriment du rendement global du système.

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire consiste à étudier l'analyse thermodynamique d'un système de pile à combustible à membrane échangeuse de protons PEMFC.

Notre travail est subdivisé en quatre parties. Une première partie, qui concerne la recherche bibliographique sur l'analyse thermodynamique du système PEMFC. Dans la deuxième partie nous avons présenté des généralités sur les piles à combustible (PAC), leurs principes de fonctionnement ainsi que leurs applications. La troisième partie a été consacrée à la modélisation thermodynamique du système PEMFC. Nous avons présenté par la suite dans le chapitre quatre les résultats obtenus du modèle thermodynamique ainsi que du programme de calcul élaboré. La vérification des résultats du modèle adopté sont en bon accord avec ceux présentés dans la littérature. Dans une deuxième étape, nous avons fait de simulations du système tout en adoptons une pile de type PEMFC type PS6. Les effets de la variation des principaux paramètres de fonctionnement (y compris la température et la pression à l'entrée de la pile) sur les performances de la pile et le système PEMFC ont été discutés. Les résultats montrent des effets remarquables sur les performances de la pile à combustible et le système global. Une température de 343.15 est considérée comme étant optimale pour une pression de fonctionnement de 1.2 atm car elle permet de maximiser la puissance nette délivrée par le système. Une plage de variation de pression entre 1.6 et 2 atm peut être considérée comme un choix adéquat pour avoir un compromis entre un rendement global acceptable et une puissance nette maximale.

En perspective, ce travail peut être poursuivi en effectuant une analyse exergétique du système.

Bibliographie

- [1] **H. MAKER**, Optimisation et gestion d'énergie pour un système hybride : Association Pile à Combustible et supercondensateurs, thèse de doctorat, Université de Technologie Belfort Montbeliar , 2008.
- [2] **Observ'ER**, *La production d'électricité d'origine renouvelable dans le monde*, Collection chiffres et statistiques, Onzième inventaire, Edition 2009.
- [3] **EDF**, Direction Participations & Activités Nouvelles, *La biomasse : production d'électricité* , 2006.
- [4] **F. Amrouche, B. Mahmah, M. Belhamel et H. Benmoussa**, Modélisation d'une pile à combustible PEMFC alimentée directement en hydrogène-oxygène et validation expérimentale *Rev. Energ. Ren. Vol. 8 (2005) 109 – 121*.
- [5] **M.M. Hussain, J.J. Baschuk, X. Li, I. Dincer**, Thermodynamic analysis of a PEM fuel cell power system *International Journal of Thermal Sciences* 44 (2005) 903–911 <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2005.02.009>.
- [6] **M. Belatel, F.Z. Aissous et F. Ferhat**, Contribution à l'étude d'une pile à combustible de type PEMFC utilisée pour la production d'énergie électrique verte *Revue des Energies Renouvelables Vol. 15 N°1 (2012) 13 – 28* 13.
- [7] **A. Lydia, C. Zahra**, étude et simulation d'une pile a combustible de type pemfc UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJ DE BOUIRA Master/GM/2016.
- [8] **X. Chen, L. Wenbin, G. Guangcai, W. Zhongmin, T. Zhengkai**, Parametric analysis and optimization of PEMFC system for maximum power and efficiency using MOEA/D, <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.03.144>.
- [9] **T. Ozguor, A.C. Yakaryilmaz**, Thermodynamic analysis of a Proton Exchange Membrane fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.152>.
- [10] **L. Guokun, Q. Yanzhou, Y. Yifan, B. Xianzu B, K. Changchun**, Thermodynamic modeling and exergy analysis of proton exchange membrane fuel cell power system, *International journal of Hydrogen Energy*, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.203>.
- [11] **Z. ZHANG (2010)**, *Modélisation mécanique des interfaces multi-contacts dans une pile à combustible*, thèse de doctorat, Université d'Evry-Val d'Essonne.
- [12] www.ginnov.eu/la-pile-a-hydrogene-bientôt-dans-les-logements/. Consulté le 5-02-2021
- [13] **K. Kordesch et G. Simader**, « Fuels Cells and Their Applications », ed VCH (1996).

- [14] Cours disponible sur: <https://tpepilecombustible.wordpress.com>. Consulté le 05-02-2021
- [15] Différents types de piles à combustible selon leur électrolyte et la nature. Consulté le 12-02-2021
- [16] **M. ZANDI**, contribution Au Pilotage des sources Hybrides d'énergie électrique , thèse de doctorat, Université NANCY Institut National Polytechnique de LORRAINE, 2010.
- [17] Représentation schématique du principe de fonctionnement de la pile a combustible PEMFC www.college-de-France.fr. Consulté le 13-02-2021
- [18] www.h2sys.fr/fr/pile-a-combustible-pile-a-hydrogene-explications/. Consulté le 13-02-2021
- [19] **J. Lachaize**, Etude des stratégies et des structures de commande pour le pilotage des systèmes énergétiques à Pile à Combustible (PAC) destinés à la traction, thèse de doctorat, institut national polytechnique de TOULOUSE, 2004.
- [20] **B. WAHDAME**, Analyse et optimization du fonctionnement de piles à combustible par la méthode des plans d'expériences, thèse de doctorat, université de technologie de belfort montbeliard et de l'université de France – Comté, 2006.
- [21] **National Energy Technology Laboratory**, Fuel Cell Handbook, 6th Ed., pp. 2 – 9, 2002.
- [22] **R. Benchrifa, D. Zejli, A. Bennouna**, Piles à combustible, mode efficace et propre de production d'électricité, International Congress on the Renewable Energies and the Environment, Sousse, Tunisia, March 2005.
- [23] **I. SADLI**, modélisation par impédance d'une pile a combustible PEM pour utilisation en électronique de puissance ; thèse de doctorat, l'institut national polytechnique de lorraine; 2006.
- [24] **A. LACHICHI**, « Modélisation et stabilité d'un régulateur hybride de courant application aux convertisseurs pour pile à combustible », thèse de doctorat université de franche-comté, 2005.
- [25] Cours disponible sur: www.ulb.ac.be/infosciences/files/piles.pdf.
- [26] **Mann RF, Amphlett JC, Hooper MA, Jensen HM, Peppley BA, Roberge PR**. Development and application of a generalised steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell. J Power Sources 2000;86 (1):173-180.
- [27] **Mo ZJ, Zhu XJ, Wei LY, Cao GY**. Parameter optimization for a PEMFC model with a hybrid genetic algorithm. Int J Energy Res 2006;30(8):585-197.

- [28] **Amphlett JC, Baumert R, Mann RF, Peppley BA, Roberge PR, Harris TJ.** Performance modeling of the ballard mark iv solid polymer electrolyte fuel cell. *J Electrochem Soc* 1995;142(1):1-18.
- [29] **Larminie J, Dicks A, McDonald MS.** Fuel cell systems explained, vol. 2. New York: Wiley; 2003.
- [30] **Selem SI, Hasanien HM, El-Fergany AA.** Parameters extraction of PEMFC's model using manta rays foraging optimizer. *Int J Energy Res.* 2020;1–12. <https://doi.org/10.1002/er.5244>
- [31] **A.A. El-Fergany,** Extracting optimal parameters of PEM fuel cells using Salp Swarm Optimizer <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.12.051>
- [32] **J.J. Beziau,** Systèmes de Piles à Combustible pour la Cogénération: état de l'art, Rapport réalisé au Centre d'Energétique de l'Ecole des Mines de Paris, Octobre 1998.
- [33] **D. Corgier,** Contraintes Techniques des Systèmes Piles à Combustible pour les Applications Autobus, Département Systèmes de Traction Electrique – IRISBUS.
- [34] **U. Bossel,** Efficiency of Hydrogen Fuel Cell, Diesel-SOFC-Hybrid and Battery Electric Vehicles, European Fuel Cell Forum, October 2003.
- [35] **G. Konrad, M. Sommer, B. Loschko, A. Schell and A. Docter,** System Design for Vehicle Applications, Handbook of Fuel Cells - fundamentals, technology and applications, V.3, Wiley, Indianapolis, USA, 2003, pp. 693-698.