



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



UNIVERSITE DE SAAD DAHLEB DE BLIDA

DEPARTEMENT DU MECANIQUE

Mémoire pour l'obtention du diplôme Master 2 en Génie Mécanique

Option : Systèmes Thermiques et Énergétiques Avancés

Thème : Modélisation mathématique d'une cellule de
pile à combustible à membrane échangeuse de protons
PEMFC

PRESENTE PAR :

Mr: BOUSSAID LYES

ENCADRE PAR :

Mr: ABDI HAMID

ANNEE UNIVERSITAIRE 2012/2013

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un projet de fin d'études, pour obtenir le diplôme « Master 2 en génie mécanique, option systèmes thermiques et énergétiques, avancés » à l'université de Blida Saad Dahleb / Département de mécanique

Avant tout, je remercie ALLAH « الله » le seul dieu tout puissant de me donner la volonté de terminer ce projet et le mener à bien.

Je remercie mon père qui s'est consacré à mon éducation et qui m'a encouragé pour terminer ma formation, je le remercie pour tous ses efforts pour me donner une vie meilleure.

Je tiens à remercier mon encadreur Mr ABDI HAMID pour m'avoir fait travailler sur un projet très intéressant et riche. Je le suis très reconnaissant tout particulièrement pour la confiance qui il a mis en moi, la liberté qu'il m'a laissé et ses encouragements pendant les moments difficiles.

Mes remerciements s'adressent également à messieurs les jurys pour avoir accepté d'évaluer ce travail, avec l'espoir d'être à la hauteur de leur attente

Je remercie Mr HAMID ABD ELKADER mon encadreur dans le projet de licence, et tous mes enseignants dans le département mécanique USDB pour m'avoir donné cette formation.

Je remercie mon enseignante BELKHIR AICHA du primaire pour m'avoir appris à lire et écrire.

Merci à mes collègues qui m'ont accompagnés et aidés avec leurs savoir et leurs conseils dans mon parcours, surtout HAMZA BELKHAMSA, RAFIK MAZOUZ, HANI et LOTFI

Résumé :

Le travail présenté ici consiste à étudier un modèle mathématique de la gestion de l'eau et de chaleur pour une cellule de pile à combustible PEMFC. Le modèle pouvait prédire la distribution de plusieurs paramètres physiques importants (les débits molaires, les températures, les pressions, ...) dans les canaux de la pile et étudie l'influence de plusieurs conceptions d'humidification sur les performances d'une cellule PEMFC (tension et intensité de courant). Le modèle mathématique a été converti à un code de calcul MATLAB pour interpréter les résultats obtenus pour trois conceptions d'humidification. On a fait une étude de comparaison entre les résultats obtenus pour déterminer la conception d'humidification favorable.

ملخص:

العمل المقدم هنا يتمثل في بناء نموذج رياضي لتسيير توزيع الماء و الحرارة لخلايا الوقود من نوع PEMFC. بإمكان النموذج التنبؤ من توزيع عدة مقادير فيزيائية أساسية (التدفقات المولية ، درجات الحرارة ، الضغوط ...) داخل قنوات خلايا الوقود و دراسة تأثير عدة نماذج لترطيب البطارية على خواص خلايا الوقود PEMFC (توتر و شدة التيار الكهربائي). تم تحويل النموذج الرياضي إلى برنامج حسابي MATLAB لمناقشة النتائج المتحصل عليها في ثلاث نماذج لترطيب البطارية. قمنا بدراسة مقارنة للنتائج المتحصل عليها لتحديد النموذج المفضل لترطيب البطارية.

Abstract:

The work presented here consists to develop a mathematical model for water and heat management for a cell of fuel cell PEMFC. The model could predict the distribution of several important parameter physical (the molar flow rates, temperatures, pressures, ...) in the channels of the fuel cell and studied the influence of several design of humidification on the performance of a fuel cell PEMFC (voltage and current). The mathematical model has been converted to a calculus code in MATLAB language for interpreting the results obtained for three designs of humidification. A study has been made of comparison between the results obtained to determine the design of humidification favourable

Liste des figures

Figure 1.1 - Composition d'une cellule élémentaire d'une PAC.....	2
Figure 1.2 - Schéma de principe d'un assemblage de cellules élémentaires..... Cathode/Électrolyte/Anode et inter connecteurs.	3
Figure 1.3 - Intervalle de puissance pour différent type de PAC	7
Figure 1.4 - Schéma de fonctionnement d'une AFC.....	8
Figure 1.5 - Schéma de fonctionnement d'une PAFC ou PEMFC.....	9
Figure 1.6 - Schéma de fonctionnement d'une DMFC.....	11
Figure 1.7 - Schéma de fonctionnement d'une SOFC.....	13
Figure 1.8 - Schéma de fonctionnement d'une MCFC.....	14
Figure 2.1 - Composants d'une cellule de pile PEMFC	16
Figure 2.2 – Schéma de structure de Nafion.....	17
Figure 2.3 – Zone de contacte au niveau des électrodes.....	18
Figure 2.4 – Schéma d'un système de pile à combustible avec ses principaux auxiliaires...21	
Figure 2.5 – (a) Tension de la pile en fonction de la densité de courant.....23 (b) Densité de puissance en fonction de la densité de courant	
Figure 3.1 – schéma des régions modelé.....	29
Figure 4.1 –les conceptions d'humidifications de pile à combustible PEM	39
Figure 4.2 - Distribution des températures, débits molaires d'eau liquide.....42 et pressions de la vapeur d'eau	
Figure 4.3 - Variation des débits molaires	43
Figure 4.4 - Comparaison entre le coefficient électro-osmotique et le coefficient	43
de transport net d'eau	
Figure 4.5 - L'effet de la diffusion le long de canal	44
Figure 4.6 -Variation des pressions partielles et de saturation	44
Figure 4.7 - Distribution des pertes de tension par activation	45
Figure 4.8 - Distribution des pertes ohmiques	45
Figures 4.9 - Evolution des pertes de tension	46

Figure 4.10 - Distribution de la densité de courant le long de canal	46
Figure 4.11 - Evolution des températures, des débits molaires de l'eau liquide	49
et les pressions de vapeur d'eau	
Figure 4.12 - Variation des débits molaires le long de canal	49
Figure 4.13 - Distribution des pressions le long du canal de l'anode et de la cathode	50
Figure 4.14 - comparaison entre le coefficient électro-osmose n_d et coefficients.....	50
de transport net d'eau	
Figure 4.15 - L'effet de la diffusion dans le long de canal	50
Figure 4.16 - Les pertes de tensions	51
Figure 4.17 - Distribution de densité de courant le long du canal	51
Figure 4.18 - Distribution des températures, des débits molaires d'eau liquide.....	53
et pressions de vapeur	
Figure 4.19 - Variation des débits molaires.....	53
Figure 4.20 - Comparaison entre le coefficient électro-osmose n_d et coefficient de	54
transport net d'eau	
Figure 4.21 - Les variations des pressions	54
Figure 4.22 - Les pertes de tension	55
Figure 4.23 - Distribution de densité de courant	55
Figure 4.24 - Distribution des températures de l'anode.....	56
Figure 4.25 - Variation des débits de vapeur d'eau de l'anode.....	57
Figure 4.26 - Pertes de tension due à l'effet ohmique	58
Figure 4.27 - Distribution des densités de courant	58
Figure 4.28 - Comparaison de la distribution des densités de courant (cas de base)	59
Figure 4.29 - Comparaison de la distribution des densités de courant (cas H.T.hum)	59
Figure 4.30 - Comparaison de la distribution des densités de courant (cas inj liq).....	60

Liste des tableaux

Tableau 1.1 - Différents types de piles à combustible	6
Tableau 3.1 - Valeurs des paramètres utilisés dans la modélisation.....	37

Index des symboles

Nomenclatures

a	surface d'échange thermique par unité de longueur	cm
a_k	Activité de l'eau dans le canal k (anode ou cathode)	
d	Hauteur du canal	cm
D^0	Paramètre utilisé dans l'expression de coefficient de la diffusion de l'eau	cm ² /s
D_w	Coefficient de la diffusion de l'eau	cm ² /s
$C_{P,i}$	Chaleur spécifique de gaz i	J/mol/°C
$C_{P,w,k}^v$	Chaleur spécifique de vapeur d'eau dans le canal k	J/mol/°C
C_m	Concentration de l'eau dans la membrane	mol /cm ³
$C_{w,k}$	Concentration de l'eau dans l'interface k de la membrane	mol /cm ³
F	Constante de Faraday	96487 c/équivalent
h	Largeur du canal	cm
$H_{w,k}^v$	Enthalpie de la vapeur d'eau dans le canal k	J/mol
$H_{w,k}^l$	Enthalpie de la l'eau liquide dans le canal k	J/mol
I	Densité locale de courant	A/cm ²
I_{avg}	La densité de courant moyen de la cellule	A/cm ²
I^0	Densité de courant échangé par la réaction d'oxygène	A/cm ²
k_c	Constante du taux de condensation et l'évaporation	s ⁻¹
L	Longueur de canal	cm
M_i	Débit molaire d'espèce i	mol/s
$M_{m,dry}$	Poids équivalent de la membrane sec	g/mol
$M_{w,k}^l$	Débit molaire d'eau liquide dans le canal k	mol/s
$M_{w,k}^v$	Débit molaire de la vapeur d'eau dans le canal k	mol/s
n_d	Coefficient électro-osmotique (nombre de molécule d'eau entraîné par proton)	
$N_{i,y,k}$	Flux molaire suivant la direction y de l'espèce i dans le canal k	mol/s /cm ²
$N_{w,k}^v$	Flux molaire suivant la direction y de vapeur d'eau dans le canal k	mol/s /cm ²
P	La pression totale de la cellule	atm
P_i	Pression partielle de l'espèce i	atm
$P_{w,k}^{sat}$	Pression de saturation dans le canal k	atm
R	Constante des gaz parfait	82,06 cm ³ .atm/mol/k 8,314 J/mol/K
t_m	Épaisseur de la membrane	cm
T_a	Température des gaz de l'anode	°C
T_c	Température des gaz de la cathode	°C
T_s	Température des parties solides de la cellule	°C
U	Coefficient de transfert de chaleur	J/s/cm ² /°C
V_{oc}	Tension de la pile à circuit ouvert	V
V_{cell}	Tension de la pile	V
x	Direction le long de la longueur de canal	cm
$x_{w,k}$	Fraction molaire de vapeur d'eau dans le canal k	
y	Direction normale à la longueur de canal	cm

Lettres grecques

α	Flux net d'eau par flux des protons	
η	Perte de tension due à l'activation dans la réaction d'oxygène	V
$\rho_{m,dry}$	Densité de la membrane à l'état sec	g/cm ³
σ_m	Conductivité de la membrane	1/Ω/cm

Indices

a	anode
c	Cathode
H₂	Gaz d'hydrogène
i	O ₂ , N ₂ , H ₂
k	Anode ou cathode
m	membrane
N₂	Gaz de nitrogène
O₂	Gaz d'oxygène
w	L'eau
y	Direction y
v	Vapeur
l	Liquide
sat	Saturation
⁰	Conditions initial

Abréviation

PAC	Pile à combustible
AFC	pile alcaline
PAFC	pile à acide phosphorique
PEMFC	Pile à membrane échangeuse de proton
DMFC	pile à méthanol direct
SOFC	pile à oxyde solide
MCFC	pile à carbonates fondus
PEM	Membrane échangeuse de proton
PTFE	matériau hydrophobe (Poly Tetra Fluore Ethène)
EDO	Equation différentielle ordinaire

Mwcl/Mgc,totale	Rapport de débit d'eau liquide par la somme des débits des gaz initiale à la cathode	
Mwal/Mga,totale	Rapport de débit d'eau liquide par la somme des débits des gaz initiale à l'anode	
MH ₂	Débit molaire de l'hydrogène	mol/s
MO ₂	Débit molaire de l'oxygène	mol/s
Mwal	Débit molaire de l'eau liquide à l'anode	mol/s
Mwcl	Débit molaire de l'eau liquide à la cathode	mol/s
Mwav	Débit molaire de la vapeur d'eau à l'anode	mol/s
Mwcv	Débit molaire de vapeur d'eau à la cathode	mol/s
Ta/Ts	Rapport de la température de l'anode par la température de la pile	
Tc/Ts	Rapport de la température de la cathode par la température de la pile	

Psata	Pression de saturation à l'anode	atm
Psatc	Pression de saturation à la cathode	atm
PO2	Pression partielle d'oxygène	atm
PH2	Pression partielle d'hydrogène	atm
Pwcv	Pression partielle de vapeur à la cathode	atm
Pwav	Pression partielle de vapeur à l'anode	atm
Cas base	Conception d'humidification de cas de base	
Cas H.T.hum	Conception d'humidification à haute température	
Cas inj liq	Conception d'humidification avec injection de liquide	

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

Nomenclature

Introduction général	1
Chapitre 1 : Généralités sur les piles à combustibles	
1.1.Introduction	2
1.2. Historique des piles à combustible	4
1.3. Les types des piles à combustible	6
1.3.1. La pile alcaline (AFC)	7
1.3.2. La pile à acide phosphorique (PAFC)	8
1.3.3. Piles à membrane électrolyte polymérique (PEMFC)	9
1.3.4. La pile à méthanol direct (DMFC)	10
1.3.5. La pile à oxyde solide (SOFC)	12
1.3.6. La pile à carbonates fondus (MCFC)	13
1.4. Avantages et inconvénient des PAC	14
1.5. Conclusion	15
Chapitre 2 : Principe de fonctionnement de piles à combustibles de type PEMFC	
2.1. Introduction	16
2.2. Etude technique des PEMFC	16
2.2.1. La membrane polymère	17
2.2.2. Les électrodes	18
2.2.3. Plaque de diffusion (les Backings)	19
2.2.4. Plaques bipolaires	19
2.2.5. Assemblage des PEMFC	19
2.2.6. Fonctionnement	20
2.2.6.1. Gestion de l'eau dans les cellules	20
2.2.6.2. Périphériques	20
2.3. Étude électrochimique	22

2.3.1. Force électromotrice FEM (potentiel idéal ou tension idéal)	22
2.3.2. Phénomène de polarisation	23
2.3.2.1. Polarisation d'activation (Charge transfert kinetics)	24
2.3.2.2. Polarisation ohmique	24
2.3.2.3. Polarisation de concentration (Mass Transport)	25
2.4 .Rendement d'une PEMFC	25
2.4.1. Rendement théorique.....	25
2.4.2. Rendement électrique η_{elec}	26
2.4.3. Rendement faradique η_{Fara}	26
2.4.4. Rendement de matière η_{mat}	27
2.4.5. Rendement de système ((auxiliaires)) η_{sys}	27
2.4.6. Rendement global de la pile	27
2.5. Conclusion	27

CHAPITRE 3 : Modélisation mathématique et résolution

3.1. Introduction	28
3.2. Description du modèle et hypothèses	29
3.3. Bilan massique.....	31
3.4. Bilan énergétique	34
3.5. Potentiel de la cellule	34
3.6. Technique et algorithme de résolution	35

Chapitre 4 : Résultats et interprétations

4.1. Introduction	39
4.2. Cas base	40
4.3. Cas d'humidification à haute température	47
4.4. Cas d'humidification avec injection de liquide	52
4.5. Comparaison	56
4.6. Conclusion	60
Conclusion générale	61

Introduction générale :

L'Algérie s'appuie sur les énergies fossiles pour produire et satisfaire ses besoins en énergie électrique. Les réserves des énergies fossiles sont en dégradation avec la grande demande d'énergie et l'épuisement des ressources, ce qui oblige l'Algérie à se préparer à utiliser les autres sources d'énergie comme les énergies renouvelables, surtout l'énergie solaire. Les systèmes des panneaux photovoltaïques peuvent convertir l'énergie solaire directement en énergie électrique mais le problème majeur de ces systèmes est l'indisponibilité pendant la nuit, ce qui implique la nécessité de stockage. Parmi les modes de stockage, le stockage sous forme d'hydrogène tient une grande partie dans la recherche actuelle en Algérie, parce que l'hydrogène peut se produire facilement à partir de l'électrolyse de l'eau, et la reformation de cette énergie chimique (hydrogène) à la forme électrique est possible avec des rendements importants par des systèmes dits piles à combustible. La recherche et le développement de ces systèmes est toujours en marche, pour la mise au point des systèmes moins chers et contrôlables.

Dans ce projet nous avons donné quelques généralités sur les piles à combustibles pour comprendre leurs mécanismes qui permettent la transformation d'énergie chimique en énergie électrique et on s'intéresse à un type de ces systèmes, dit la pile à combustible à membrane échangeuse de proton PEMFC, actuellement les recherches sont concentrées sur ce type de piles à combustible à cause de leur grand champ de puissance qui permet l'utilisation dans plusieurs applications électriques. Le principe de fonctionnement de ce système est décrit dans le deuxième chapitre du projet.

La gestion de l'eau à l'intérieur de la pile PEMFC et la gestion thermique des flux des gaz entrant dans la pile est l'un des grands problèmes des PEMFC. Dans le troisième chapitre on a présenté un modèle mathématique de transfert de masse et chaleur développé par Trung V. Nguyen et Ralph E. White. Ce modèle simple est constitué par des équations différentielles ordinaires et des équations empiriques. On a utilisé ce modèle mathématique pour évaluer plusieurs conceptions d'humidification des flux de gaz à fin de voir l'influence de ces conceptions sur la tension d'une cellule fonctionnant à haute intensité de courant. Dans le dernier chapitre on a interprété les résultats obtenus pour déduire la conception d'humidification la plus favorable.

Chapitre 1

Généralités sur les piles à combustibles

1.1. INTRODUCTION :

Ce chapitre a pour but de comprendre le dispositif de piles à combustible, comment ce système énergétique est développé historiquement, comment il fonctionne, quelles sont les différents types des PAC utilisées pour produire une énergie propre exploitable dans les applications quotidiens, car les piles à combustibles présentent une solution pour réduire les gaz à effet de serre et un remplacement des moteurs à combustion dans plusieurs domaines si ils dépassent leurs inconvénients majeurs.

Une PAC est un dispositif électrochimique qui convertie l'énergie chimique d'une réaction exothermique directement en énergie électrique avec un produit de la combustion. La température de fonctionnement dans les PAC varie de quelques degrés à plus de 1000°C selon le type et l'électrolyte utilisé dans le système [11].

La pile à combustible est composée de deux électrodes et d'un électrolyte figure (1.1). Malgré les piles à combustibles aient un comportement et des caractéristiques semblables à celles d'une batterie, les deux systèmes diffèrent sur de nombreux points. Une batterie est un dispositif de stockage d'énergie, l'énergie maximum utilisable est déterminée par la quantité de réactant chimique stocké dans la batterie elle-même et la batterie cesse de produire de l'électricité lorsque tout le réactant chimique est consommé, la batterie est alors déchargée. Dans une batterie secondaire, les réactants sont renouvelés par recharge, cela implique de remettre de l'énergie provenant d'une source externe dans la batterie. D'un autre côté, contrairement à ce qui se passe pour les batteries, dans une pile à combustible les électrodes ne sont pas consommées avec le temps et les produits ne sont pas stockés à l'intérieur de la pile. Le combustible et le comburant proviennent d'une source externe et, aussi longtemps qu'ils sont fournis à la pile, l'électricité continue de circuler.

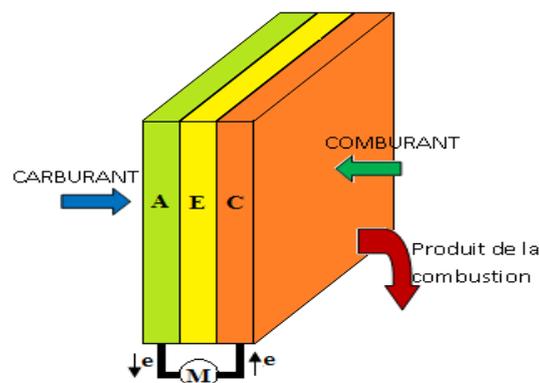


Figure 1.1 - Composition d'une cellule élémentaire d'une PAC
A : anode E : électrolyte C : cathode e : électrons

Toute pile à combustible est constituée d'un empilement d'éléments anode-électrolyte-cathode reliés par l'intermédiaire d'inter connecteurs (ou plaques bipolaires) formant ainsi un stack (ou module), dans la pratique, la pile est constituée d'un grand nombre de ces modules qui sont raccordés électriquement en parallèle ou en série. Les gaz (carburant et comburant) doivent être alors distribués à chacun de ces modules.

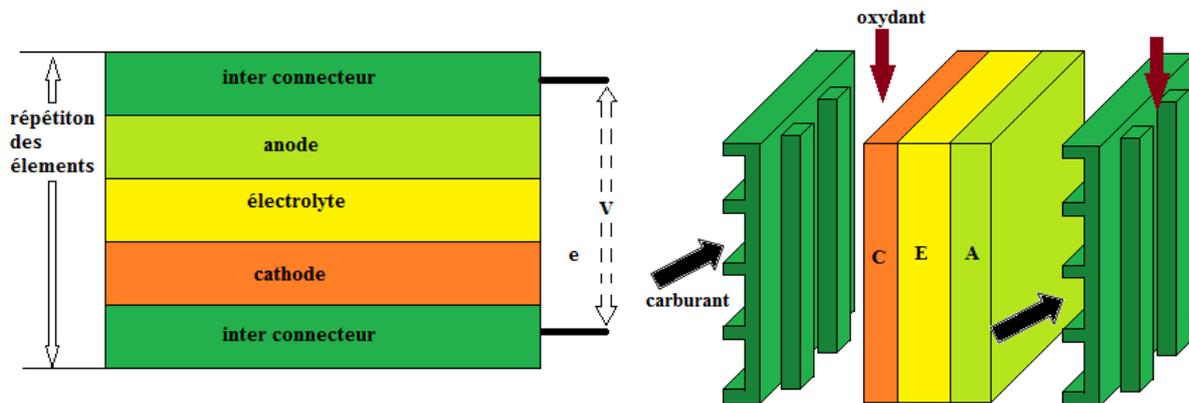
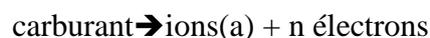


Figure 1.2 - Schéma de principe d'un assemblage de cellules élémentaires Cathode/Électrolyte/Anode et inter connecteurs.

Les électrodes sont exposées à un flux de gaz qui fournit aux électrodes l'apport en carburant et en oxydant. Les électrodes doivent être perméables à ces gaz et elles possèdent donc une structure poreuse. La structure et la composition des électrodes peuvent être complexes et être optimisées pour des applications pratiques. L'électrolyte, pour sa part, doit posséder une perméabilité aussi faible que possible aux gaz. Le carburant est oxydé à l'anode et les ions sont transportés à travers l'électrolyte vers la cathode selon la réaction (dans les AFC les ions déplacent inversement).

A l'anode :



Et à la cathode:



Les électrons circulent par un circuit externe durant ces réactions. Une fois arrivés à la cathode, les ions (a) se recombinent avec les ions (b) pour former un produit de combustion.



En théorie, toute substance pouvant être oxydée continuellement (comme un fluide) peut être utilisée et consommée comme un carburant à l'anode d'une pile à combustible. De la même

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

1.2. HISTORIQUE DES PILES A COMBUSTIBLES :

La première pile à combustible est inventée par sir William Grove en **1839** au Royaume-Uni [3]. Il s'agissait d'une pile hydrogène/oxygène en milieu acide sulfurique dilué en contact avec des électrodes de platine, c'est l'utilisation de l'électrolyse inverse de l'eau pour produire du courant électrique à partir d'O₂ et H₂ [3,4]. Cependant, la puissance de la batterie était trop faible (quelques milliampères par centimètre carré à 0,73 V). En **1842** W. Grove montre que la réaction ne se produit que lorsqu'il y a triple contact entre l'électrolyte et les catalyseurs et il a montré l'importance de la surface d'échange pour améliorer l'intensité [3].

En **1855** la réalisation de la première pile à carbonate fondu C/CaCO₃/Air (Pt ou Fe) mise au point par A.C et A.E. Becquerel [5]. En **1895-1896** mise au point de la première pile alcaline de puissance (1,5 kW) par W.W. Jacques [3,5], elle est construite d'un stack de 100 cellules. Cette pile utilise un électrolyte KOH fondu à 450 °C, une anode consommable de coke (combustible) et une cathode à air en fer. Ses performances étaient remarquables (100 mA/cm² à 1 V) [5], et elle était déjà envisagée, à cette époque, pour un usage domestique ou pour un véhicule électrique.

En **1900** développement d'un matériau conducteur à haute température : la **zircone yttrée** par Nernst et Schottky. Construction d'une pile à oxyde solide (SOFC) utilisant cet électrolyte en **1912**, cet électrolyte reste aujourd'hui le plus utilisé en SOFC [5].

A partir de **1930** les piles à combustibles devinrent crédibles, grâce aux travaux de l'ingénieur anglais Francis T. Bacon, les premiers travaux de Bacon à Cambridge sur une pile à combustible hydrogène/oxygène en milieu KOH aqueux (température de 80 à 200 °C, pression de gaz de quelques atmosphères à 40 atmosphères, électrodes poreuses de nickel et d'oxydes de nickel), conduisirent à la réalisation en **1953** d'un premier prototype de puissance notable (quelques kilowatts pour des densités de courant de 1 A/cm² à 0,8 V). Cela démontra

l'intérêt de ces sources d'énergie pour la production d'électricité dans des applications nécessitant une grande densité massique d'énergie et opérant en atmosphère confinée [3,5,6] .

A la fin des années **1950** un programme spatial américain (NASA), réalisation de piles à électrolyte polymère solide (SPEFC de General Electric) [3,5]. **1962-1966**, Programme GEMINI Pile PEMFC de 1 kW (General Electric), deux groupes de **3** modules de PAC, modules de 32 cellules, $I=490A$, $U=23-26V$ [5, 7]. **1966-1972**, fabrication de piles alcalines de type Bacon par Pratt et Whitney (devenu United Technologies Corporation) pour les missions lunaires APOLLO, **3** piles AFC de 1,5 kW [3,5]. **1981-2007** : Navette spatiale Piles AFC de 12 kW (International Fuel Cells)[5] .

Parallèlement aux événements précédents, Justi et Winsel, en Allemagne ont développé des piles alcalines (AFC) de quelques kilowatts, avec des électrodes de nickel de Raney de grandes surfaces actives (électrodes à double squelette ou DSK) [4]. Au États-Unis, H.K. Ihrig, chez « Allis-Chalmers Manufacturing Company » fabrique une pile de 15 kW pour tracteur électrique et K.V. Kordesch, chez Union Carbide a réalisé une pile alcaline de 6 kW qui est associée à des batteries plomb/acide (puissance de 16 kW) pour alimenter une Austin A-40 à propulsion électrique. Cette voiture, d'une autonomie de 300 km pour 2 kg d'hydrogène embarqué dans des bouteilles sous pression (poids total 82 kg), a effectivement fonctionné pendant 3 ans et effectué plus de 16 000 km [4]. La réussite technologique de ces programmes a encouragé un grand nombre de recherches, dans les États-Unis, l'Europe et au Japon, pour la mise au point de piles qui fonctionnent avec d'autres combustibles (hydrazine, méthanol, hydrocarbures saturés...), pour les applications terrestres. Le programme TARGET (Team to Advance Research for Gas Energy Transformation), démarré en **1967** et impliquant les compagnies électriques et les compagnies gazières américaines, conduisit en **1977** à la réalisation d'une unité expérimentale de 1 MW (PC-19 Pilot Power Plant), et en **1983** une unité de 4,5 MW (Mark-II) implantée au centre de New York (Manhattan). Ces unités ont été fabriquées par Westinghouse et United Technologies Corporation, utilisant PAC hydrogène/air à acide phosphorique (PAFC) fonctionnant à près de 200 °C sous 8 atmosphères [3]. L'hydrogène peut être obtenu par reformage de différents combustibles : charbon, gaz naturel, hydrocarbures légers, naphta. Par ailleurs, les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) connurent, à partir de **1987**, un développement spectaculaire, grâce aux travaux de la compagnie canadienne Ballard Power Systems [3]. Les caractéristiques remarquables des piles Ballard (32 kW en **1997** et 1 kW/kg et 0,8 kW/L pour la pile Mk 7) permettent d'envisager le développement de véhicules électriques alimentés par des piles à

combustibles hydrogène/air : bus Ballard expérimentés à partir de **1991** prototypes de voitures particulières équipées de PEMFC (Daimler-Chrysler, Toyota...) [3].

Actuellement les recherches sont orientées vers les PEMFC à cause de leurs spectres de puissance qui peuvent satisfaire la plupart des applications électriques et énergétiques de 10 à 100 kW.

1.3. LES TYPES DE PILES A COMBUSTIBLES :

Les piles à combustible sont classifiées selon le type d'électrolyte utilisé. Les électrolytes utilisés sont tous différents d'une pile à une autre à l'exception de la pile de type DMFC qui est en fait une PEMFC, mais utilisant comme carburant du méthanol directement envoyé à l'anode. La température de fonctionnement aussi a un rôle dans la classification des PAC, on distingue les piles à basse température et les piles à haute température. Les piles à basse température sont les piles alcalines ou AFC (Alkaline Fuel Cell), les piles à membrane échangeuse de protons ou PEMFC, les piles à méthanol direct ou DMFC et les piles à acide phosphorique ou PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell). Les piles à haute température fonctionnent entre 600 et 1000 °C, deux types ont été développés, soit les piles à carbonates fondus ou MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) et les piles à oxyde solide ou SOFC (Solid Oxide Fuel Cell), voir tableau (1.1).

Tableau 1.1- différents types de piles à combustible [4,5]

Types	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolyte	Solution KOH	Membrane à échange de protons	Membrane à échange de protons	Acide phosphorique	Mélange de Li_2CO_3 et de KCO_3 fondu dans une matrice LiAlO_2	Oxyde de zircon stabilisé ZrO_2 et yttrium Y_2O_3
Ion Transférée	OH^-	H^+	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Combustible	H_2	H_2	Méthanol	H_2	H_2 produit à partir d'hydrocarbures	H_2 et CO produit à partir d'hydrocarbures
Oxydant	O_2	Air	Air	Air	Air	Air
Température de fonctionnement (en °C)	50-200	50-80 jusqu'à 180	80-110	150-200	600-700	600-1000

La figure 1.3 montre les intervalles de puissance de chaque type de pile à combustible, ainsi que leurs températures de fonctionnement et les applications principales de ces types.

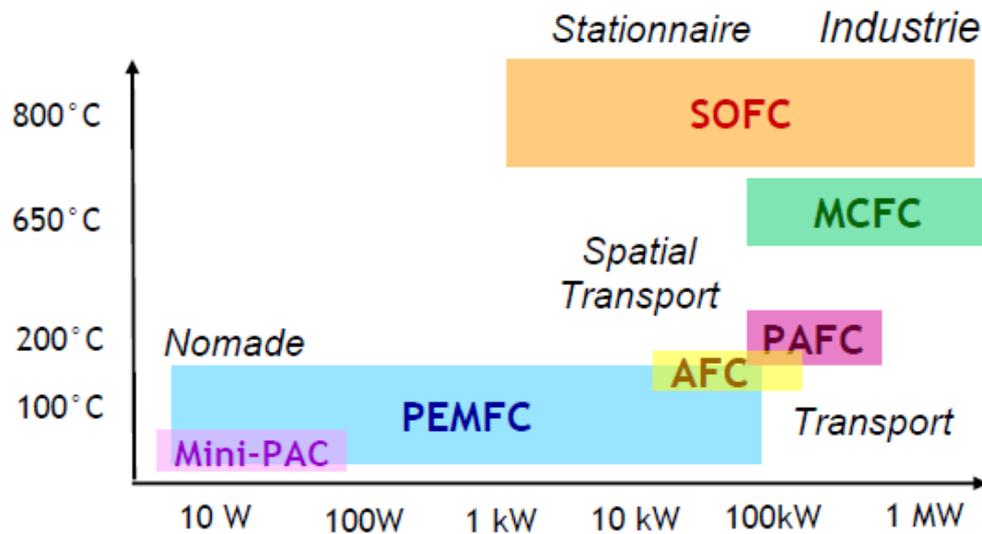


Figure 1.3 - Intervalles de puissance pour différents types de PAC [5]

1.3.1. La pile alcaline (AFC) :

À l'anode, avec un catalyseur au nickel ou au platine-palladium, on a la réaction:



À la cathode, avec un catalyseur à l'oxyde de nickel, à argent ou au platine-or, on a la réaction:



Dans ce cas, l'électrolyte utilisé est une solution de KOH généralement en concentration de 30 à 40% [11], qui est un électrolyte conducteur d'hydroxyde (OH^-). Comparé aux piles à électrolyte acide, cet électrolyte a l'avantage, d'accélérer la réduction de l'oxygène, ce qui en fait un système intéressant pour certaines applications spécifiques.

L'électrolyte peut réagir avec le dioxyde de carbone pour former un composé de carbonate, ce qui réduit énormément le rendement de la pile à combustible. En effet, le CO_2 contenu dans l'air réagit avec l'électrolyte dans la réaction suivante:



Les catalyseurs sont habituellement une combinaison de nickel et d'un métal inactif, comme l'aluminium, permettant ainsi de réduire le coût global du système. Le magnésium métallique

ou des composés de graphite sont utilisés pour les plaques bipolaires qui sont les connecteurs permettant de construire le stack en reliant plusieurs piles en série.

Les piles AFC ont un bon rendement, et ont la possibilité de fonctionner à température basse donc un démarrage rapide. Leur technologie est valide et ont un bon marché pour les matériaux de conception. Les AFC travaillent correctement seulement en utilisant des gaz très purs H_2 et O_2 ce qui est considéré comme un inconvénient majeur pour de nombreuses applications. Le CO_2 , H_2O et CH_4 sont des poisons pour les AFC [8]. Les AFC sont orientés pour les applications spatiales et les sous-marins mais aucune application possible pour l'automobile et les stations terrestre.

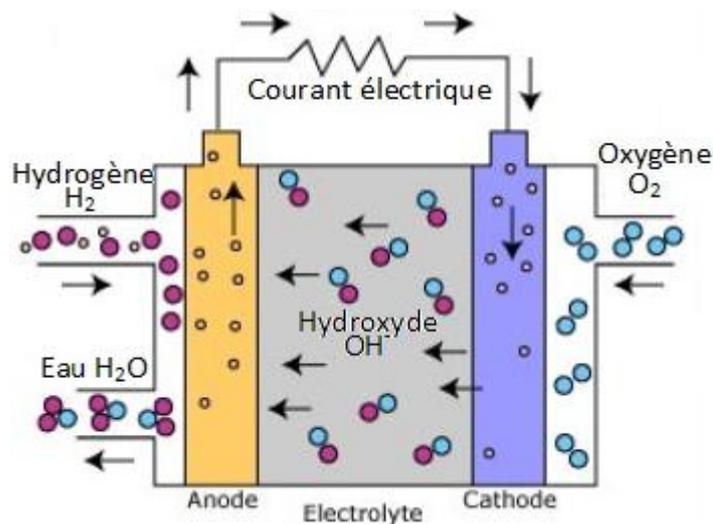


Figure 1.4 - Schéma de fonctionnement d'une AFC

1.3.2. La pile à acide phosphorique (PAFC) :

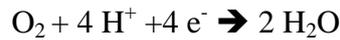
L'électrolyte est de l'acide phosphorique, c'est un électrolyte conducteur au proton H^+ . Au début du développement des PAFC, l'acide phosphorique est utilisé comme solution afin de limiter la corrosion de certains constituants de la pile. Mais avec les progrès faits dans les matériaux utilisés pour la construction des piles, la concentration en acide est maintenant de 100% [11]. L'acide est généralement stabilisé dans une matrice à base de SiC. La forte concentration en acide augmente la conductivité de l'électrolyte et réduit la corrosion du support des électrodes en carbone. Cette pile utilise des électrodes de carbone, avec un catalyseur à base de platine, qui permettent la diffusion des gaz. Les plaques bipolaires sont deux plaques poreuses séparées par une mince feuille de graphite pour former un substrat côtelé dans lequel l'électrolyte peut être stocké. Actuellement il ya des essais de autres

catalyseurs pour ce type de piles à combustible: fer-cobalt, titane, chrome, zirconium. Les réactions produites sont :

À l'anode:



À la cathode :



Les PAFC sont les systèmes les plus avancés dans le développement et la commercialisation, elles sont principalement utilisées pour des applications stationnaires, en tant que générateur électrique. Des centrales électriques de type PAFC, avec une puissance fournie comprise entre 5 et 20 MW[11], ont été installées dans différents endroits dans le monde pour fournir de l'électricité, du chauffage et de l'eau chaude à certains villages, usines ou hôpitaux. Les avantages des PAFC sont sa facilité de fabrication, sa stabilité thermique et chimique et la faible volatilité de l'électrolyte aux températures de fonctionnement (entre 150 et 200°C). Ces facteurs ont facilité le développement commercial de ce type de système [8]. Les PAFC sont des systèmes lourds et encombrants et sont dirigés pour les applications stationnaires bâtiments, hôtels ... etc. Les PAFC ne sont pas applicables pour l'automobile.

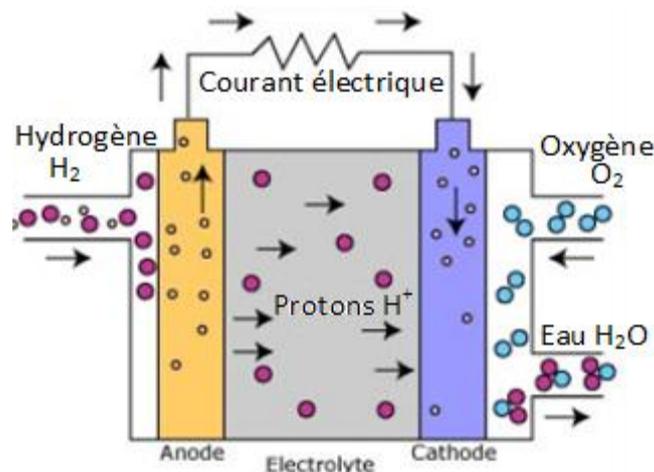


Figure 1.5 - Schéma de fonctionnement d'une PAFC ou PEMFC

1.3.3. Piles à membrane électrolyte polymérique (PEMFC) :

L'électrolyte est une membrane polymérique mince qui permet le passage des protons H^+ . Un catalyseur à base de platine est utilisé aux électrodes. Le monoxyde de carbone peut être absorbé sur ce catalyseur s'il n'est pas éliminé pendant le procédé de purification, d'où une diminution de l'efficacité de la pile à combustible. De nombreux centres de recherche sont à

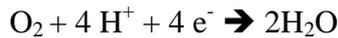
la recherche de catalyseurs plus robustes et moins chers, et d'électrolytes polymériques échangeur d'ions plus efficaces et également moins coûteux.

Les réactions produites sont :

A l'anode



A la cathode



La PEMFC a été mis au point pour les missions spatiales Gemini de la NASA dans les années 1960, mais fût ensuite vite remplacé par des AFC, faute de rendement suffisant. Cette technologie a connu des progrès énormes dans les années 1980, notamment avec l'arrivée de nouvelles membranes de types Nafion (fabriquées par la société Dupont de Nemours), permettant d'envisager le recours à la technologie des piles à combustible pour la généralisation des applications.

Les PEMFC sont des systèmes robustes car ils ont un électrolyte solide. Ils ont l'avantage de bonne densité de puissance, facilité de démarrage et sont insensible au CO_2 , les PEMFC ont un large spectre de puissance donc un multi-usage. Mais le coût des électrodes est chère (Platine : de l'ordre de 0.2 à 1mg /cm² d'électrode)[7], et grande sensibilité au CO, la membrane doit être constamment humidifié et donc la gestion de l'eau est difficile, les PEMFC nécessite une alimentation en H_2 très pure. Les applications des PEMFC sont diverses : spatial, sous marins, stationnaire et ils sont une solution important pour la propulsion automobile.

1.3.4. La pile à méthanol direct (DMFC) :

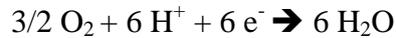
Il ne faut pas confondre cette pile avec les piles qui utilisent du méthanol (ou éthanol) comme source d'hydrogène par le reformage externe (la pile à méthanol indirect). La DMFC est une PEMFC utilisant du méthanol comme carburant, le méthanol est alors directement en contact avec l'anode.

Comme pour les PEMFC, les plaques bipolaires sont faites de graphite, de métal ou de matériaux composites. Le catalyseur à l'anode est composé d'un mélange de ruthénium et de platine qui empêche l'empoisonnement par le monoxyde de carbone. Les réactions produites sont :

À l'anode :



À la cathode :



Il est important de noter que dans une DMFC les protons qui se déplacent de l'anode à la cathode et non les molécules de méthanol. Tout comme c'est le cas chez la PEMFC, cette pile à combustible utilise un électrolyte polymérique échangeur d'ions, cependant ces membranes ne sont pas avantageuses pour bloquer le passage du méthanol. Le mouvement des protons dans la membrane est associé à la teneur en eau de la membrane. Le méthanol et l'eau ayant des propriétés comparables (moment dipolaire), les molécules de méthanol sont aussi bien transportées vers la cathode que les molécules d'eau par un processus de drag osmotique. A la cathode, le méthanol cause un mélange de potentiels dû à l'interférence entre les réactions d'oxydation du méthanol et de réduction de l'oxygène. Cela a pour effet une baisse des performances de la pile.

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

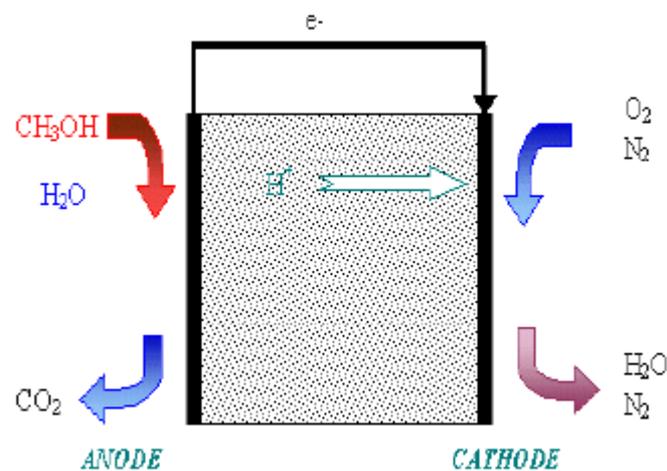


Figure 1.6 - Schéma de fonctionnement d'une DMFC

Les DMFC sont des technologies récentes proches à les PEMFC mais, ils ont un avantage important par rapport aux PEMFC, c'est l'alimentation directement en méthanol, pas de reformage ni de stockage d'hydrogène. Parmi les inconvénients des DMFC, le coût (platine : 2mg/cm² électrode)[7], un rendement assez faible dû à la présence de méthanol dans la cathode, toxicité de méthanol, densité surfacique de courant faible, technologie non démontrés au-delà de 1KW (dégradation des cellules).

Les applications possibles pour les DMFC sont les équipements électroniques tel que les portables, les micros portable .Les applications de secours en stationnaire et les auxiliaires d'automobile.

1.3.5. La pile à oxyde solide (SOFC) :

Une des particularités des SOFC est son électrolyte solide, habituellement du Zirconium (Zr₂) dopé d'une mole de 8 à 10% d'ytterbium (Y³⁺), lequel joue le rôle de conducteur pour l'anion oxygène (O²⁻)[11]. Les SOFC peuvent être de conceptions planes, monolithiques et tubulaires, et utiliser de l'acier inoxydable, de l'acier austénitique, des matériaux céramiques selon les températures de fonctionnement et l'électrolyte désiré.

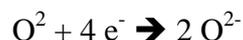
Le principe de fonctionnement des SOFC est basé sur le mécanisme suivant: l'oxygène est dissocié à la cathode en O²⁻, puis l'anion migre à travers l'électrolyte conducteur ionique à haute température et va se combiner à l'anode avec l'hydrogène, ou le monoxyde de carbone, pour former de l'eau et libérer des électrons.

Les réactions mises en jeu sont les suivantes :

A l'anode, avec un catalyseur au cermet de zirconium et nickel



A la cathode, avec un catalyseur au manganite de luthane dopé au strontium, on a la réaction



La caractéristique principale des SOFC réside dans leur haute température de fonctionnement (600 à 1 000 °C) nécessaire à l'obtention d'une conductivité ionique suffisante de l'électrolyte céramique. Cette température présente un double avantage. Elle donne la possibilité d'effectuer un reformage interne à haut température pour des hydrocarbures divers et les utilisées comme des combustibles, elle produit d'autre part une chaleur élevée facilement exploitable en cogénération. Les SOFC ont un bon rendement avec

le couplage à des turbines. Pour les catalyseurs les SOFC n'utilisent pas de platine mais elles utilisent des aciers spéciaux. Parmi les inconvénients des SOFC : la perte de conductivité des zircons avec le temps, l'instabilité de cette technologie, problème de corrosion et d'étanchéité pour les structures planes, adaptation difficile aux changements de rythme (problème de démarrage).

La technologie SOFC se prête particulièrement bien à la production d'électricité décentralisée et à la cogénération (domaines couvrant des puissances allant de 1 kW à quelques dizaines de MW). Grâce à son fort rendement et sa capacité potentielle à fonctionner directement avec des hydrocarbures liquides, elle trouvera également un débouché dans la propulsion navale, voie terrestre (trains, camion...).

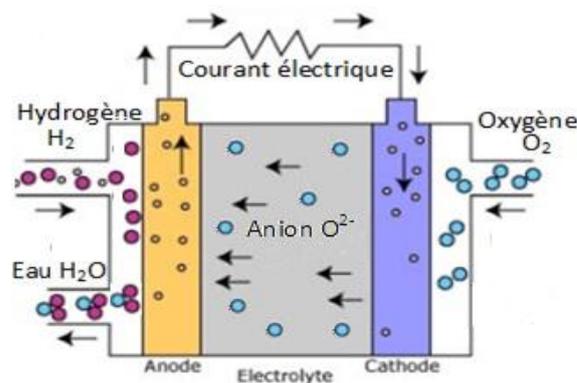


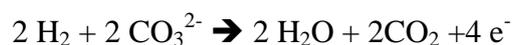
Figure 1.7 - Schéma de fonctionnement d'une SOFC

1.3.6. La pile à carbonates fondus (MCFC) :

L'électrolyte est réalisé d'un mélange de carbonates de métaux alcalins (carbonates de lithium, de potassium et de sodium) retenus par une matrice céramique d'oxyde d'aluminium et de lithium (LiAlO_2). Les plaques bipolaires sont faites d'acier inoxydable recouvert de nickel du côté de l'anode. Le choix des matériaux est extrêmement important, en raison de la nature hautement corrosive de l'électrolyte et de la température de fonctionnement très élevée.

Les réactions produites sont :

A l'anode, avec un catalyseur fait d'un alliage nickel-chrome / nickel-aluminium :



A la cathode, avec un catalyseur d'oxyde de nickel



Ici, du dioxyde de carbone et de l'oxygène sont consommés à la cathode et l'ion de carbonate (CO_3^{2-}) voyage de la cathode à l'anode.

Le développement des piles à combustible à carbonates fondus a débuté dans le milieu du vingtième siècle. Les avantages et les inconvénients de ce type de pile sont sensiblement les mêmes que dans le cas des SOFC. La température élevée améliore énormément la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène et rend ainsi inutile l'utilisation de métaux nobles comme catalyseurs, utilisation des aciers standards est suffisant à 650°C . Les MCFC peuvent utiliser une large gamme de carburant (grâce au reformage interne), les réactions sont stables et ne sont pas sensibles à la contamination par CO ou CO_2 comme c'est le cas pour les piles à basses températures. Les MCFC ont des problèmes d'étanchéité et la corrosion de l'oxyde de Ni par l'électrolyte. Les MCFC sont orientés vers les applications stationnaires (bâtiments, hôtel ...) avec des puissances de l'ordre de 500KW à plusieurs MW.

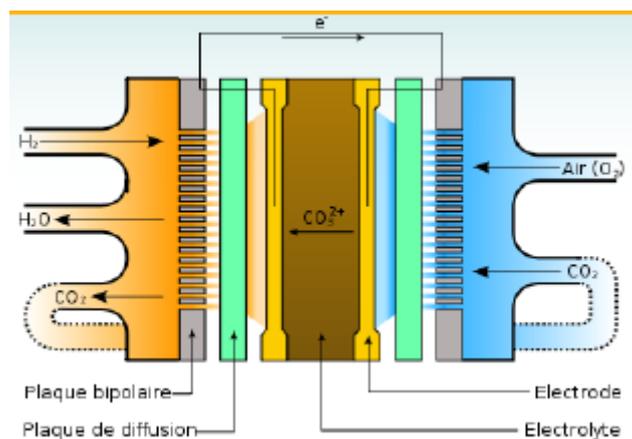


Figure 1.8 - Schéma de fonctionnement d'une MCFC.

1.4. AVANTAGES ET INCONVENIENTS DES PAC :

Avantage :

- Les PAC ont un meilleur rendement énergétique (de 40% à 70% [4,8]) que les autres systèmes de conversion d'énergie (moteur à combustible).
- Les PAC sont l'un des solutions pour les problèmes de la pollution atmosphérique car elles ne dégagent ni de NO_x ni de CO.
- Le fonctionnement des PAC est continu.
- Modularité simple : cellule → stack → systèmes, donc faible risque de défaillance totale.

- On peut utiliser les PAC indépendamment au réseau électrique, c'est une solution pour les sites isolés.
- Bonne capacité énergétique comparé à celle des batteries (à poids égale, une PAC peut générer 1000 fois plus d'électricité qu'une batterie au Pb et 200 fois plus qu'une batterie Li-ion [8]).

Inconvénients :

- Technologie délicate: problèmes de, corrosion, de durée de vie des catalyseurs, d'humidification des électrodes, évacuation de la chaleur (sauf si elle est valorisé sur place).
- Sensibilité à quelques espèces chimiques qui sont considéré comme des poisons au PAC (CO, composé sulfuriques, CO₂ et CH₄ dans certain cas).
- Sensibilité au gel et plus généralement problème de démarrage à base température.
- Coût: c'est le problème essentiel, les systèmes actuels ont un prix de revient très cher pour 1KW, le coût des catalyseurs (platine).
- Duré de vie encore insuffisante, mais les objectif varient beaucoup selon les applications visée.

1.5. CONCLUSION :

Les piles à combustibles sont des systèmes qui peuvent remplacer les moteurs à combustions dans le futur, si on peut dépasser les inconvénients majeur de ces systèmes « tel que le coût et la duré de vie ». Il faut bien choisir le type de pile qu'on veut utiliser selon les conditions de fonctionnement. Apres cette revue des différents types de piles à combustible, il apparait clairement que la pile PEM est la plus intéressante pour les applications électriques quotidien, par ce qu'elle a un spectre de puissance de 10 jusqu'à 100KW, avec des conditions de fonctionnement acceptables (température, pression ...), par contre aux PAC de type SOFC et MCFC ont des température de fonctionnement très élevé et les AFC, PAFC ont un champ de puissance élevé et limité de 10 à 100KW, ce qui mettre la recherche dans ce domaine toujours en marche.

Chapitre 2

Principe de fonctionnement de la pile à combustible de type PEMFC

2.1. INTRODUCTION :

Parmi les divers systèmes existants des piles à combustible, la pile PEMFC est la plus prometteuse particulièrement pour les applications terrestres telles que le transport et la production électrique locales, à cause de la simplicité de conception et la basse température de fonctionnement. L'attraction de ce système PAC a augmenté sensiblement dans les dernières vingt années en raison des améliorations suivantes :

- le chargement de catalyseur a diminué (plus de 10mg Pt/cm^2 à 0.2mg Pt/cm^2).
- amélioration des membranes « conductivité, perméabilité à l'eau, stabilité thermique » telle que la membrane acide perfluorsulfanée développée par la société Dow Chemical Company pour réduire le coût de système.

Cette partie explique le fonctionnement de la pile à membrane échangeuse de protons à partir d'une étude technique qui montre le rôle de chaque composant de la pile, et une étude électrochimique qui permet de déduire l'influence des conditions opératoires sur le fonctionnement et qui détermine les performances de la pile.

2.2. ETUDE TECHNIQUE DES PEMFC :

Les composants essentiels d'une cellule de pile PEMFC sont, la membrane, les électrodes, les plaques de diffusion et les plaques bipolaires. Chaque composant a un rôle important pour le fonctionnement de la cellule, et ce rôle est réalisé grâce aux propriétés chimiques ou physiques des composants.

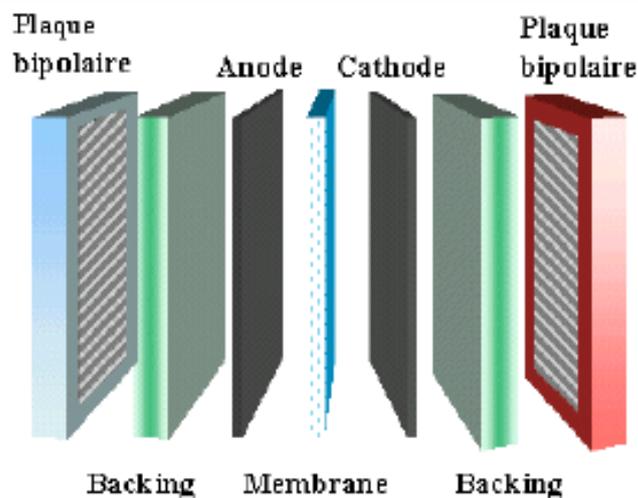


Figure 2.1 - Composants d'une cellule de pile PEMFC [8]

2.2.1. La membrane polymère :

Les membranes conductrices protoniques constituent le cœur des piles à combustible de type PEMFC, leur importance est évidente puisque ce sont leurs propriétés de conduction qui vont conditionner la recombinaison électrochimique de l'hydrogène avec l'oxygène, les membranes possèdent dans leurs structures polymérisées des groupements acides échangeurs de protons d'où leur nom de Proton Exchange Membrane PEM [3], généralement SO_3H . Ces groupes permettant le transfert des protons de l'anode vers la cathode. Il y a plusieurs types des membranes échangeuse de proton tel que le Flemion^R, Aciplex^R, Dow^R mais le plus utilisé actuellement c'est le Nfion^R, qui est commercialisé par la société américaine Dupont de Nemours [6]. Ce matériau est constitué d'un squelette de Poly Tetra Fluore Ethène ou Teflon^R, inerte dans un environnement oxydant ou réducteur, (matériau hydrophobe noté PTFE) [7,9].

Comme tout électrolyte de pile à combustible, celui-ci doit présenter une très faible perméabilité aux gaz et un caractère isolant électronique. De plus, la membrane a également un rôle de support mécanique des électrodes sur chacune de ses faces. L'épaisseur de la membrane polymère échangeuse d'ions, généralement comprise entre 25 et 250 μm [3,6]. La membrane doit être stable chimiquement sur toute la gamme de pression partielle d'oxygène existant dans une PEMFC (10^{-18} à 10atm), et a une bonne tenue mécanique sur la gamme des températures de fonctionnement (20 à 120°C) [7] .

La conductivité protonique augmente avec l'hydratation, la quelle peut s'exprime en nombre de molécule d'eau par ion sulfanate et la séchement peut même bloquer le passage des protons [7]. L'humidification de la membrane à haute température peut se faire par l'humidification des gaz réactifs.

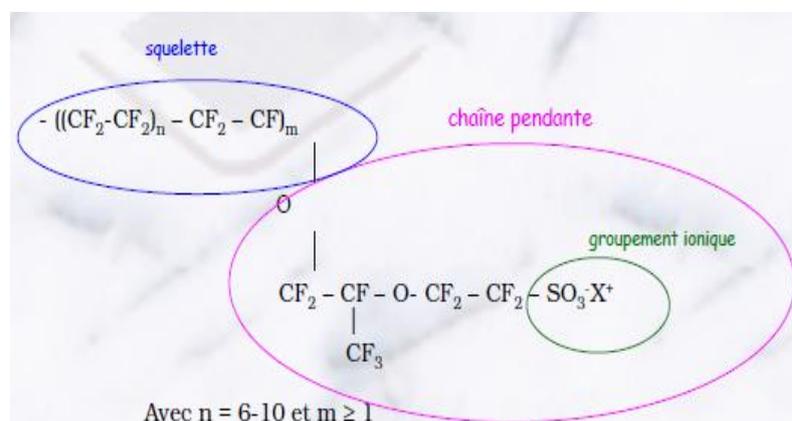


Figure 2.2 – Schéma de structure de Nafion [7]

2.2.2. Les électrodes :

Les électrodes sont à base de métaux précieux, le platine pur ou allié à un élément de transition (Gr, Mn, Ni, Co, Fe) [9]. Il est formé de très fine particules étalées sur de carbone actif (particule de platine de 2 à 4nm).

La fabrication des électrodes est un procédé complexe où tous les détails dans la structure et la préparation sont importants. La réalisation se fait par la disposition d'un mélange de poudre de carbone platiné, de particules de PTFE et d'électrolyte polymère liquide sur un tissu de carbone. Elles peuvent être réalisées en plusieurs couches laminées avec une teneur de platine de 0.01 à 1mg /cm² [3]. La composition de la couche active des deux électrodes est différente, à la cathode il est préférable de disposer une quantité significative de PTFE (hydrophobe) pour évacuer l'eau formée et assécher le catalyseur, à l'anode on limite la quantité de PTFE pour préserver une humidité constante élevée [7].

Les électrodes doivent assurer les fonctions suivantes:

- 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.

Les électrodes sont poreuses et permettant la diffusion des gaz pour approvisionner en réactifs les zones actives où le catalyseur est en contact avec le conducteur ionique [7].

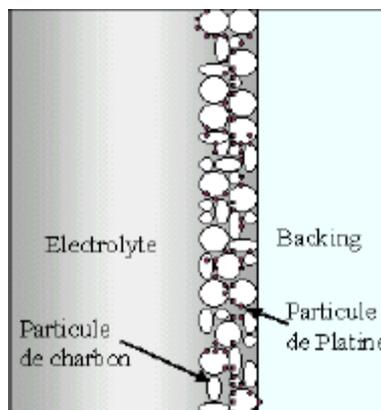


Figure 2.3 –Zone de contact au niveau des électrodes

2.2.3. Plaque de diffusion (les Backings) :

Sont généralement constituées de tissus, feutres ou papiers de carbone et recouvertes sur une face de carbone platiné et de micro particule de PTFE constituent la couche active [7].

Elles entourent les électrodes, leurs épaisseur est de 100 à 300 μm [9]. Elles ont le rôle de diffuser et disperser les gaz jusqu'à toute les surfaces des électrodes, et permettre le transfert des électrons de l'anode vers la cathode, donc elles doivent être à la fois conductrice et poreuses. Elles ont aussi un rôle dans la gestion de l'eau, en lui permettant à la fois d'être évacuée ou d'humidifier la membrane.

2.2.4. Plaques bipolaires :

Le rôle des plaques bipolaires est la distribution des gaz et la séparation étanche entre la cathode et l'anode pour éviter tout contact entre les gaz combustible et oxydant, et l'évacuation de l'eau liquide formée à la cathode vers l'extérieur pour éviter la formation des bouchons ou le noyage de la cellule. Les plaques bipolaires ont une autre fonction importante, c'est la collection du courant électrique et la connexion électrique entre les différentes cellules individuelles. Donc les matériaux des plaques bipolaires doivent posséder un niveau de conductivité électrique suffisant. Les plaques bipolaires sont aussi des supports mécanique qui assurent la tenue de la cellule et ont une participation dans la régulation thermique des cellules par le passage d'un liquide de refroidissement [7,9].

Les plaques bipolaires les plus courantes sont réalisées en graphite et les canaux de distribution des gaz sont obtenus par usinage (dimensions de 0.8 à 2mm). Ces plaques sont très chère dus à la phase d'usinage, c'est pourquoi, de nombreux développements sont entrepris, notamment vers deux nouveaux concepts de plaques bipolaires comme les composites organiques et les tôles métalliques.

2.2.5. Assemblage des PEMFC :

Une pile unitaire a une tension limitée entre 0.4 et 1.17V avec des densités de courant générées variant entre 0.1 à 1A/cm² [9], pour produire une puissance électrique suffisante il est indispensable de dimensionner une pile en courant et tension, en augmentant la surface active (taille) ou on reliant plusieurs cellules unitaire en série pour créer un assemblage (stack), par définition un stack s'effectue en série, il est possible de relier un assemblage en parallèle, à fin d'avoir des intensités de courant importantes dès le démarrage de la charge et

la tension reste la même que celle de l'assemblage, qui sera suffisante pour son fonctionnement.

2.2.6. Fonctionnement :

2.2.6.1. Gestion de l'eau dans les cellules :

La conductivité protonique des PEM dépend fortement de leur teneur en eau, alors pour éviter l'assèchement de membrane, les gaz réagissant sur la surface des électrodes doivent être préalablement hydratés. Parallèlement, il est nécessaire d'évacuer l'eau produite pendant la réaction pour permettre un accès rapide des gaz aux sites catalytiques. Ce compromis apport/évacuation d'eau rend la mise au point délicate. La structure de l'électrode à réseau hydrophobe (grâce aux particules de PTFE) permet de générer des zones de condensation privilégiées et des passages préférentiels pour l'eau, libérant ainsi l'accessibilité des zones catalytiques. Le débit des gaz et leurs degrés d'hydratation doivent être contrôlés de manière précise.

2.2.6.2. Périphériques

Comme toute pile à combustible, la pile PEM nécessite différents systèmes pour son fonctionnement : approvisionnement, refroidissement, contrôle et régulation. Le circuit des gaz est contrôlé en débit et pression, la différence de pression maximale tolérée de part et d'autre de la membrane est voisine de 1 bar [3].

Du côté de l'hydrogène, le débit de gaz peut être exactement le débit correspond à la consommation de la pile : soit $0,015 \text{ g.s}^{-1} \cdot \text{kW}^{-1}$ (tension de pile 0,7 V) [3]. Le flux d'hydrogène sortant de la pile est nul et le débit est dit stœchiométrique. Mais c'est préférable que le débit d'hydrogène légèrement supérieur à la stœchiométrie pour éviter une perte d'hydrogène et on intègre un système de recirculation d'hydrogène pour récupérer l'hydrogène en sortie et le réinjecter en entrée de la pile.

Du côté de l'air, la nécessité d'évacuer l'eau formée et la pression partielle de l'oxygène relativement faible obligent à travailler avec des débits relativement importants : environ 2 fois la stœchiométrie, soit environ $1 \text{ g d'air.s}^{-1} \cdot \text{kW}^{-1}$ (tension de cellule de 0,7 V) [3]. Le débit d'oxygène stœchiométrique, à cette tension, est voisin de $0,118 \text{ g.s}^{-1} \cdot \text{kW}^{-1}$ [3]. Les performances de la pile augmentent fortement avec la pression d'air, mais le coût énergétique de cette compression est important ; pour un débit d'air de 1 g.s^{-1} la puissance nécessaire à

une augmentation de pression de 1 bar correspond à 100 W (cette valeur dépend du rendement du compresseur : 60 à 70 %) [3]. La plus grande partie de cette puissance sert de plus à comprimer l'azote. On tend à l'heure actuelle à travailler avec des pressions absolues d'air voisines de 2 bars, même si la densité de puissance de la pile s'en trouve diminuée [3].

La température de circuit d'eau de refroidissement doit être régulée, généralement elle est comprise entre 60 et 80 °C [3]. L'eau est entraînée à l'aide d'une pompe. Pour éviter au maximum les courants de fuite, l'eau doit avoir une très grande résistivité.

La tolérance aux impuretés dans le gaz combustible est un paramètre important, dont va dépendre le degré de purification du gaz combustible. Des poisons tels que le soufre peuvent endommager la pile de manière irréversible. Une certaine concentration de CO (de 20 à 100 p.p.m.) dans l'hydrogène entraîne des chutes de potentiel (quelques dizaines de millivolts) mais son action est réversible. Compte tenu du caractère encore prototype de ces piles, l'hydrogène utilisé en général est un gaz très pur ; peu de données expérimentales existent à l'heure actuelle sur le niveau de tolérance précis des piles aux différents polluants.

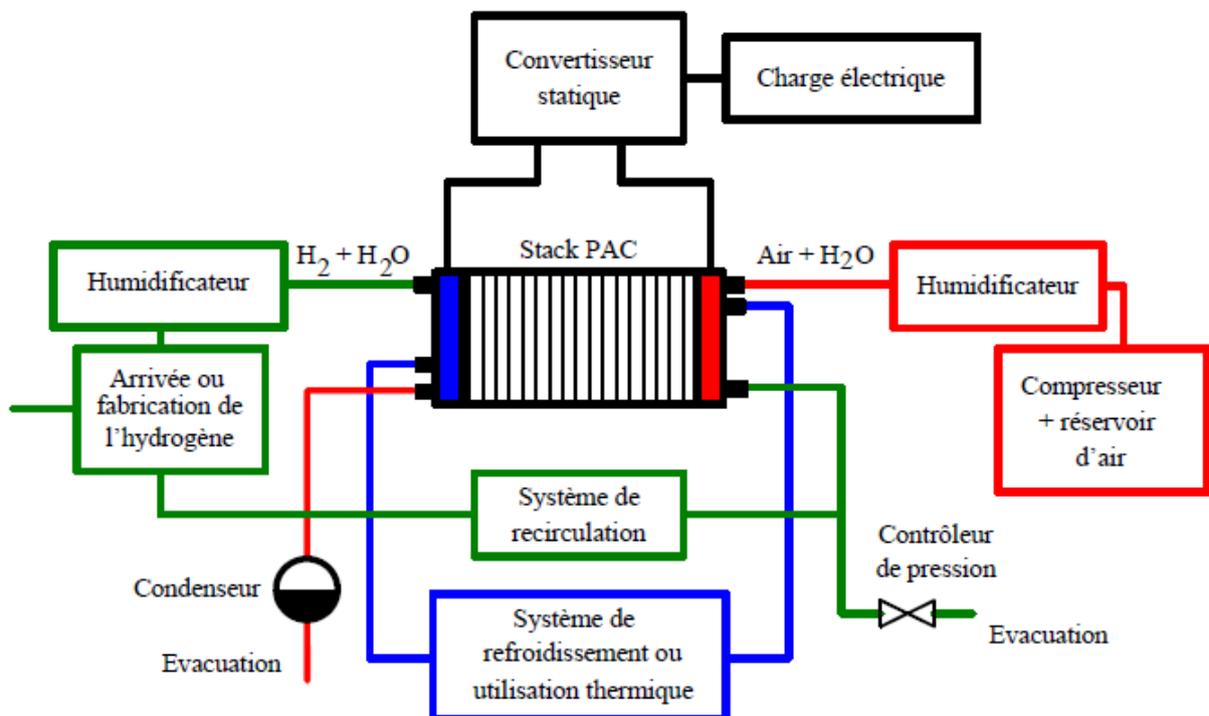


Figure 2.4 – Schéma d'un système de pile à combustible avec ses principaux auxiliaires.

2.3. ÉTUDE ELECTROCHIMIQUE :

2.3.1. Force électromotrice FEM (potentiel idéal ou tension idéal) :

Un élément de PAC réalise la transformation direct de l'énergie chimique d'une réaction (l'enthalpie libre de la réaction ΔG_r) en énergie électrique selon l'équation suivante [3] :

$$\Delta G_r + nFE_{eq} = 0 \quad (2.1)$$

Avec : $\Delta G_r < 0$

E_{eq} : Force électromotrice de la PAC à l'équilibre (intensité de courant nulle).

n: nombre des électrons échangés dans les réactions électrochimiques élémentaire (réaction de demi-pile).

F: quantité d'électricité de 1 mole d'électrons « Faraday », $F \approx 96500$ c.

Cette FEM de la pile est égal aussi à la différence des potentiels d'électrode anodique et cathodique, qui peut définir aussi avec la relation suivante [3] :

$$E = E_c^+ - E_a^- \quad (2.2)$$

Où chaque potentiel d'électrode est défini comme étant la différence de potentiel (interne) à l'interface électrode/électrolyte correspondante.

Dans les conditions normales (état standard, $T=25^\circ\text{C}$, P) on a : $\Delta G_r^0 = -237\text{kJ/ molH}_2$ et donc :

$$E_{eq}^0 = \frac{-\Delta G_r^0}{nF} = 1,23 \text{ V} \quad (2.3)$$

L'équation de Nernst fournit une correction de potentiel idéal standard E_{eq}^0 pour d'autres conditions de température T et pression P, donc une fois le potentiel aux conditions standards connu, on peut déterminer le potentiel pour autres conditions de température et pression. Pour une réaction électrochimique, symbolisée par :

$A + ne^- \rightleftharpoons B$; (où A et B sont les espèces réagissant), le potentiel d'électrode se calcul par la loi de Nernst [9], soit:

$$E_{A/B} = E_{A/B}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{act_A}{act_B} \right) \quad (2.4)$$

Où :

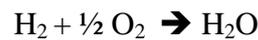
$E_{A/B}$: Potentiel standard (mesuré par rapport à l'électrode standard à hydrogène ESH, de potentiel d'électrode nul à 25 °C, par définition).

act_A et act_B : Activités des réactifs A et des produits B.

R : constante molaire des gaz parfait.

T : la température de réaction.

Pour la réaction :



L'équation de Nernst est :

$$E_{eq} = E_{eq}^0 + \frac{RT}{2F} \left[\ln \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) + \ln(\sqrt{P_{\text{O}_2}}) \right] \quad (2.5)$$

2.3.2. Phénomène de polarisation :

La tension utilisable lorsque la pile est parcourue par un courant raisonnable, s'éloigne de l'équilibre à cause des pertes irréversibles montrées à la figure (2.5).

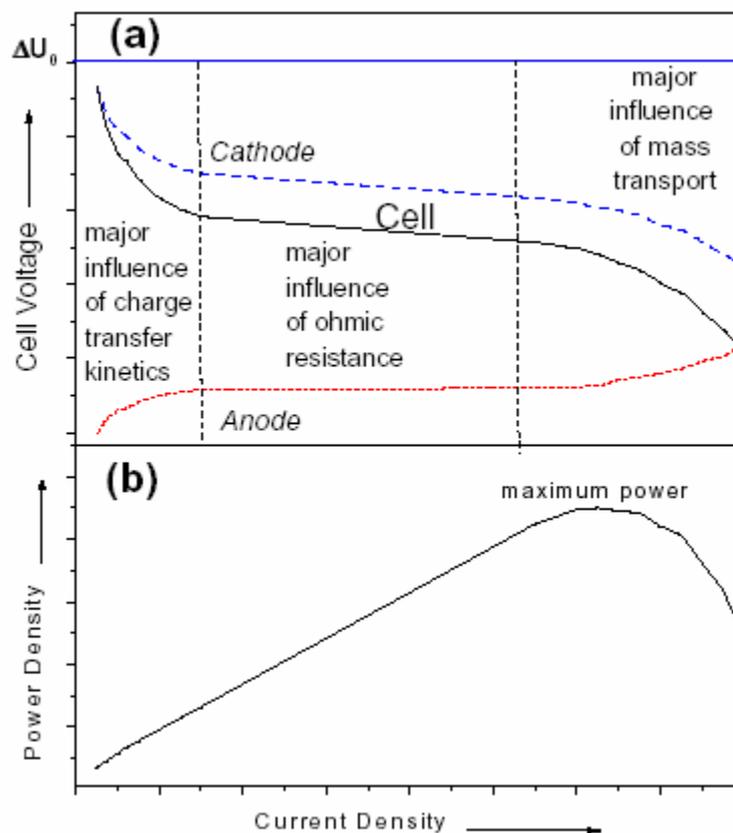


Figure 2.5 – (a) Tension de la pile en fonction de la densité de courant.

(b) Densité de puissance en fonction de la densité de courant

On peut constater sur la figure (2.5) qu'à faible densité de courant, la polarisation d'activation est dominante. Les pertes ohmiques, qui sont directement proportionnelles à la densité du courant, deviennent ensuite prépondérantes sur une large gamme de densité de courant. Et enfin, à hautes densités de courant, les pertes dues au transport du gaz deviennent dominantes.

2.3.2.1. Polarisation d'activation (Charge transfert kinetics) :

La polarisation d'activation est présente quand le taux d'une réaction électrochimique à la surface de l'électrode est contrôlé par le ralentissement de la cinétique pour cette électrode. En d'autres termes, la polarisation d'activation est directement reliée au taux de la réaction électrochimique. Dans les deux cas, pour qu'une réaction chimique ou électrochimique puisse démarrer, les réactifs doivent dépasser une barrière d'activation. Dans le cas d'une réaction électrochimique où les pertes d'activation (η_{act}) sont supérieures à 50-100 mV, η_{act} est décrit par l'équation générale suivante [9]:

$$\eta_{act} = \frac{RT}{anF} \ln \frac{i}{i_0} \quad (2.6)$$

Où : a est le coefficient de transfert électronique, i est le courant traversant la pile.

2.3.2.2. Polarisation ohmique :

Les pertes ohmiques sont dues à la résistance que rencontre le flux d'ions en traversant l'électrolyte et à la résistance que rencontrent les électrons dans les électrodes et le circuit électrique. Les pertes ohmiques sont principalement dues à l'électrolyte et peuvent être réduites en diminuant l'épaisseur de l'électrolyte et en améliorant sa conductivité ionique. L'électrolyte et les électrodes obéissant à la loi d'Ohm, on peut exprimer les pertes ohmiques par l'équation suivante [9]:

$$\eta_{ohm} = iR_t \quad (2.7)$$

Et :

$$R_t = \frac{RT}{nFi_0} \quad (2.8)$$

Où : i est le courant traversant la pile, R_t la résistance totale de la pile, i_0 est la densité de courant d'échange de réaction cathodique.

2.3.2.3. Polarisation de concentration (Mass Transport) :

Lorsque, à une électrode, il y a une perte de potentiel dû à l'incapacité du système à maintenir la concentration initiale des réactants, on a alors la formation d'un gradient de concentration. De nombreux facteurs peuvent contribuer à la polarisation de concentration: la faible diffusion du gaz à travers les électrodes poreuses, la dissolution des réactants ou des produits dans l'électrolyte, la diffusion des réactifs ou des produits du site de la réaction vers l'électrolyte ou l'inverse. A des densités de courants élevées, la faible vitesse de transport des réactifs ou des produits vers le site de la réaction est la contribution majeure à la polarisation de concentration [9]. On peut exprimer ces pertes par l'équation suivante:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (2.9)$$

Où : i_L est le courant limite (maximal).

2.4 .RENDEMENT D'UNE PEMFC

L'avantage essentiel d'une pile à combustible pour la production d'électricité, par rapport a un moteur thermique couplé à un alternateur, réside dans le fait que le rendement de conversion est très élevé et ce rendement n'est pas limité par le cycle de Carnot [9].

2.4.1. Rendement théorique:

Le rendement théorique η_{th} est le rapport de l'énergie utilisée sur l'énergie fournis [9]

$$\eta_{th} = \eta_{rev} = \frac{\text{énergie utilisée}}{\text{énergie fournis}}$$

C'est à dire :

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G_r}{\Delta H_r} \quad (2.10)$$

Avec :

$$\Delta G_r = \Delta G_{produits} - \Delta G_{reactifs}$$

$$\Delta H_r = \Delta H_{produits} - \Delta H_{reactifs}$$

Pour production de l'eau à l'état liquide :

$$\Delta G_r = \Delta G_{H_2O(l)} - \Delta G_{H_2} - \frac{1}{2} \Delta G_{O_2}$$

$$\Delta H_r = \Delta H_{H_2O(l)} - \Delta H_{H_2} - \frac{1}{2} \Delta H_{O_2}$$

Dans les conditions normales : $\Delta G_r = -237,19 \text{ KJ/mol}$ $\Delta H_r = 285,84 \text{ KJ/mol}$

$$\text{Donc : } \eta_{th} = \frac{-237,19}{-285,84} = 0,829$$

Pour production de l'eau à l'état vapeur :

$$\Delta G_r = \Delta G_{H_2O(g)} - \Delta G_{H_2} - \frac{1}{2} \Delta G_{O_2}$$

$$\Delta H_r = \Delta H_{H_2O(g)} - \Delta H_{H_2} - \frac{1}{2} \Delta H_{O_2}$$

Dans les conditions normales : $\Delta G_r = -228,59 \text{ KJ/mol}$ $\Delta H_r = 241,83 \text{ KJ/mol}$

$$\text{Donc : } \eta_{th} = \frac{-228,59}{-241,83} = 0,945$$

2.4.2. Rendement électrique η_{elec} :

L'existence des surtensions aux électrodes et des résistances dans l'électrolyte, le catalyseur utilisé, l'état des électrodes, l'utilisation de l'air au lieu d'oxygène pur ainsi que les conditions de température et de pression ont une influence déterminante sur la dissociation de l'hydrogène et de l'oxygène aussi sur les échanges au niveau de la zone de triple contact. En pratique, les surtensions sont plus élevées avec l'oxygène que l'hydrogène. A ceci s'ajoute la résistance due à l'électrolyte ainsi que les déséquilibres entre les espèces présentes aux électrodes : protons, ions hydroxyles, ou espèces ioniques présentes dans électrolyte. Ce rendement se calcule par le rapport entre la tension de la pile et la tension réversible à la température concernée [9].

$$\eta_{elec} = \frac{V}{E_{rev}} \quad (2.11)$$

2.4.3. Rendement faradique η_{Fara} :

Ce rendement tient compte au nombre d'électrons effectivement obtenus par mole de carburant présent, et aussi les possibilités de court circuit interne soit par conduction électronique dans l'électrolyte, soit par mis en contact du combustible et du comburant [9].

$$\eta_{Fara} = \frac{i_{exp}}{i_L} \quad (2.12)$$

i_{exp} : Intensité expérimentale de courant.

2.4.4. Rendement de matière η_{mat} :

Ce rendement concerne l'utilisation des réactifs au niveau des électrodes en effet, dans un stack chaque ensemble « membrane-électrodes » doit être alimenté de manière identique. ces ensemble étant en série, tout défaut pour l'un d'eux a des conséquences sur tous les autre. Pour cette raison les réactifs sont souvent mis en sur stœchiométrie [9].

2.4.5. Rendement de système ((auxiliaires)) η_{sys} :

Les composants des systèmes comme les compresseurs, le reformeur ont une consommation énergétique qui fait baisser le rendement de la pile.

2.4.6. Rendement global de la pile :

Le rendement global de la pile est le produit de tous les rendements.

$$\eta_{pile} = \eta_{sys} \times \eta_{mat} \times \eta_{Fara} \times \eta_{rev} \times \eta_{elec}$$

2.5. CONCLUSION :

La gestion d'eau dans les piles PEM est très importante pour protéger la membrane de l'assèchement et assurer la continuité de fonctionnement. Chaque composant de la pile PEM doit avoir des caractéristiques physiques et chimiques qui assurent leur rôle pendant le fonctionnement, les phénomènes de polarisation sont des inconvénients qu'il faut contrôler pour améliorer les performances de la pile.

Chapitre 3

Modélisation et résolution

3.1. INTRODUCTION :

La gestion de l'eau et de la chaleur dans les PEMFC est une opération essentielle pour obtenir une haute densité de puissance avec un rendement énergétique élevé. Le modèle proposé dans ce travail est développé par Trung Nguyen, et Ralph E.White [1] pour étudier l'influence de plusieurs conceptions d'humidification sur les performances d'une cellule PEM. Le modèle concerné le transport de l'eau à travers la membrane par deux phénomènes, l'électro-osmose et la diffusion. Le modèle explique aussi la dépendance entre le changement de phase de l'eau (condensation, évaporation) avec le transfert de chaleur entre les éléments de la pile (membrane, électrodes, ...) et les gaz réactifs.

Le transfert de l'eau et des ions dans les PEMFC a été modélisé à divers niveaux de complexité par plusieurs groupes de recherche. Verbrugge et Hill ont développé des modèles pour étudier les propriétés de transfert dans les membranes acide perfluorosulfonique (ces membranes sont saturées avec un électrolyte de type acide sulfurique) [12,13]. Fales et al ont présenté un modèle dans lequel le transfert d'eau est supposé par la perméabilité hydraulique et l'électro-osmose. Ce modèle a été utilisé pour étudier la répartition de l'eau au sein de la membrane pendant le fonctionnement [14]. Fuller et Newman ont mis au point un modèle qui a été basé sur la solution théorique pour décrire le transfert d'eau dans la pile PEM [15]. Bernardi et Verbrugge ont développé plusieurs modèles pour l'étude des effets du transport des gaz et de vapeur d'eau dans la couche de diffusion des électrodes sur les performances des PEMFC [16,17]. Dans ces modèles, la membrane a été supposé uniformément hydraté avec des propriétés de transfert constantes, un cas qui peut exister à des faibles densités de courant et avec les membranes ultras-fines. Spring et al ont présenté un modèle isotherme des PEMFC, le modèle tient compte de l'influence du coefficient électro-osmotique sur la teneur en eau au sein de la membrane, le transport des gaz dans la couche de diffusion des électrodes, et le transport de l'eau dans la membrane par électro-osmose et diffusion [18].

En général, tous ces modèles axés sur une dimension du transfert des réactifs et des produits dans les électrodes et à travers la membrane, sauf le modèle présenté par Spring et al qui est un modèle bidimensionnelle dans lequel les gaz qui sont dans les canaux sont traités comme étant un mélange parfait. Les effets de l'appauvrissement des réactifs et la production d'eau à la cathode dans le sens de la longueur, et l'effet combiné de la chaleur latente d'évaporation et condensation de l'eau n'étaient pas comptabilisés, en outre tous ces modèles sont isothermes. Donc ils sont impropres à l'étude de la gestion d'eau et la gestion thermique. Nguyen et al ont

présentés un modèle bidimensionnelle de chaleur et de transfert d'eau pour une pile PEM, dans lequel le coefficient électro-osmotique était supposé être constant [19].

Le modèle présenté ici a été développé sur la base de l'expérience acquise à partir du modèle présenté précédemment par Nguyen et al [19], et les données de transfert par les membranes sont récemment devenues disponibles dans la littérature.

3.2. DESCRIPTION DU MODELE ET HYPOTHESES :

C'est un modèle quasi-stationnaire, bidimensionnelle de transfert de chaleur et de masse d'une cellule de pile à combustible PEM. Il s'agit de modéliser les deux canaux d'écoulement situés sur les deux cotés de la membrane, l'un pour l'anode et l'autre pour la cathode (voir la figure 3.1).

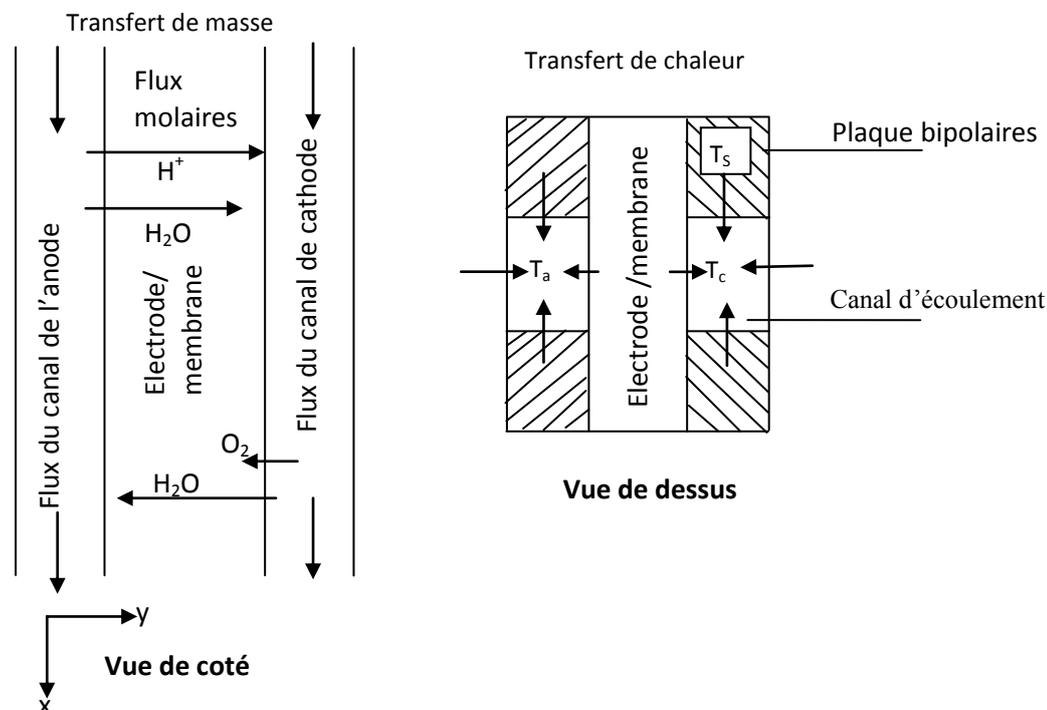


Figure 3.1 – schéma des régions modélisées

Le modèle tient compte du transfert de masse pour l'eau ainsi que les réactifs gazeux à travers la membrane et le long des canaux d'écoulement. Il tient compte aussi du transfert de chaleur entre les composants de la pile et les gaz. Les hypothèses suivantes sont utilisées dans ce modèle :

1. La température est supposée uniforme et constante dans les éléments (composant) de la pile, en raison de leurs hautes conductivités thermiques.
2. Le régime d'écoulement est complètement établi.
3. La pression totale est constante (c'est-à-dire il n'y a aucune chute de pression le long des canaux d'écoulement).
4. Le transfert de chaleur par conduction dans les gaz réactifs est négligeable.
5. L'eau quitte les canaux et entre dans l'électrode/membrane uniquement sous forme de vapeur.
6. La diffusion des gaz dans la couche poreuse de l'électrode est négligeable, car cette dernière est ultramince.
7. On suppose que le mélange gazeux est un gaz parfait.
8. L'eau liquide existe sous forme de petites gouttelettes et son volume est supposé négligeable.
9. Le coefficient électro-osmotique et le coefficient de diffusion d'eau dans la membrane sont déterminés à partir de l'activité de l'eau dans le canal de l'anode. Cela est dû au fait que le côté de l'anode de la membrane est le plus probable d'être sec que celui du côté de la cathode, en raison que l'eau est transportée de l'anode vers la cathode à travers la membrane pour des hautes densités de courants.
10. On suppose qu'il n'y a aucune chute de tension le long des canaux d'écoulements en raison de la haute conductivité électrique des collecteurs du courant.

3.3. BILAN MASSIQUE :

La variation du débit molaire d'une espèce (i) le long de la longueur du canal est due au flux normal dans la direction y de la membrane. $i = (H_2, O_2, N_2)$ (Nguyen 1993)[1,2] :

$$\frac{dM_i}{dx} = -hN_{i,y,k}(x) \quad (3.1)$$

Notons que le flux molaire $N_{i,y,k}(x)$ est une fonction de x . Il varie le long de la longueur du canal car la densité du courant change le long de cette direction. Pour le transfert de masse de l'eau. Les variations des débits molaires dues à la condensation et l'évaporation sont incluses comme le montre les équations (3.2) et (3.3).

Eau, liquide

$$\frac{dM_{w,k}^l}{dx} = \left(\frac{k_c h d}{R(T_k + 273)} \right) \left(\frac{M_{w,k}^v}{M_{w,k}^v + M_{H_2/O_2}} P - P_{w,k}^{sat} \right) \quad (3.2)$$

Eau, vapeur

$$\frac{dM_{w,k}^v}{dx} = - \left(\frac{dM_{w,k}^l}{dx} \right) - hN_{w,y,k}^v(x) \quad (3.3)$$

Où k_c est une constante du débit d'eau due à la condensation ou à l'évaporation de l'eau. h et d sont respectivement la largeur et la hauteur du canal, l'indice k représente soit l'anode ou la cathode et l'indice w pour l'eau. Le bilan massique de l'eau liquide dépend de la différence entre la pression partielle et la pression de saturation. C'est-à-dire que si la pression partielle de la vapeur d'eau est supérieure à la pression de saturation, de la vapeur d'eau se condense. De même, si la pression partielle de la vapeur d'eau est inférieure à la pression de saturation, et s'il y avait de l'eau liquide, l'eau liquide s'évapore et génère de la vapeur d'eau. En conséquence, la variation de débit de la vapeur d'eau le long des canaux dépend à la fois de la variation du débit de l'eau liquide et le flux de la vapeur d'eau qui entre ou qui sort de la membrane $N_{w,y,k}^v(x)$. Le flux molaire $N_{i,y,k}$ pour chaque composant est :

$$N_{H_2,y,a}(x) = \frac{I(x)}{2F} \quad N_{O_2,y,c}(x) = \frac{I(x)}{4F} \quad N_{N_2,y,a}(x) = 0 \quad (3.4a)$$

Avec:

$$N_{w,y,a}^v = \frac{\alpha I(x)}{F} \quad N_{w,y,c}^v(x) = - \frac{(1+2\alpha) I(x)}{2F} \quad (3.4b)$$

Où $I(x)$ est la densité de courant local de la cellule du PEMFC, elle varie le long de la longueur du canal lorsque la conductivité de la membrane et les pertes de tension changent.

F est la constante de Faraday. Le paramètre α représente le flux net des molécules d'eau par proton. Il est calculé comme suit :

$$\text{Flux net d'eau} \equiv \frac{\alpha I(x)}{F} = \frac{n_d I(x)}{F} - \frac{D_w}{dy} \frac{dC_w}{dy} \quad (3.5)$$

Les deux termes sur le côté droit de l'équation représentent respectivement, les effets de la migration et de la diffusion. Cette équation peut être réarrangée de façon à obtenir une expression pour le paramètre α .

$$\alpha = n_d - \frac{F}{I(x)} D_w \frac{dC_w}{dy} \quad (3.6)$$

Afin de minimiser la complexité de ce modèle, nous avons supposé que le gradient de concentration de l'eau à travers la membrane peut être approximé par une variation linéaire. L'expression finale de α devient.

$$\alpha = n_d - \frac{F}{I(x)} D_w \frac{C_{w,c} - C_{w,a}}{t_m} \quad (3.7)$$

Où n_d , D_w , et t_m sont respectivement le coefficient électro-osmotique (nombre de molécules d'eau transportée par proton), coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane et l'épaisseur de la membrane. Le coefficient électro-osmotique dépend de la teneur en eau dans la membrane, cette dernière dépend à son tour de l'activité de l'eau de la phase gazeuse à l'interface de la membrane.

Pour des hautes densités de courant, le flux de transport d'eau par électro-osmose de l'anode à la cathode dépasse le flux de diffusion de l'eau de la cathode à l'anode. Il en résulte un flux net d'eau transporté de l'anode vers la cathode. Ce qui conduit à une déshydratation partielle le long de l'anode et une saturation le long de la cathode. On se basant sur cette observation, il est raisonnable de supposer que la teneur en eau de la membrane est inférieure sur le côté anode et, par conséquent, l'activité de l'eau sur le côté anode peut être utilisée pour calculer le coefficient électro-osmotique dans membrane (hypothèse n° 9). Les équations empiriques données par Springer et al (1991) sont utilisés pour calculer n_d en fonction de l'activité de l'eau dans le canal de l'anode[1,2].

$$n_d = 0,0049 + 2,02 a_a - 4,53 a_a^2 + 4,09 a_a^3 \quad , (si a_a \leq 1) \quad (3.8a)$$

Et

$$n_d = 1,59 + 0,159(a_a - 1) \quad , (si a_a > 1) \quad (3.8b)$$

En se basant sur la même hypothèse simplificatrice, le coefficient de diffusion de l'eau est donné par l'équation suivante:[1,2,18]

$$D_w = (0,0049 + 2,02 a_a - 4,53a_a^2 + 4,09a_a^3)D^0 \exp \left[2416 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_s + 273} \right) \right] \quad (si: a_a \leq 1) \quad (3.9a)$$

Et

$$D_w = [1,59 + 0,159(a_a - 1)]D^0 \exp \left[2416 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{273 + T_s} \right) \right] \quad , \quad si: a_a > 1 \quad (3.9b)$$

Le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane est fonction de la teneur en eau dans la membrane d'une manière semblable que le coefficient électro-osmotique.

$C_{w,c}$ et $C_{w,a}$ sont donnés par:[1,2]

$$C_{w,k} = \frac{\rho_{m,dry}}{M_{m,dry}} (0,043 + 17,8a_k - 39,8 a_k^2 + 36,0 a_k^3) \quad si: a_k \leq 1 \quad (3.10)$$

$$C_{w,k} = \frac{\rho_{m,dry}}{M_{m,dry}} [14 + 1,4(a_k - 1)] \quad si: a_k > 1 \quad (3.11)$$

Où l'indice k représente soit l'anode ou la cathode, et $\rho_{m,dry}$, $M_{m,dry}$ sont respectivement la densité et le poids équivalent d'une membrane échangeuse de protons sèche. Les activités de l'eau dans l'anode et la cathode sont définies comme suit :

Anode

$$a_a = \frac{x_{w,a}P}{P_{w,a}^{sat}} = \left(\frac{M_{w,a}^v}{M_{w,a}^v + M_{H_2}} \right) \frac{P}{P_{w,a}^{sat}} \quad (3.12)$$

Cathode

$$a_c = \frac{x_{w,c}P}{P_{w,c}^{sat}} = \left(\frac{M_{w,c}^v}{M_{w,c}^v + M_{O_2} + M_{N_2}} \right) \frac{P}{P_{w,c}^{sat}} \quad (3.13)$$

L'expression de la pression de la saturation en fonction de la température est donnée par Spring et al 1991 [2] :

$$P_{w,k}^{sat} = 10^{(2,95 \cdot 10^{-2}T_k - 9,18 \cdot 10^{-5}T_k^2 + 1,44 \cdot 10^{-7}T_k^3 - 2,18)} \quad (3.14)$$

Où, l'indice k représente soit l'anode ou la cathode.

3.4. BILAN ENERGETIQUE :

L'équation du bilan énergétique du mélange gazeux à l'anode et la cathode est donné par:[1,2]

$$(\sum_i M_i C_{P,i}) \frac{dT_k}{dx} = (H_{w,k}^v - H_{w,k}^l) \frac{dM_{w,k}^l}{dx} + Ua(T_s - T_k) \quad (3.15)$$

Où l'indice k représente soit l'anode ou la cathode. Le paramètre U est le coefficient d'échange de chaleur global, et le paramètre a est la surface d'échange par unité de longueur du canal [$a = 2(h+d)$]. Le premier terme du côté gauche de l'équation (3.15) tient compte du changement d'enthalpie dû à la condensation ou l'évaporation de l'eau dans le canal. La quantité de chaleur d'évaporation ou de condensation ($H_{w,k}^v - H_{w,k}^l$) est en fonction de la température, et peut être calculer à partir de l'équation suivante :[20]

$$(H_{w,k}^v - H_{w,k}^l) = 45070 - 41,9T_k + 3,44 \cdot 10^{-3}T_k^2 + 2,54 \cdot 10^{-6}T_k^3 - 8,98 \cdot 10^{-10}T_k^4 \quad (3.16)$$

Les Cp des gaz sont calculé en fonction de la température par les équations suivantes :[1]

$$C_{P,w,k}^v = 33,46 + 6,88 \cdot 10^{-3}T_k + 7,60 \cdot 10^{-6}T_k^2 - 3,59 \cdot 10^{-9}T_k^3 \quad (3.17)$$

$$C_{P,H_2} = 28,84 + 7,65 \cdot 10^{-5}T_a + 3,29 \cdot 10^{-6}T_a^2 - 8,70 \cdot 10^{-10}T_a^3 \quad (3.18)$$

$$C_{P,O_2} = 29,10 + 1,16 \cdot 10^{-3}T_c - 6,08 \cdot 10^{-6}T_c^2 + 1,31 \cdot 10^{-9}T_c^3 \quad (3.19)$$

$$C_{P,N_2} = 29,00 + 2,20 \cdot 10^{-3}T_k - 5,72 \cdot 10^{-6}T_k^2 + 2,87 \cdot 10^{-9}T_k^3 \quad (3.20)$$

$$C_{P,w,k}^l = 75,38 \frac{J}{MOL^{\circ}C} \quad (3.21)$$

L'indice k représente l'anode ou la cathode

3.5. POTENTIEL DE LA CELLULE :

Le potentiel de la cellule peut être calculer à partir de la résistance de la membrane et la résistance due à la polarisation d'activation comme suit :

$$V_{cell} = V_{oc} - \eta(x) - \frac{I(x)t_m}{\sigma_m(x)} \quad (3.22)$$

Où V_{oc} est le potentiel de la pile à combustible à circuit ouvert, et $\eta(x)$ est la polarisation d'activation de la cellule. En supposant que la polarisation d'activation de la cellule est principalement dominante à la cathode. $\eta(x)$ peut être calculer à partir de l'équation suivante:

$$\eta(x) = \frac{R(273+T_s)}{0,5F} \ln \left(\frac{I(x)}{I^0 P_{O_2}(x)} \right) \quad (3.23)$$

I^0 est la densité de courant échangé à 1 atmosphère d'oxygène, $P_{O_2}(x)$ est la pression partielle de l'oxygène à la cathode. La température des éléments solides de la cellule (membrane, électrodes, plaque bipolaire,.....) est supposé constante et uniforme. La conductivité de la membrane $\sigma_m(x)$, est calculée en fonction de la teneur en eau dans membrane à l'interface de l'anode par :

$$\sigma_m(x) = \left(0,00514 \frac{M_{m,dry}}{\rho_{m,dry}} C_m(x) - 0,00326 \right) \exp \left(1268 \left[\frac{1}{303} - \frac{1}{273 + T_s} \right] \right) \quad (3.24)$$

3.6. TECHNIQUE ET ALGORITHME DE RESOLUTION :

Le modèle mathématique est résolu numériquement de la façon suivante, la densité du courant moyenne I_{avg} , est spécifiée. On se basant sur I_{avg} , les débits molaires d'hydrogène, d'oxygène et de l'eau sont calculés à l'entrée du canal d'écoulement. La valeur de la tension de la cellule V_{cell} et de la densité de courant $I(x)$ sont initialement estimées, et les équations régissent le transport de masse dans l'anode et la cathode sont résolus. La densité du courant local $I(x)$ est calculée et comparée avec la valeur estimée. Si la valeur calculée n'est pas proche de la valeur estimée, la valeur estimée est remplacée par la valeur calculée de $I(x)$. Ce processus est répété jusqu'à ce que $I(x)$ calculée est proche de celle spécifié. Cette procédure est répétée à $x+dx$, le long de la longueur du canal d'écoulement. Par la suite la densité de courant moyenne I_{avg} est calculée en utilisant l'équation (3.25), la valeur obtenue est comparée à la valeur initiale spécifiée. Une nouvelle valeur de V_{cell} est déduite et la méthode de Newton Raphson est utilisée pour déterminer la bonne valeur de V_{cell}

$$I_{avg} = \frac{1}{L} \int_0^L I(x) dx \quad (3.25)$$

Pour déterminer la densité de courant local $I(x)$ en utilisant la méthode de Newton-Raphson.

$$I(x)^{j+1} = I(x)^j - \frac{F[I(x)^j]}{F'[I(x)^j]} \quad (3.26)$$

Avec :

$$F[I(x)]^j = V_{calc}^j - V_{cell} \quad (3.27)$$

$$F'[I(x)^j] = \frac{F[(1+\delta).I(x)^j] - F[I(x)^j]}{\delta.I(x)^j} \quad (3.28)$$

V_{cell} est la valeur de tension supposée. δ est un coefficient de perturbation égale à 0,001. Pour le calcul de V_{calc}^j et $F[(1 + \delta).I(x)^j]$ on utilise l'équation (3.22).

Pour la correction de V_{cell} en utilisant la méthode de Newton Raphson

$$V_{cell}^{n+1} = V_{cell}^n - \frac{F(V_{cell}^n)}{F'(V_{cell}^n)} \quad (3.29)$$

Avec : V_{cell}^{n+1} est la correction de tension,

$$F(V_{cell}^n) = I_{avg}^{calc}(V_{cell}^n) - I_{avg} \quad (3.30)$$

Et :

$$F'(V_{cell}^n) = \frac{F([1+\delta].V_{cell}^n) - F(V_{cell}^n)}{\delta.V_{cell}^n} \quad (3.31)$$

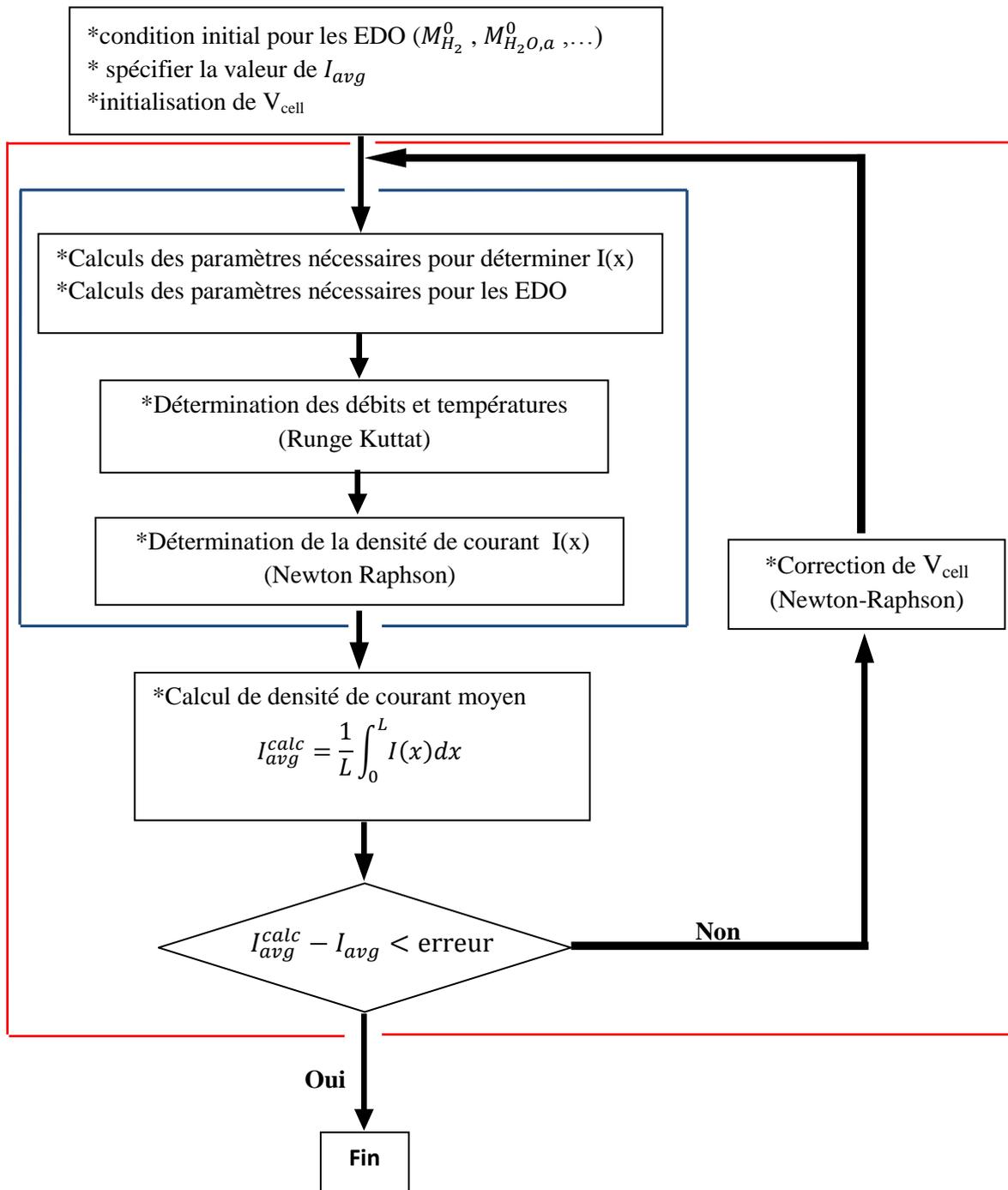
Pour trouver $I_{avg}^{calc}(V_{cell}^n)$ on utilise la moyen pondéré de la formule (3.22), et on réarrange la formule pour avoir I_{avg}^{calc} en fonction de V_{cell}^n

Le tableau (3.1) montre les valeurs des paramètres utilisés dans le calcul pour le cas de base.

Tableau 3.1 - Valeurs des paramètres utilisés dans la modélisation [1].

Largeur du canal (h)	0.2 cm
Hauteur du canal (d)	0.2 cm
Longueur du canal (L)	10 cm
Densité de courant (I_{avg})	1 A/cm ²
Pression totale (P)	2 atm. absolue
Coefficient de transfert de chaleur (U)	0.0025 J/s/cm ² °C
Constante du taux de condensation (k_c)	1.0 s ⁻¹
Température des éléments de la cellule (TS)	90°C
Densité de la membrane à l'état sec ($\rho_{m,dry}$)	2.0g/cm ³
Poids équivalent de la membrane sec $M_{m,dry}$	1100
Épaisseur de la membrane (t_m)	0.01275 cm
Tension à circuit ouvert (V_{oc})	1.1 V
Densité de courant échangé par l'oxygène (I^0)	0.01 A/cm ²
D^0	5.5 10 ⁻⁷ cm ² /s
Anode:	
Température des gaz à l'entrée (T_a)	90°C
Débit molaire de l'hydrogène à l'entrée (M^0_{H2})	1 ,5. h.L. $I_{avg}/2 F$
Débit molaire de la vapeur d'eau à l'entrée ($M^{V0}_{w,a}$)	Saturé
Débit molaire de l'eau liquide à l'entrée ($M^{10}_{w,a}$)	0 x M^0_{H2}
Cathode:	
Température des gaz à l'entrée (T_c)	90 °C
Débit molaire de l'oxygène à l'entrée (M^0_{O2})	2 h.L. $I_{avg}/4 F$
Débit molaire de nitrogène à l'entrée (M^0_{N2})	0
Débit molaire de la vapeur d'eau à l'entrée ($M^{V0}_{w,c}$)	sec
Débit molaire de l'eau liquide à l'entrée ($M^{10}_{w,c}$)	0 x ($M^0_{O2} + M^0_{N2}$)

Organigramme de résolution :



Une fois la modélisation est faite. Nous avons élaboré un programme de calcul à fin de simuler le comportement de la cellule PEMFC pour des différents cas. Les résultats obtenus sont donnés dans le chapitre 4.

Chapitre 4

Résultats et interprétations

4.1. INTRODUCTION :

Durant le fonctionnement de la pile à combustible les molécules d'eau sont transportées à travers la membrane du côté anode vers le coté cathode par l'effet électro-osmotique, et dans le sens inverse par la diffusion. Si la quantité d'eau transportée par électro-osmose est plus élevée que celle de la diffusion, la membrane finira par devenir déshydratée et trop résistive au passage des protons. Afin d'éviter la déshydratation de la membrane, une quantité suffisante d'eau doit être ajoutée au flux net d'eau transportée de l'anode vers la cathode. La Figure (4.1) montre trois conceptions d'humidification qui sont utilisés dans notre modélisation des piles à combustible à membrane échangeuse de protons.

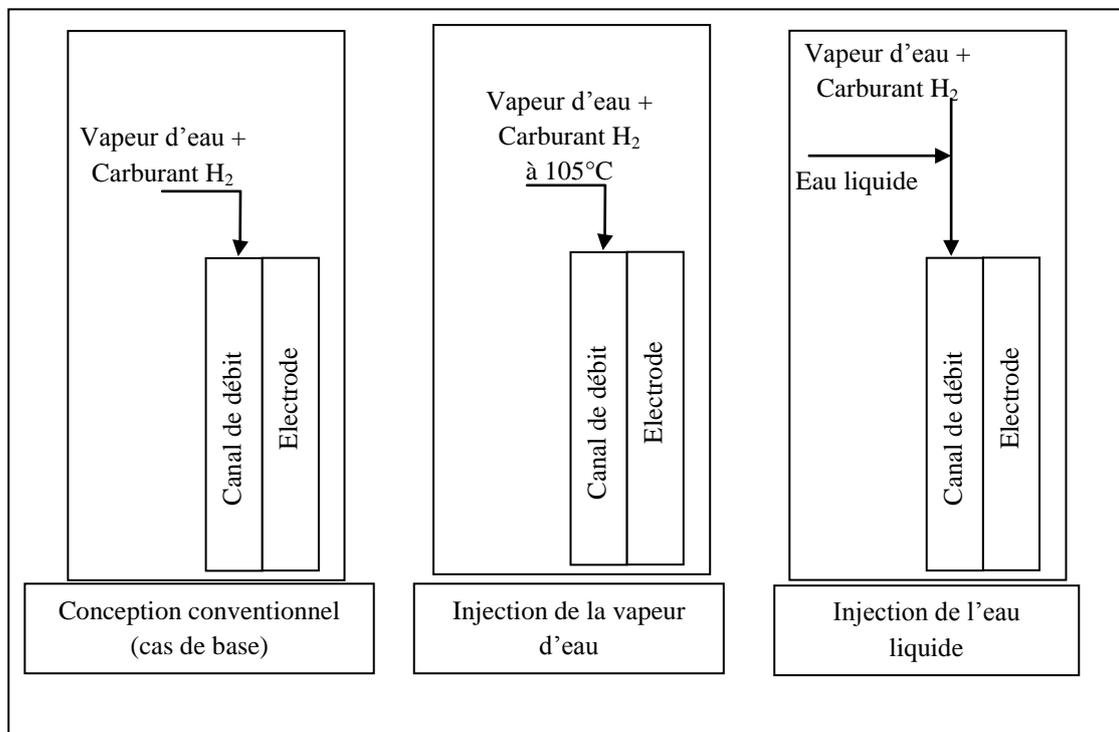


Figure 4.1 –les conceptions d'humidification de pile à combustible PEM

Pour la résolution des équations du modèle mathématique, un cas de base est étudié en premier, qui correspond à une PEMFC, fonctionnant avec l'hydrogène et l'oxygène pur à 2atm absolue, 90°C pour la température des parties solides de la pile, et une densité de courant moyenne de $1A/cm^2$. Les flux à l'entrée sont saturés par la vapeur d'eau à l'anode. La température d'humidification choisie est la même que la température de la cellule. Les valeurs des paramètres physiques et les valeurs de transfert utilisées dans les équations (3.8,

3.10 et 3.11) sont de Nafion^R, 1100 poids équivalant de membrane sèche. Autres paramètres pour le cas de base sont donnés dans le tableau (3.1).

La deuxième conception d'humidification est un cas d'humidification à haute température, le flux de gaz entrant est saturé avec la vapeur d'eau à l'entrée de la cellule. La température d'humidification des gaz de l'anode est plus élevée de 10 à 15°C que celle de la pile est utilisée pour augmenter la quantité de vapeur d'eau introduite dans la cellule. Les autres paramètres d'entrée sont les mêmes que le cas de base.

La troisième conception « l'injection de liquide » est aussi une modification de la conception de cas de base, dans cette conception une quantité supplémentaire de l'eau liquide est injectée directement dans l'anode de la pile à combustible. Ce modèle a été basé sur le concept que la vapeur d'eau dans le flux de gaz à l'anode est perdue à la membrane en raison de l'effet électro-osmotique, et l'eau additionnée sous forme liquide s'évapore pour compenser cette perte. En outre, l'évacuation de la chaleur latente de ce "refroidissement par évaporation" peut être utilisée pour la gestion thermique.

4.2. CAS BASE :

La figure (4.2) montre les courbes des températures pour les flux des gaz dans l'anode et la cathode sous forme adimensionnelle le long des canaux, les températures des gaz sont divisées par la température des composants de la cellule (T_s) qui est constante. La figure montre aussi la distribution des débits molaires d'eau liquide dans les deux canaux suivant la même direction que les températures, et sont aussi tracées sous une forme adimensionnelle, le rapport du débit d'eau liquide local par la somme des débits initiaux entrants dans les canaux. Tous ces résultats sont tracés dans la même figure parce qu'ils sont liés entre eux

La figure (4.3) montre les variations des débits molaires le long du canal. On constate que la quantité de vapeur d'eau dans l'anode diminue rapidement dans la première moitié du canal et

se stabilise au voisinage de la sortie du canal avec une faible valeur. Cette variation dépend de la variation de la quantité d'eau liquide, et la quantité de vapeur traversant la membrane (équation 3.3). La première quantité reste nulle le long du canal ce qui implique que cette observation est liée à la deuxième quantité. Près de l'entrée de la cellule à combustible où la membrane est bien hydratée du côté de l'anode et hautement conductrice, le coefficient électro-osmotique est plus élevé (voir la courbe de n_d dans la figure (4.4)), et la capacité de transport du courant protonique de la membrane est aussi plus élevée (voir la courbe de la densité de courant dans la figure (4.10)), en plus les gaz entrants dans la cathode sont secs, la teneur en eau dans la cathode au voisinage de l'entrée est faible, et donc la quantité d'eau transportée vers l'anode par diffusion est faible. Tous ces processus influent sur le coefficient de transport net de l'eau α (voir courbe pour alpha dans la figure (4.4)), et par conséquent le débit de la vapeur à l'entrée est plus élevé et décroît très rapidement.

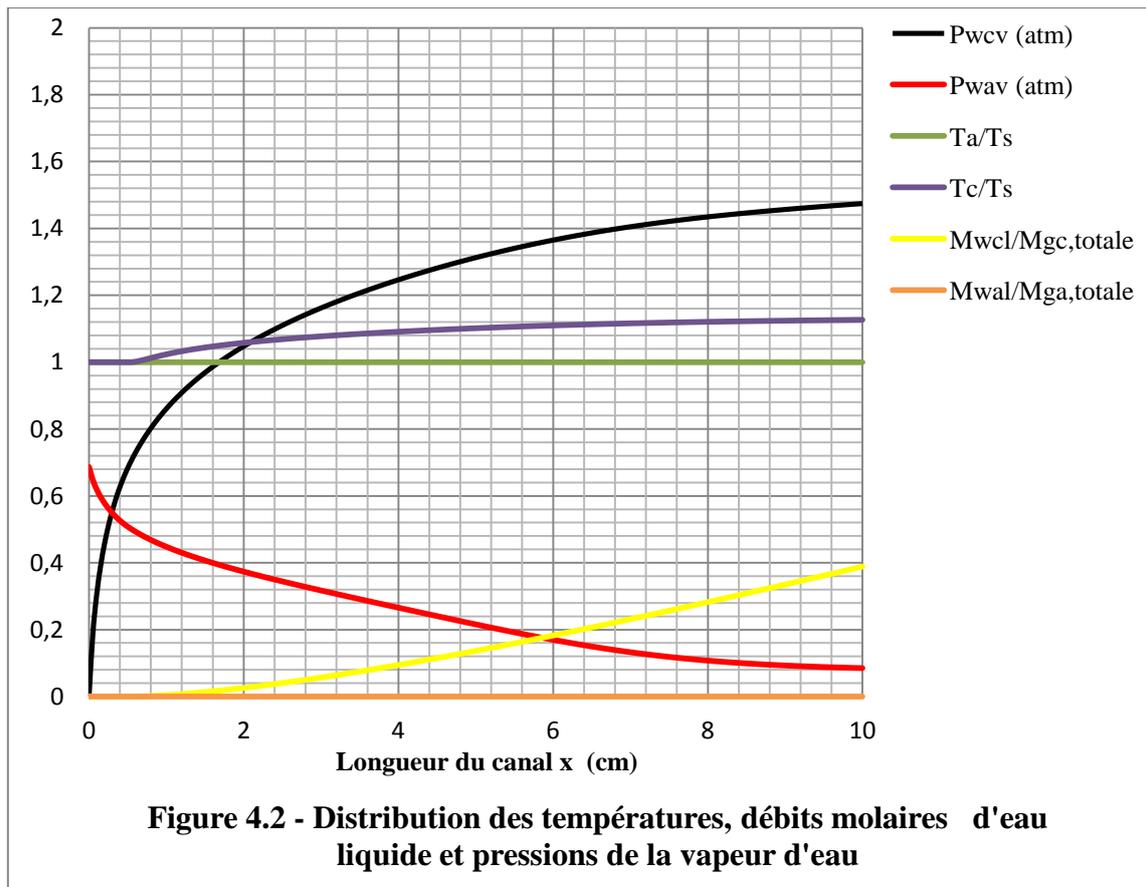
La stabilisation du débit de la vapeur d'eau à l'anode au bas du canal de l'anode est due à une faible variation du coefficient de transport net d'eau α . La stabilité du coefficient α peut être expliquée par le fait que le transport d'eau par diffusion qui devient plus important, à cause de l'augmentation de la différence de concentration entre les deux interfaces de la membrane. (Voire figure 4.5). A cela s'ajoute la distribution de courant qui a une influence sur le coefficient α , cette distribution de densité de courant devient faible dans la deuxième partie à cause d'une faible teneur en eau du côté anode de la membrane. Cette dernière devient très résistive au passage des protons.

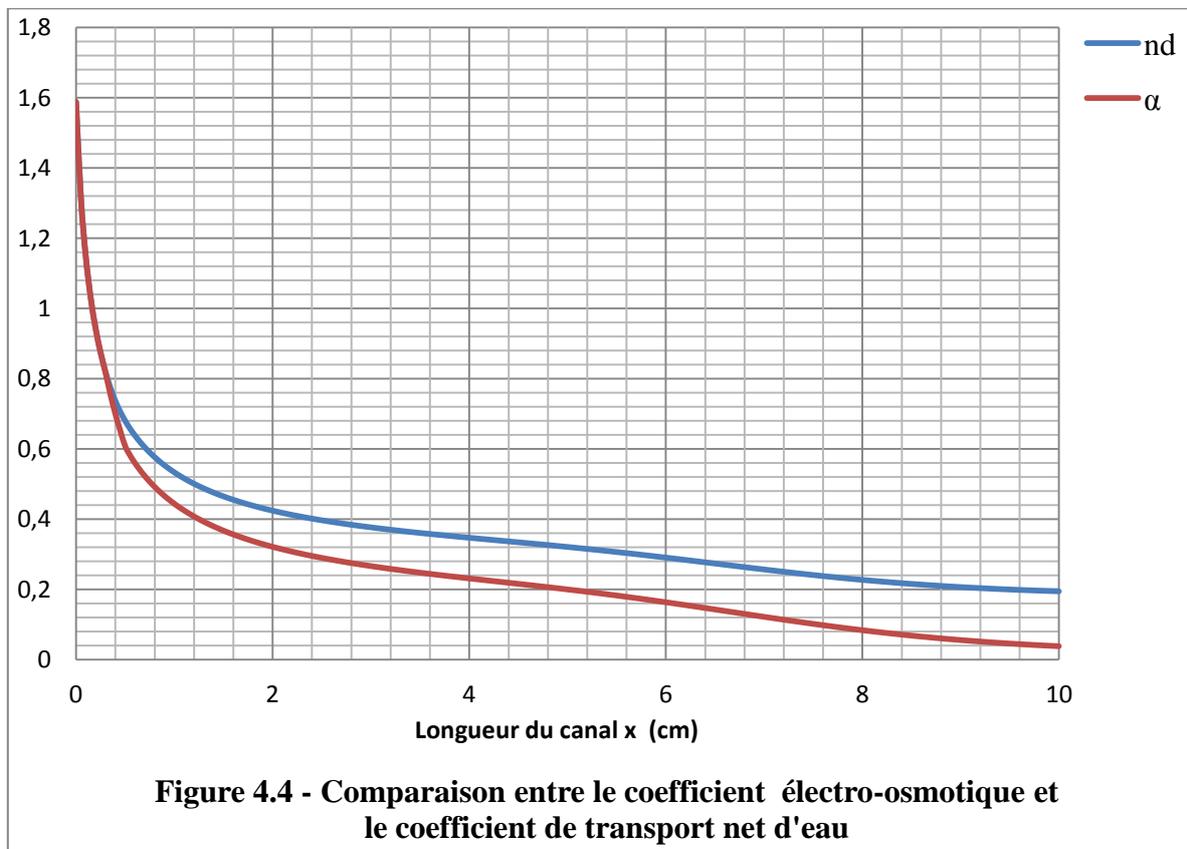
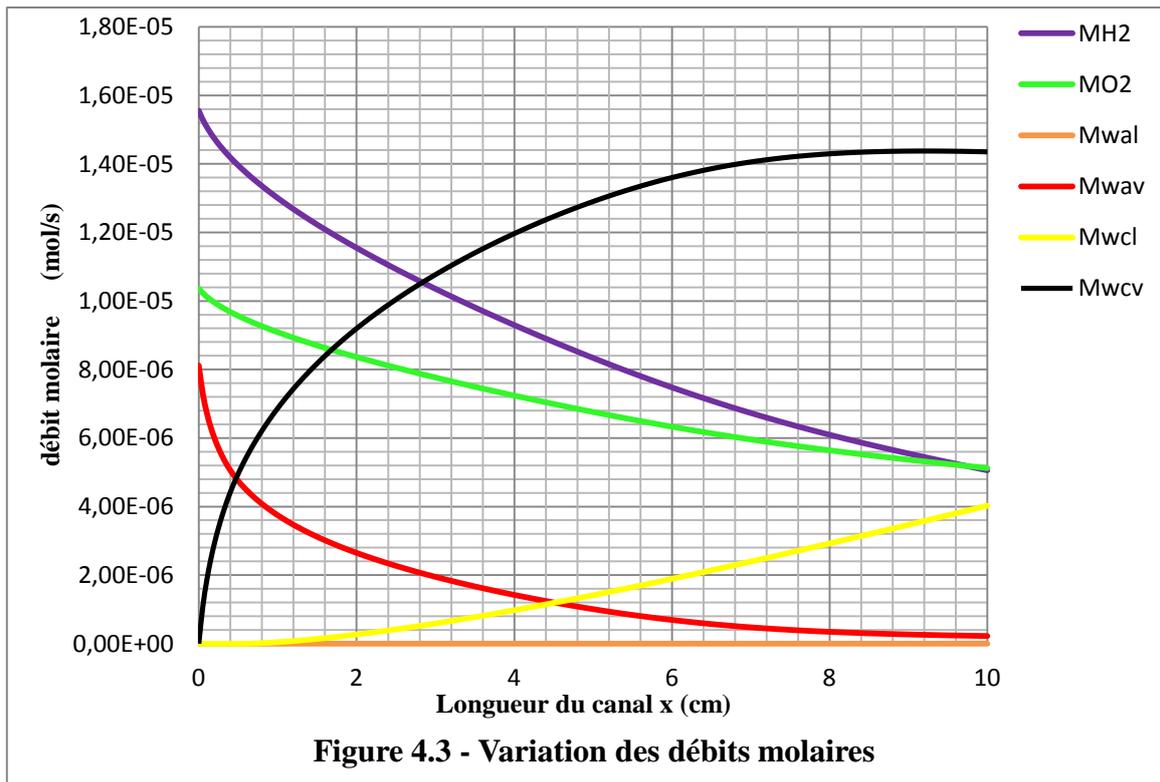
La variation du débit de la vapeur à la cathode est en croissance au départ du canal contrairement à l'anode, c'est dû au transport électro-osmotique, et la production d'eau à partir de la réaction électrochimique à la cathode.

La quantité d'eau liquide reste nulle le long du canal de l'anode car la pression de la vapeur à l'anode ne dépasse pas la pression de saturation. Par contre dans la cathode, la production d'eau liquide par condensation commence près de l'entrée, où la pression de vapeur de la cathode est plus importante que la pression de saturation (voire figure 4.6)

On note également l'augmentation de la température du mélange gazeux dans la cathode. Ceci est dû à la chaleur latente de condensation de l'eau. La température du mélange gazeux dans l'anode ne change pas car les gaz entrent à la même température que celle de la cellule, et aucun changement de phase ne s'est produit.

La figure (4.6) montre la variation des pressions partielles des gaz réactifs, de la vapeur d'eau ainsi que la pression de saturation. L'hydrogène entre dans le canal de l'anode avec un coefficient d'excès de 1,5 et l'oxygène par un coefficient de 2. La pression partielle de l'hydrogène augmente jusqu'à la stabilisation au voisinage de la sortie du canal, cela est dû à la décroissance la pression de la vapeur d'eau dans l'anode. Contrairement à la pression de l'hydrogène, la pression de l'oxygène diminue à cause de l'augmentation de la pression de la vapeur dans la cathode.





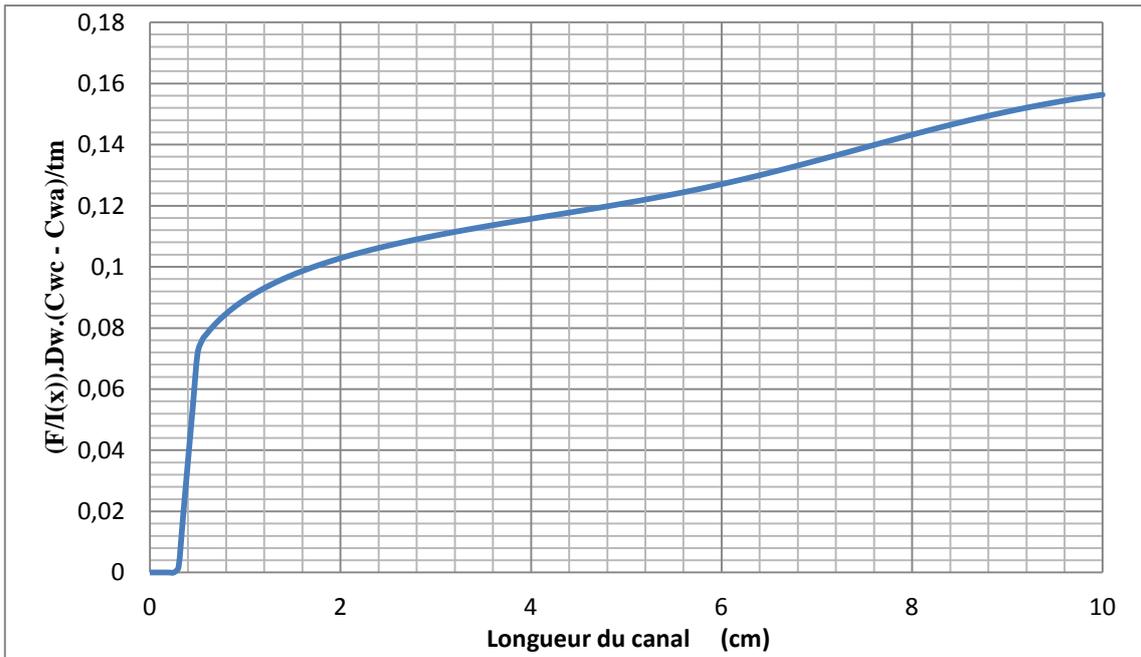


Figure 4.5 - L'effet de la diffusion le long de canal

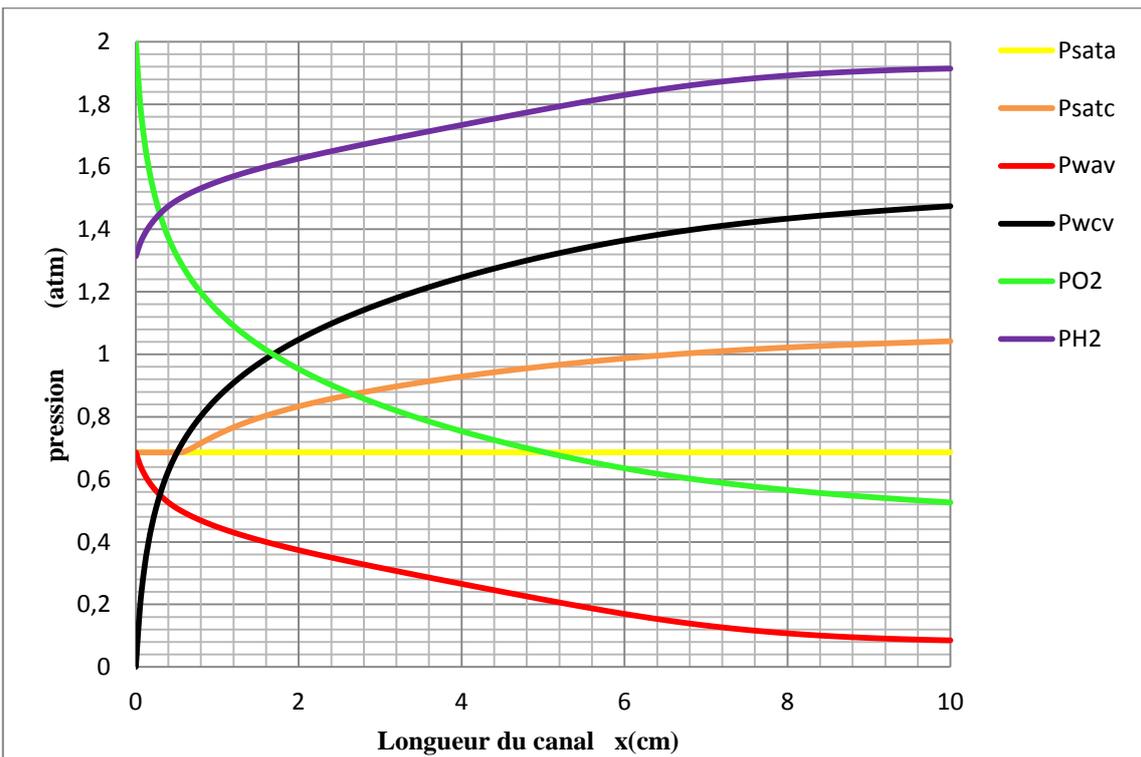
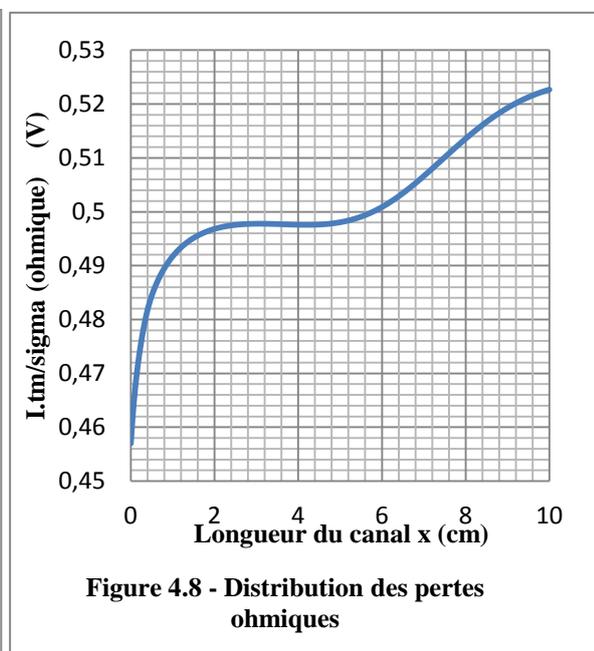
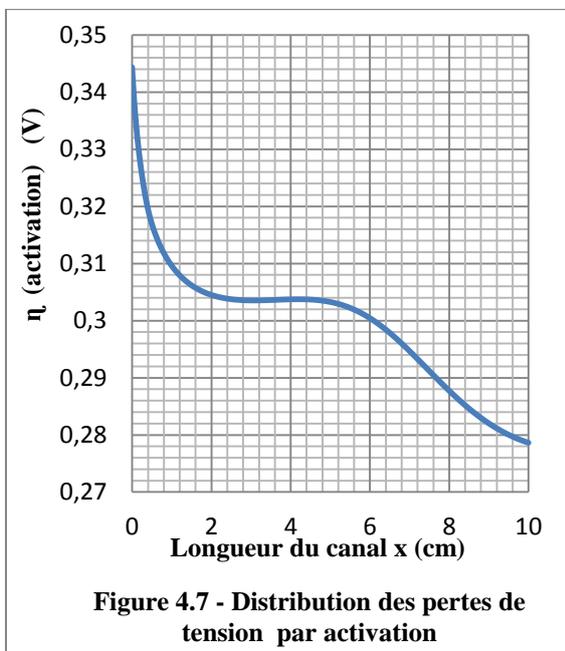


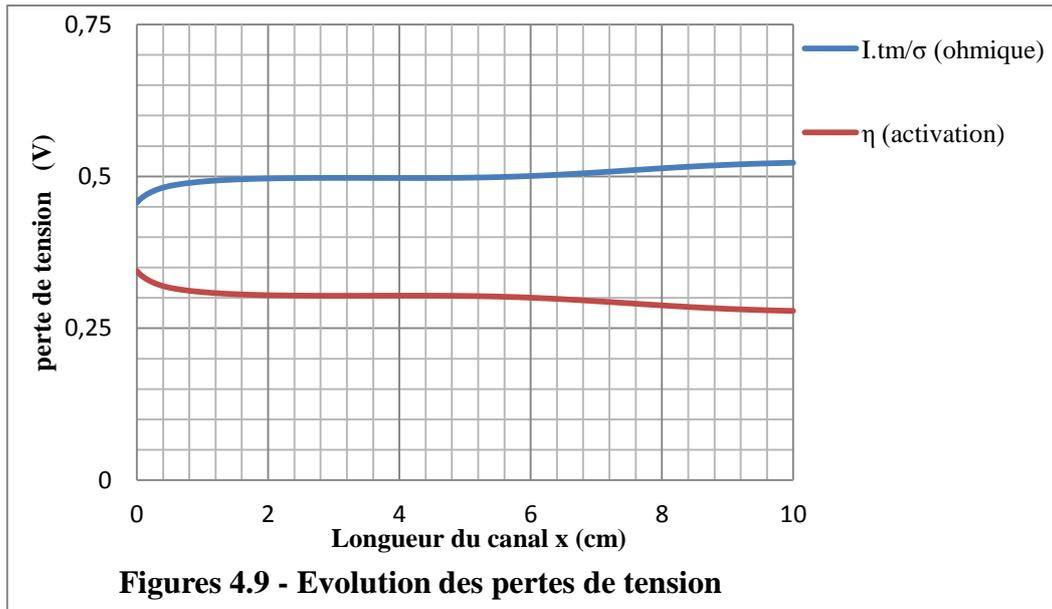
Figure 4.6 -Variation des pressions partielles et de saturation.

Les figures (4.7) et (4.8) montrent respectivement les pertes de tension par activation et les pertes de tension dues à l'effet ohmique. La figure (4.9) montre la comparaison de ces derniers. On constate que les pertes de tension ohmique représentent presque la moitié de la tension de la pile à circuit ouvert (V_{oc}), et les pertes dues à l'activation représente le un quart de V_{oc} et variant d'une façon décroissante contrairement aux pertes dues à la résistance ionique dans la membrane

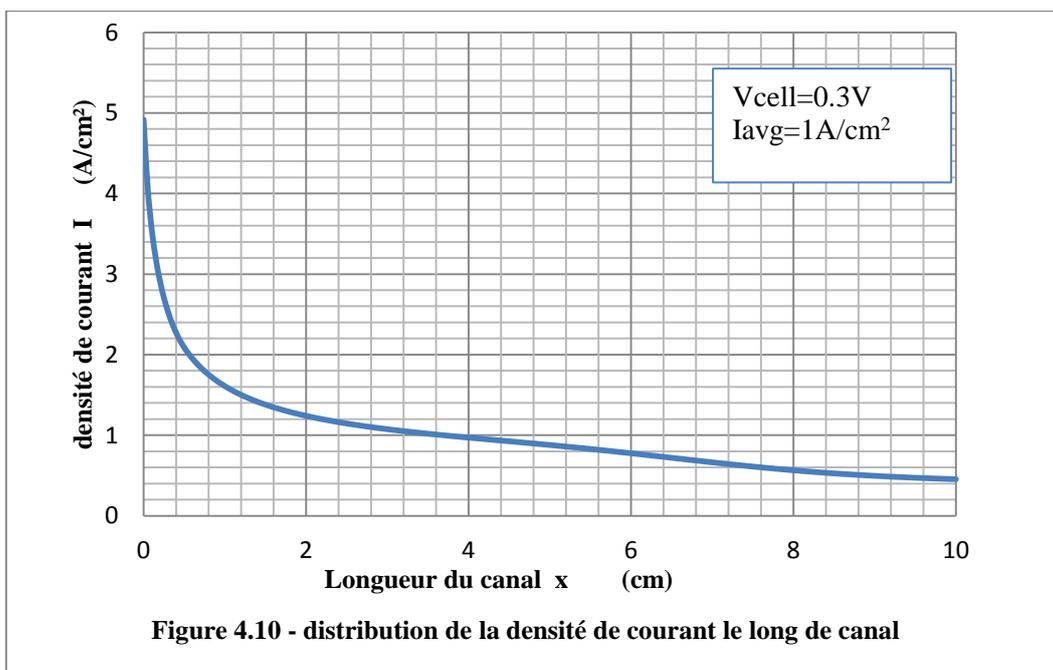
Au départ, la résistance de la membrane au flux protonique augmente très rapidement à cause de l'hydratation partielle de la membrane. Dans le deuxième tiers du canal, la résistance ohmique devient stable à cause de l'hydratation régulière entre les deux interfaces de la membrane. Dans la dernière partie, le côté de l'anode commence à sécher, et par conséquent la résistance recommence à augmenter de nouveau.

Les chutes de tension dues à la polarisation d'activation sont directement liées à la nature et le taux de la réaction électrochimique. A l'entrée du canal le courant électrique est très grand ce qui nécessite plus d'énergie pour activer les réactions chimiques, et dans le bas du canal le courant est faible donc des chute de tension moindre que celle de départ.





La figure (4.10) montre la distribution de densité de courant suivant la longueur de la cellule pour le cas de base. A l'entrée du canal le flux net d'eau transportée à travers la membrane est plus important, ce qui permet de transporter plus de protons de l'anode vers la cathode, ce qui donne des densités de courant très élevées dans les premiers 4cm du canal (1A/cm² est une haute valeur de densité de courant pour les cellules PEM). La diminution du flux net d'eau dans la deuxième moitié du canal entraîne une diminution de densité du courant.



4.3. CAS D'HUMIDIFICATION A HAUTE TEMPERATURE:

L'une des méthodes souvent utilisée par les concepteurs des piles à combustible afin d'éviter l'assèchement de la membrane PEM c'est d'augmenter la température d'humidification. Cela permet d'avoir une quantité plus grande de vapeur d'eau à l'anode. Des problèmes comme l'instabilité thermique dans la membrane ou inondation d'électrode peuvent se présenter. Cela est dû à la condensation de l'eau, et au gradient de température entre les gaz entrants qui sont chaudes et le fluide de refroidissement de la PEMFC. La température d'humidification est généralement limitée de 10 à 15°C au dessus de la température de la pile à combustible. Le modèle mathématique utilisé ici pour évaluer les effets de l'utilisation d'une température d'humidification de 105°C à l'anode. Les autres conditions d'entrée sont similaires au cas de base.

La figure (4.11) montre la distribution des températures et les débits molaires de liquide dans les canaux de même façon que le cas de base. Les pressions de vapeur sont tracées aussi à la même figure. La figure (4.12) montre la distribution des débits molaires pour chaque constituant suivant la direction de longueur des canaux, alors que la figure (4.13) montre les variations des pressions.

On remarque dans la figure (4.12) qu'il y a une quantité d'eau liquide produite au début du canal de l'anode, cette quantité est due à la condensation de la vapeur d'eau, car la pression de saturation diminue par rapport à la pression de vapeur au départ (figure 4.13), à cause du transfert thermique entre les gaz de l'anode qui sont plus chauds que la paroi solide de la cellule. Quand la température des gaz diminue, la capacité de saturation avec une grande quantité de vapeur sera perdue. La production de l'eau liquide à l'anode s'arrête après 2,2cm et commence à disparaître à cause de l'évaporation et la pression de la vapeur devient faible par rapport à la pression de saturation.

A l'entrée de la cathode, la quantité de l'eau liquide reste nulle ensuite elle commence à augmenter jusqu'à la sortie du canal, cela est dû à la condensation lorsque la pression de la vapeur d'eau dépasse la pression de saturation

La distribution de la vapeur d'eau dans l'anode est constituée en deux zones, la première commence de l'entrée jusqu'à 2,2cm est variée d'une façon décroissante rapide, dans la deuxième partie elle décroît et devient ensuite stable. Dans la première partie la vapeur d'eau se condense, on constate aussi que la courbe est presque linéaire car le flux net d'eau

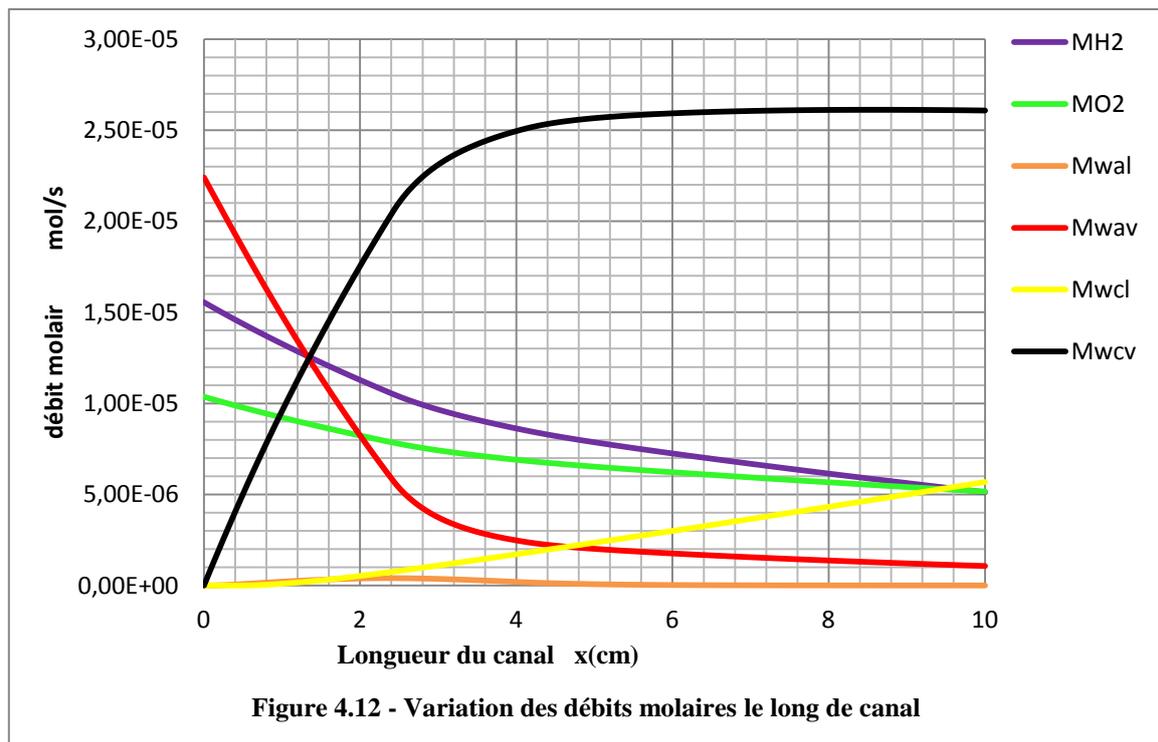
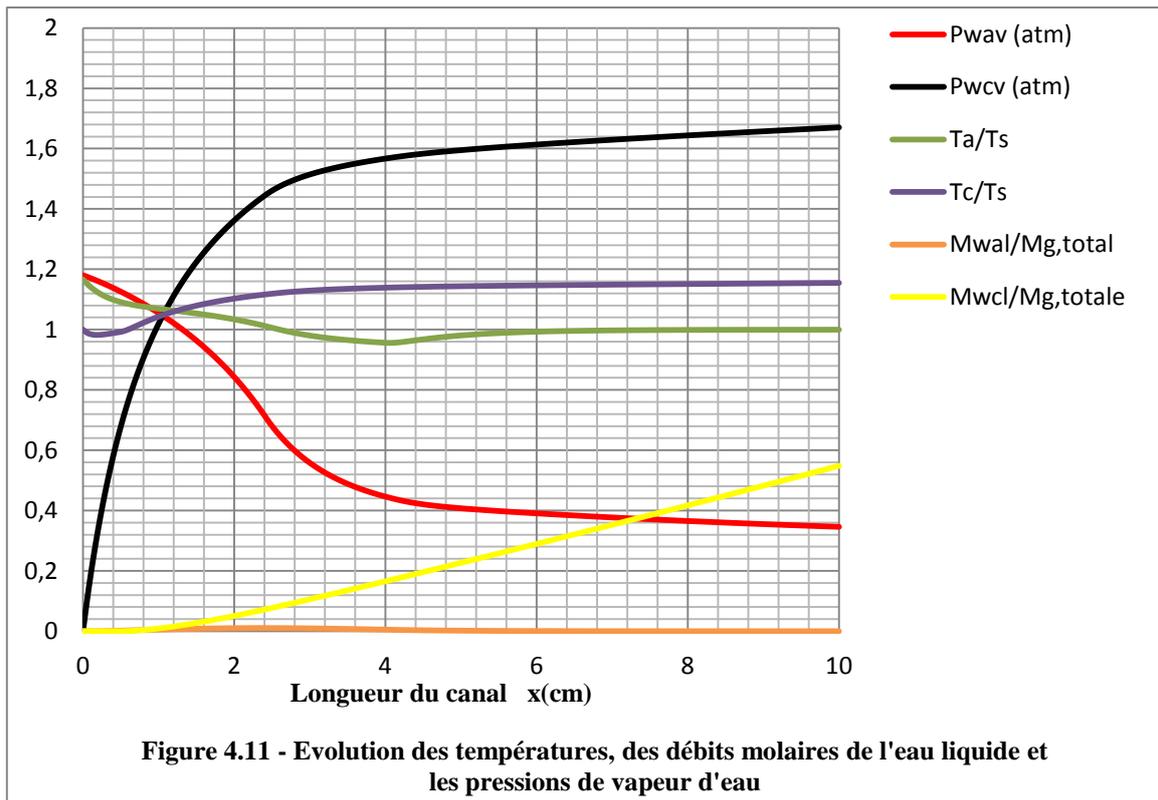
transportée est constant (voire la courbe de α figure (4.14)). Le transport par diffusion ne commence pas à l'entrée du canal à cause de la faible différence de concentration (figure (4.15)), ceci favorise le transport électro-osmotique.

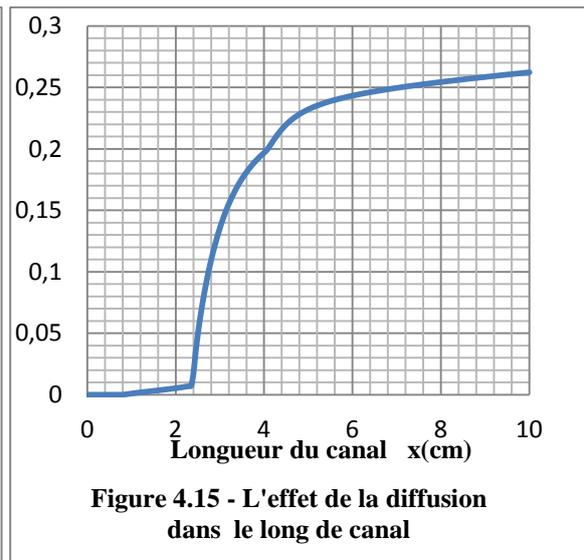
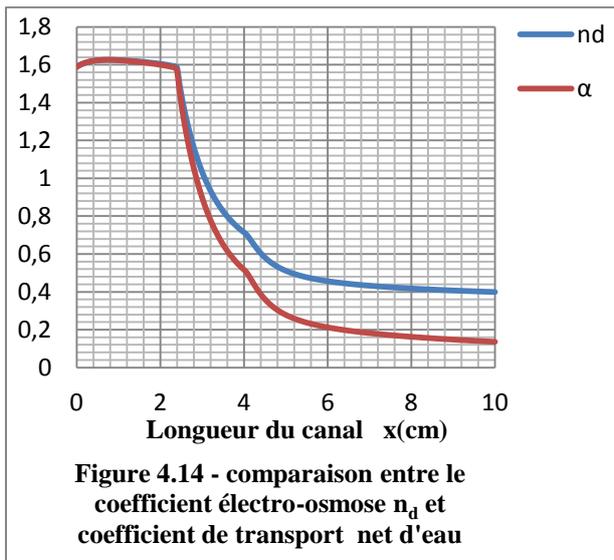
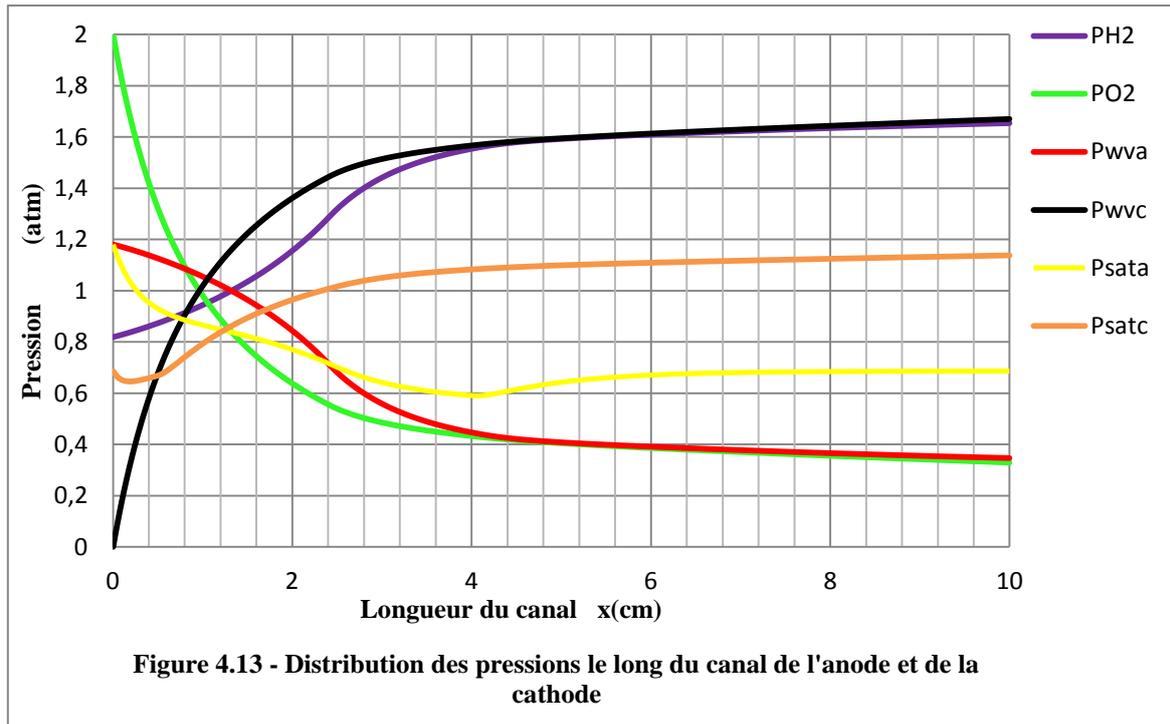
Pour la deuxième partie, la production de l'eau liquide s'arrête et la quantité produite commence à s'évaporer. Le coefficient de transport par diffusion augmente brusquement à cause du gradient de concentration.

La variation de la vapeur dans la cathode est l'inverse que celle de l'anode, car il ya un transport de l'anode vers la cathode. La condensation n'a pas une grande influence sur la quantité de vapeur d'eau dans la cathode, ceci est dû à la quantité de vapeur produite à partir de la réaction électrochimique à la cathode.

La température des gaz de l'anode dans les premiers 2,2cm diminue à cause du gradient de température entre les parois et les gaz. Cela entraîne une perte de chaleurs des gaz. Un apport de chaleur due à la condensation se produit, mais il est plus faible par rapport aux pertes. L'équilibre thermique entre les gaz de l'anode et les parois est atteint après une production maximale d'eau liquide. Après les 2,2cm l'évaporation de l'eau produite commence et consomme une quantité d'énergie (chaleur latente), ce qui accélère la décroissance de la température. Quand la quantité d'eau produite est consommée totalement, la température des gaz de l'anode augmente pour atteindre l'équilibre thermique à cause du gradient des températures entre les gaz de l'anode et les parois chauds.

La température des gaz à la cathode augmente avec le début de condensation de la vapeur d'eau qui cède de la chaleur latente, et atteint ensuite une température stable.

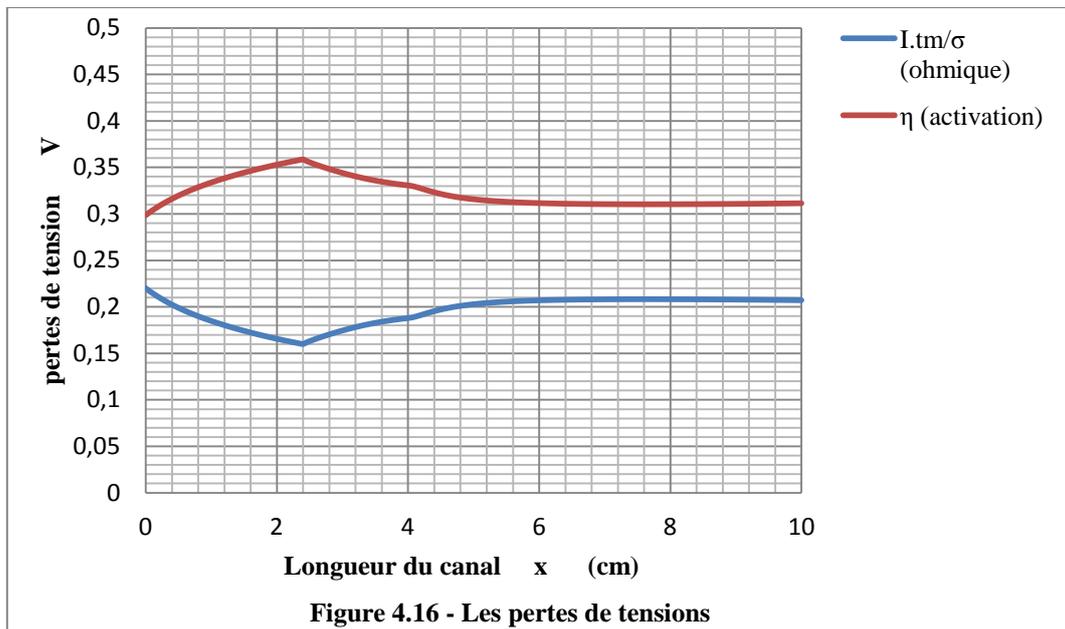




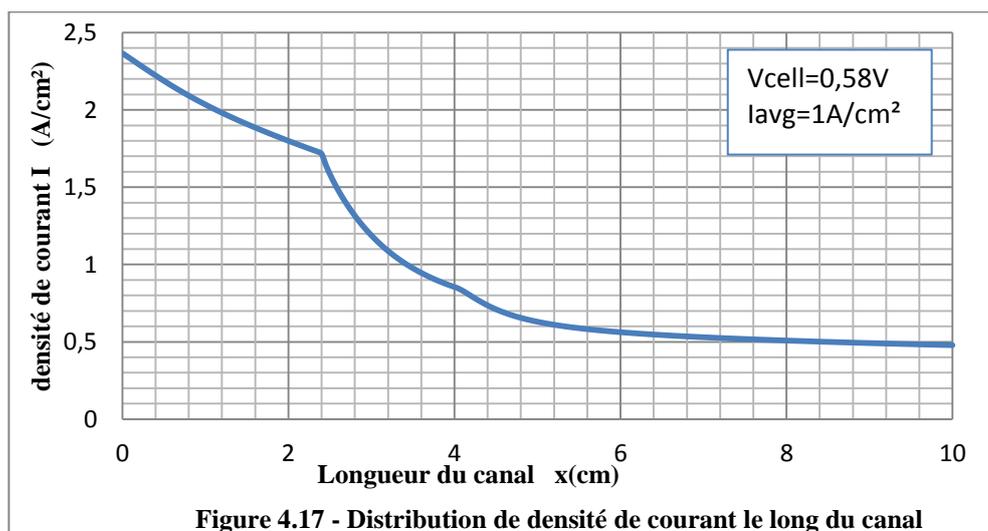
La figure (4.16) montre les pertes de tension dues à l'activation et à l'effet ohmique le long du canal. On constate que les pertes ohmiques sont moins importantes que les pertes d'activation.

Les pertes de tension dues à l'effet ohmique décroît au départ à cause de l'amélioration de l'hydratation de la membrane. Ensuite, les pertes ohmiques augmentent à cause du transport de la vapeur à la surface de l'anode de la membrane. Dans la deuxième moitié du canal les pertes sont constantes cela est dû à une teneur en humidité uniforme dans la membrane.

Les pertes de tension dues à l'activation sont influencées par la pression d'oxygène et la densité de courant.



La figure (4.17) montre la distribution de densité de courant le long du canal. La variation présente trois phases. Dans la première phase, la densité de courant subit une variation linéaire avec une diminution importante due principalement à l'effet du transport net d'eau. Dans la deuxième phase le coté cathode est plus hydraté que le coté anode, la décroissance est plus importante. Alors que dans la troisième phase la distribution du courant est plus uniforme.

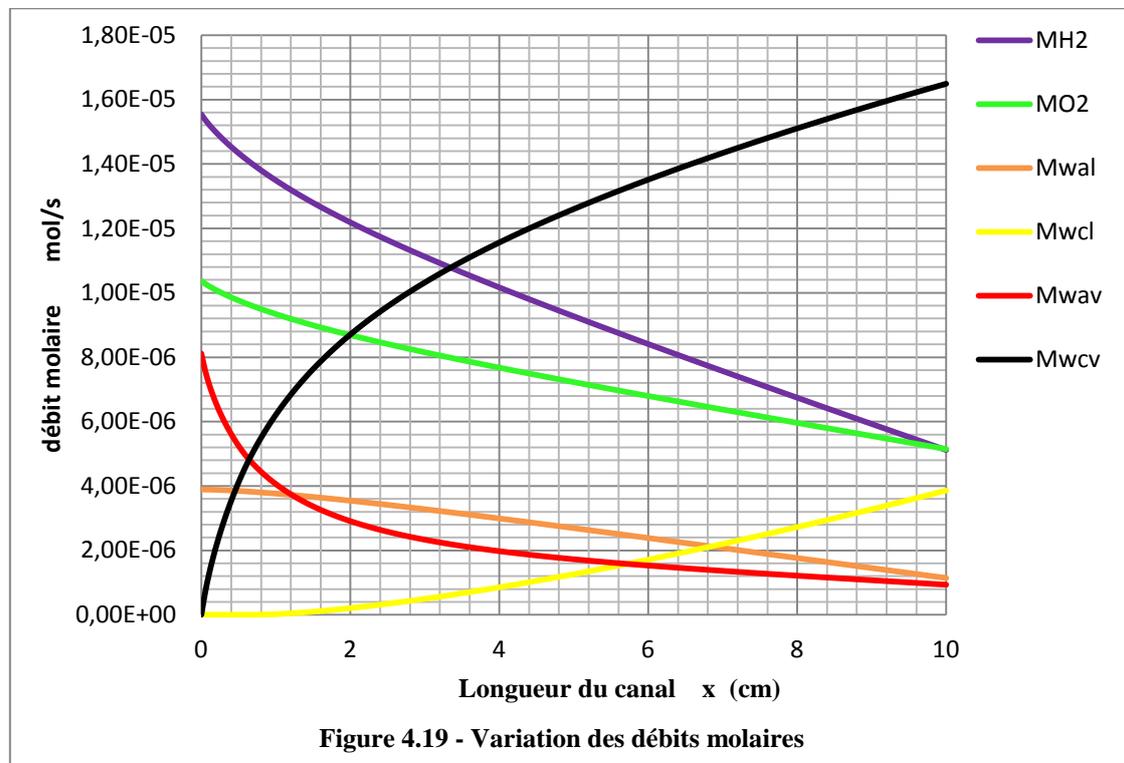
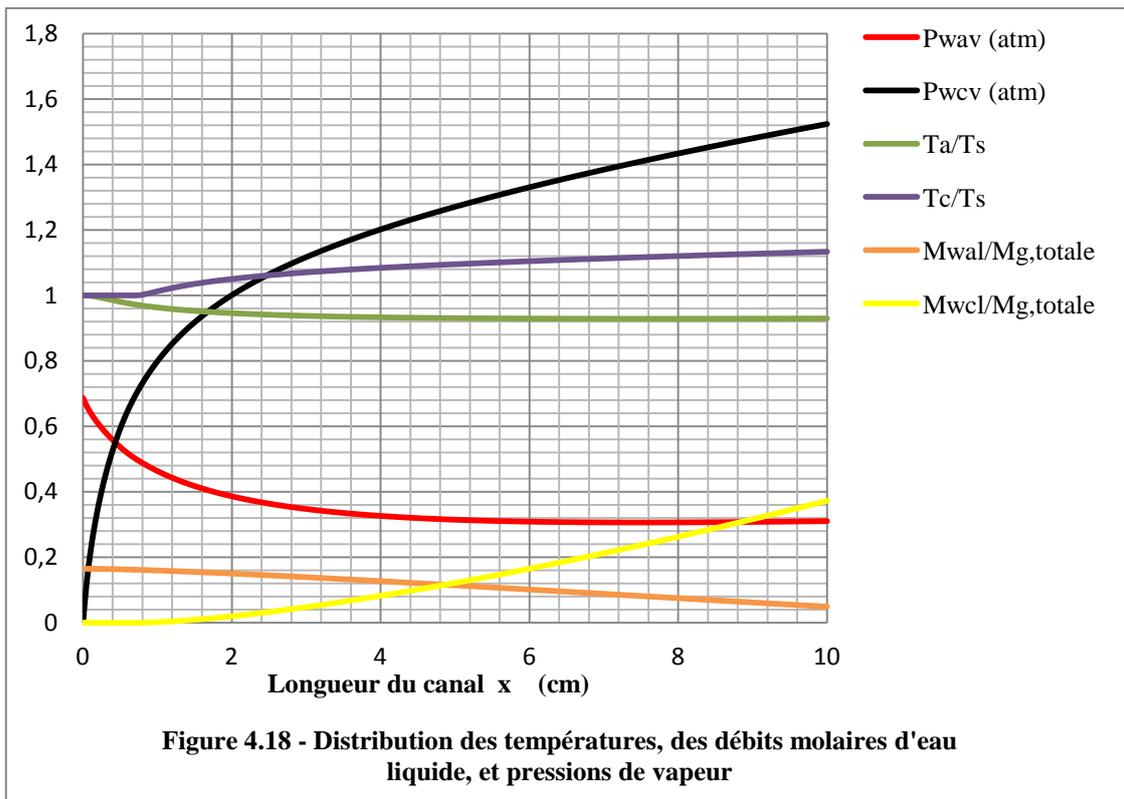


4.4. CAS D'HUMIDIFICATION AVEC INJECTION DE LIQUIDE :

Ensuite, le modèle est utilisé pour évaluer l'efficacité d'humidification par injection du liquide. Dans ce cas, le mélange gazeux est saturé par la vapeur d'eau et entre dans l'anode à la température de la cellule (90°C), une quantité additionnelle d'eau liquide à (90°C) équivalent à 25% de la quantité d'hydrogène dans le mélange gazeux à l'entrée est injectée dans la cellule PEM. Dans la pratique l'eau liquide est injectée sous forme de gouttelettes pulvérisées

Les résultats des pressions de vapeur, les températures et les quantités de l'eau liquide sont montrés dans la figure (4.18). La figure (4.19) montre les variations des débits. Alors que la figure (4.20) montre la variation du coefficient électro-osmotique et le coefficient de transport net d'eau. On constate dans les figures (4.18) et (4.19) des tendances semblables par rapport au cas de base, en exception avec cette conception, la pression partielle de la vapeur d'eau dans l'anode reste constante sur la plus grande partie le long du canal. Ceci est dû, au fait qu'il ya suffisamment d'eau liquide dans le système et qui s'évapore pour compenser les pertes de vapeur d'eau dues au transport net à travers la membrane (figure 4.20). la pression partielle de la vapeur d'eau n'est pas élevée par rapport au cas d'humidification par injection de vapeur. Car la température du mélange à l'anode est plus basse en raison de l'évaporation de l'eau liquide, d'autre part le flux de transfert thermique entre les parois solides et le mélange gazeux n'est pas important pour maintenir la température plus élevée.

La figure (4.21) montre les variations des pressions pour chaque espèce le long des canaux d'écoulement. Au départ, le transport de l'eau par électro-osmose est très rapide, ce qui provoque une chute de pression de vapeur par rapport à la pression de saturation, donc on a production de vapeur à partir de l'eau liquide qui a été injecté initialement pour compenser les pertes. Cela permet de maintenir la membrane bien hydratée dans le coté anode. L'évaporation de l'eau liquide va absorber une quantité de chaleur latente, ces pertes thermiques dans le flux des gaz de l'anode sont plus grandes que la quantité de chaleur apportée par transfert de chaleur entre la surface solide plus chaude et le mélange gazeux moins chaud, ce qui explique la décroissance de température de l'anode



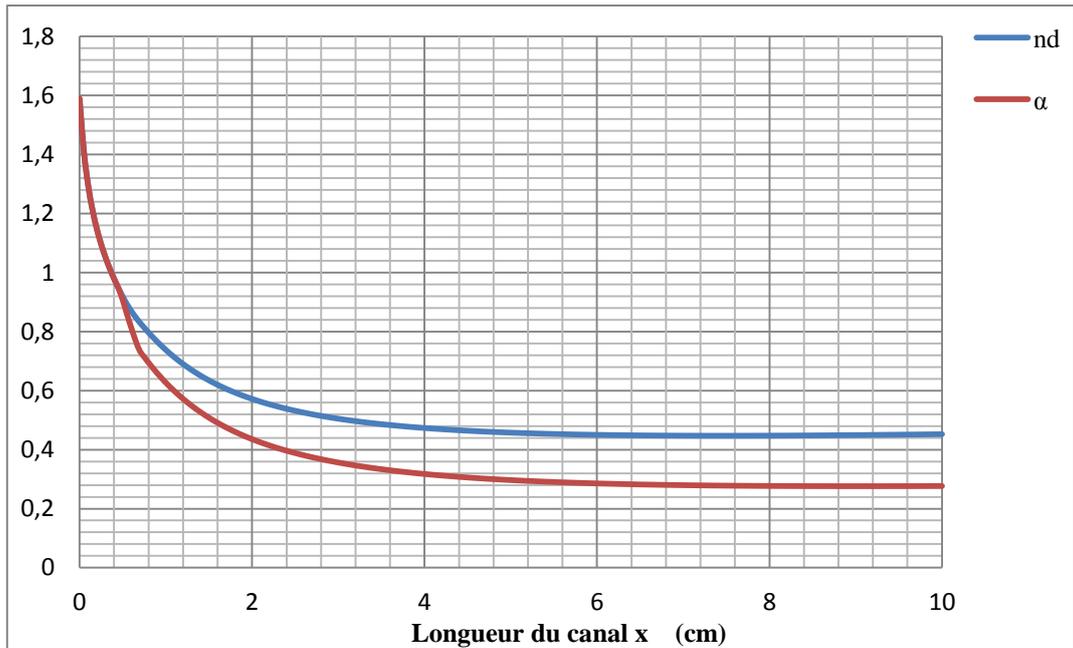


Figure 4.20 - Comparaison entre le coefficient électro-osmose n_d et coefficient de transport net d'eau

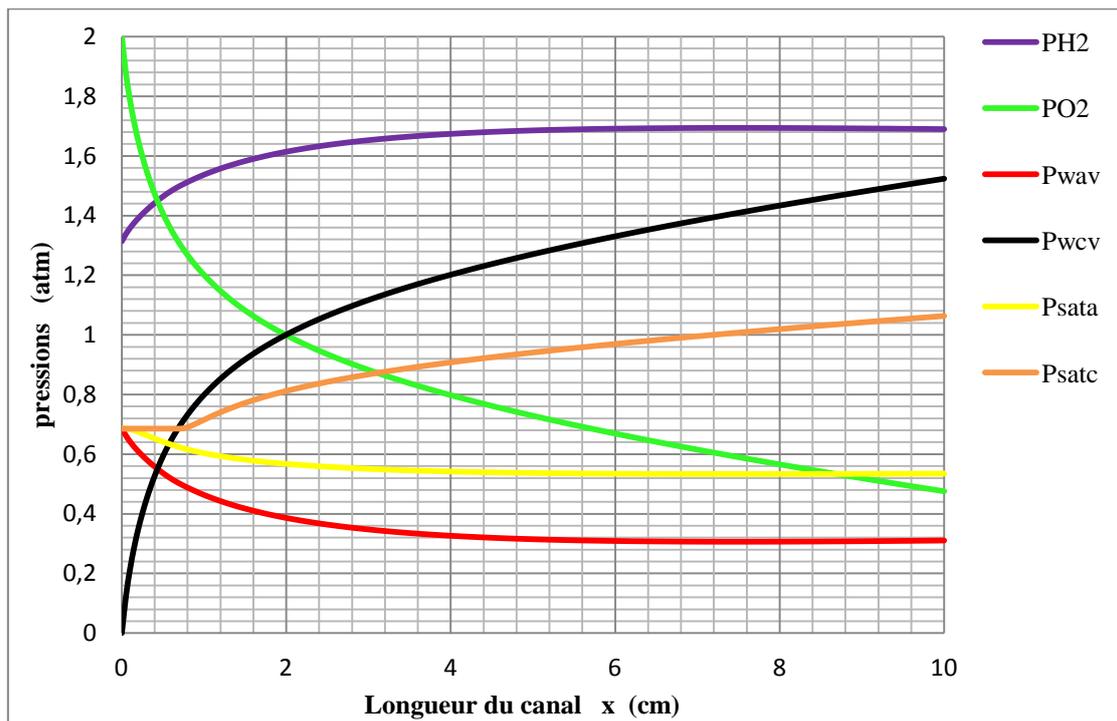
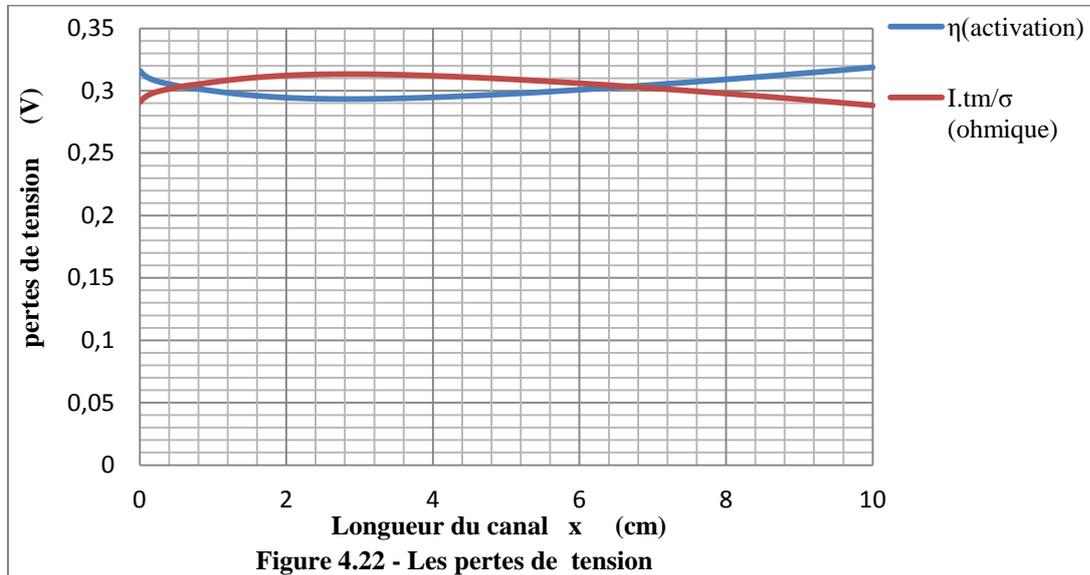
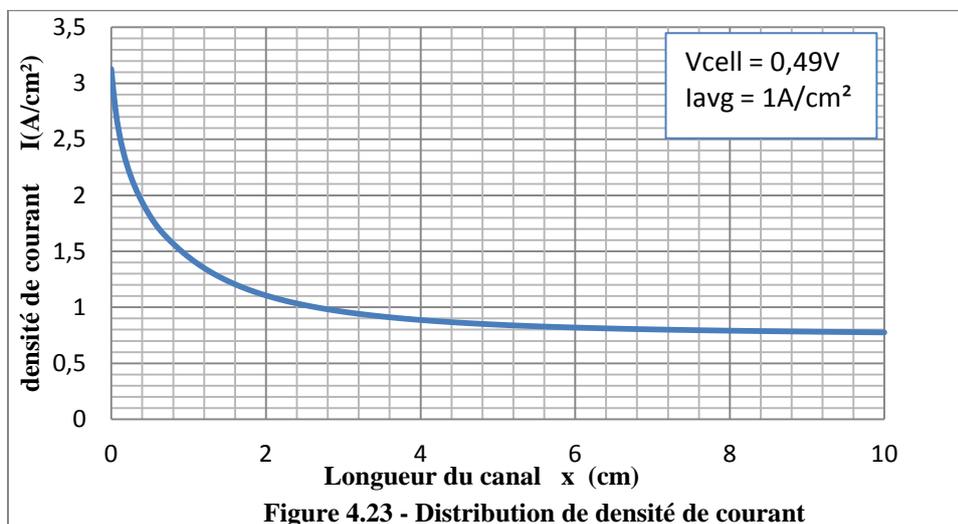


Figure 4.21 - Les variations des pressions

La figure 4.22 montre les pertes de tension dues à l'effet ohmique et les pertes dues à l'activation. Les chutes de tension sont presque égales sur toute la longueur. Les pertes de tension dues à la résistance de la membrane augmentent au départ à cause de la faible teneur en eau du coté cathode, mais elles diminuent quand les deux cotés sont bien hydratés.



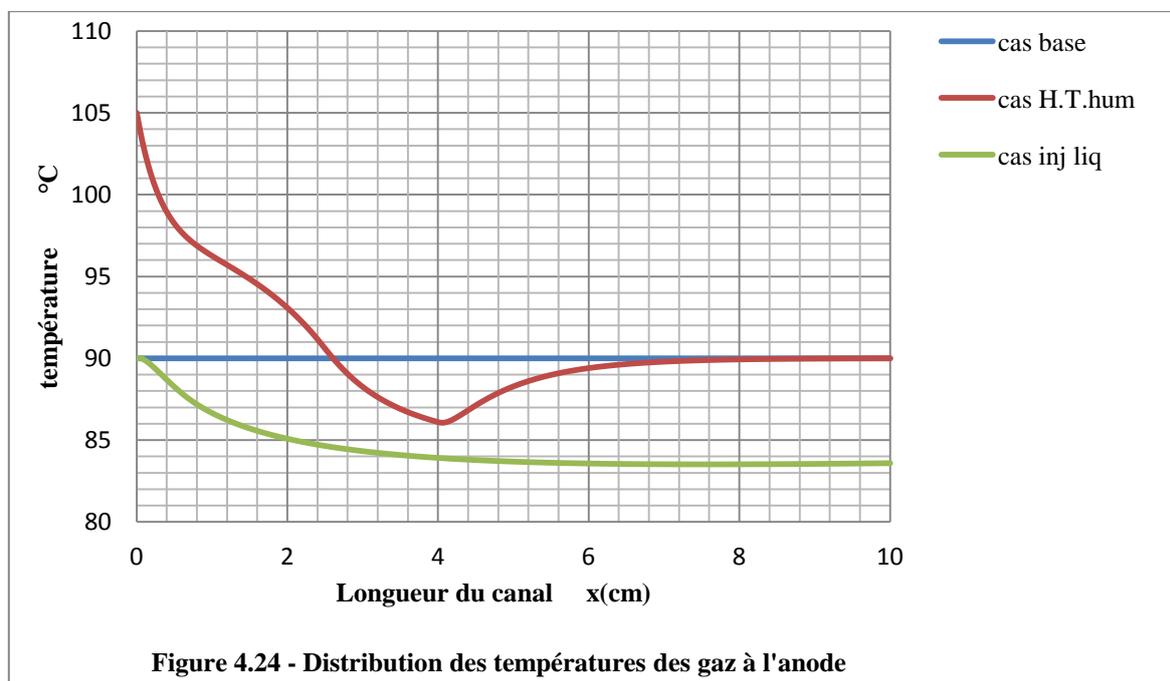
La figure (4.23) montre la distribution de densité de courant le long du canal. On remarque que la densité de courant décroît rapidement dans la première moitié du canal, et devient stable dans la deuxième moitié. Dans la première moitié du canal, le transport net d'eau est plus important que dans la deuxième moitié (figure 4.20), ce qui permet de transporter plus de protons. Dans la deuxième moitié on obtient distribution de densité de courant stable, avec des valeurs élevées proche de 0,8A/cm², cette valeur de densité de courant est due à l'état d'hydratation de la membrane qui a été amélioré avec la compensation de la vapeur d'eau à l'anode par l'évaporation du liquide.



4.5. COMPARAISON :

D'après les figures (4.2), (4.11) et (4.18), on remarque que l'amélioration d'humidification dans les deux derniers cas a une influence sur la température du flux des gaz de l'anode. Pour le cas d'humidification à haute température, la température de l'anode ne s'équilibre pas avec la température de la pile qu'après 6 cm de longueur, et pour le cas d'injection de liquide la température de l'anode se stabilise au bas du canal avec une valeur moins de 7°C par rapport à celle de la cellule, mais les variations sont plus stable que celle du deuxième cas.

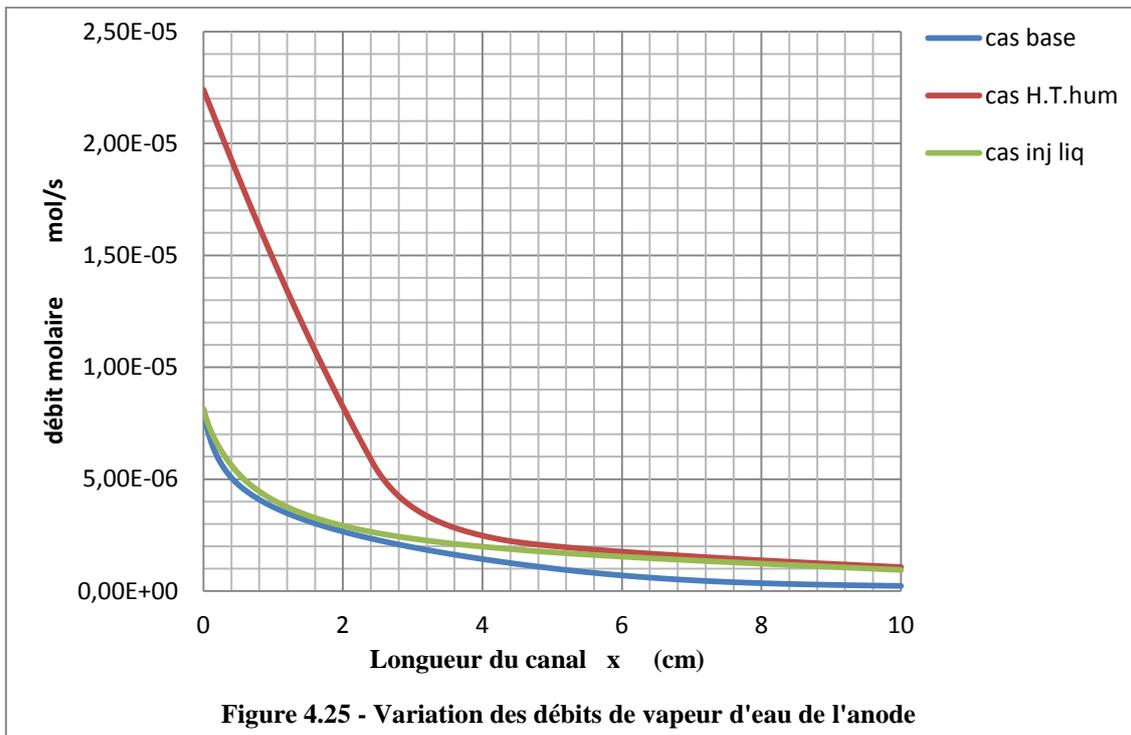
Le comportement thermique dans le flux des gaz de la cathode est le même pour les trois cas



Le débit molaire de l'eau liquide dans l'anode est nul dans la première conception d'humidification, et il est faible pour la deuxième conception dans les premiers 4cm. Dans le troisième cas il est maximum au départ, s'affaiblit peu à peu et il est présent tout le long du canal. Pour le canal de la cathode, le débit molaire d'eau liquide a le même comportement dans les trois cas. Dans le cas de base et le cas d'injection de l'eau liquide la valeur maximum du débit d'eau liquide à la cathode est inférieure à celle du cas à haute température d'humidification, parce que la quantité de vapeur injectée à l'entrée du deuxième cas est plus grande que celle des deux autres cas.

D'après la figure (4.25), la conception de base a une bonne distribution de vapeur d'eau à l'anode au départ mais elle est très faible dans la deuxième moitié du canal. Dans la deuxième

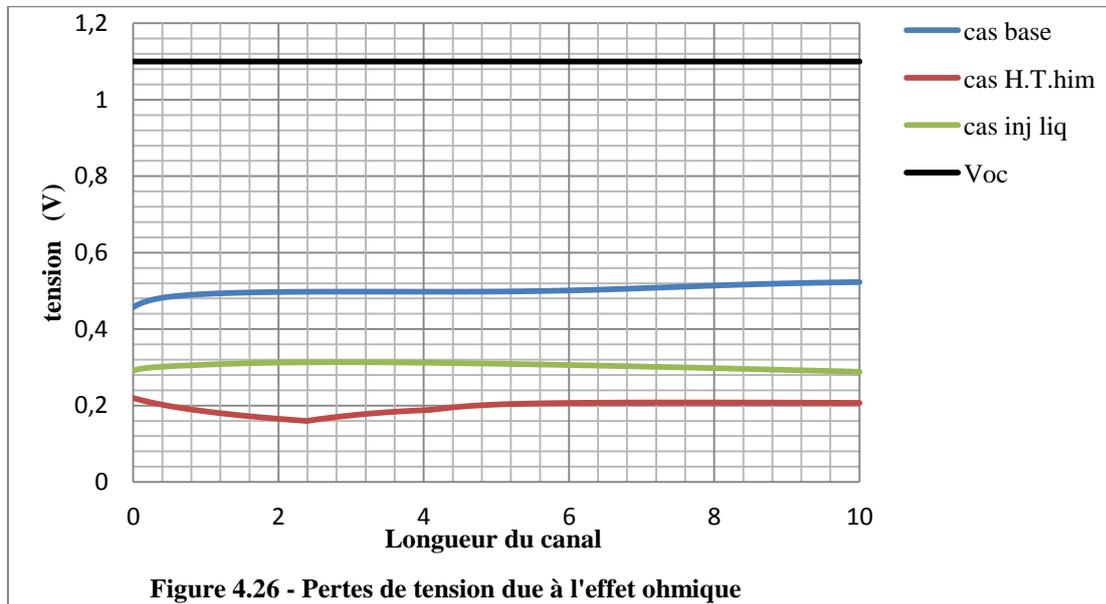
conception d'humidification, la variation est très rapide au départ ce qui provoque des problèmes de température et autre paramètres mais elle s'améliore dans la deuxième moitié du canal, le débit est plus stable avec une valeur meilleur que le premier cas. La troisième conception d'humidification donne des résultats meilleurs que les deux premier cas, parce que elle assure une humidification plus régulière sur toute la longueur.



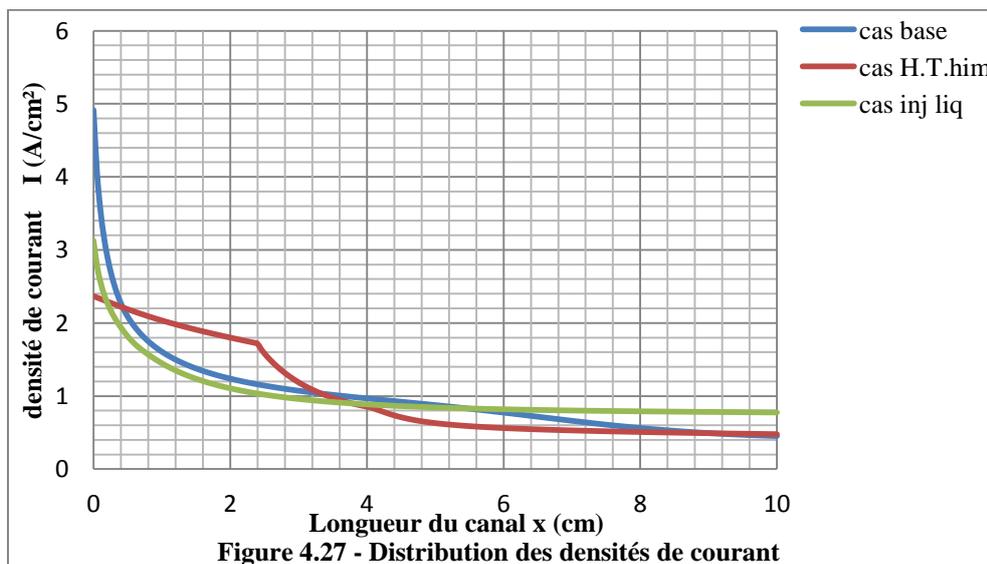
Pour les pressions, le cas d'humidification à haute température a une distribution plus stable dans les derniers 6cm que les deux autres cas, et la pression de saturation à l'entrée de l'anode est plus élevée que dans les autres cas (1,2 et 0,7 atm), mais elle est perturbée dans la première moitié du canal, voir les figures (4.7), (4.13), (4.23).

La figure (4.26) montre les pertes de tension dues à la résistance de la membrane au courant protonique pour les trois conceptions d'humidification. Car les pertes de tension dues à la résistance de la membrane sont très grandes dans le cas de base elle représente la moitié de la tension de la pile à circuit ouvert. La conception d'humidification à haute température a la plus faible chute de tension due à l'effet ohmique par rapport aux deux autres cas (1/4 de V_{oc}), mais elle est perturbée dans la première partie du canal. Dans la conception d'injection de l'eau liquide, les chutes ohmiques sont 1/3 de la tension de la pile à circuit ouvert.

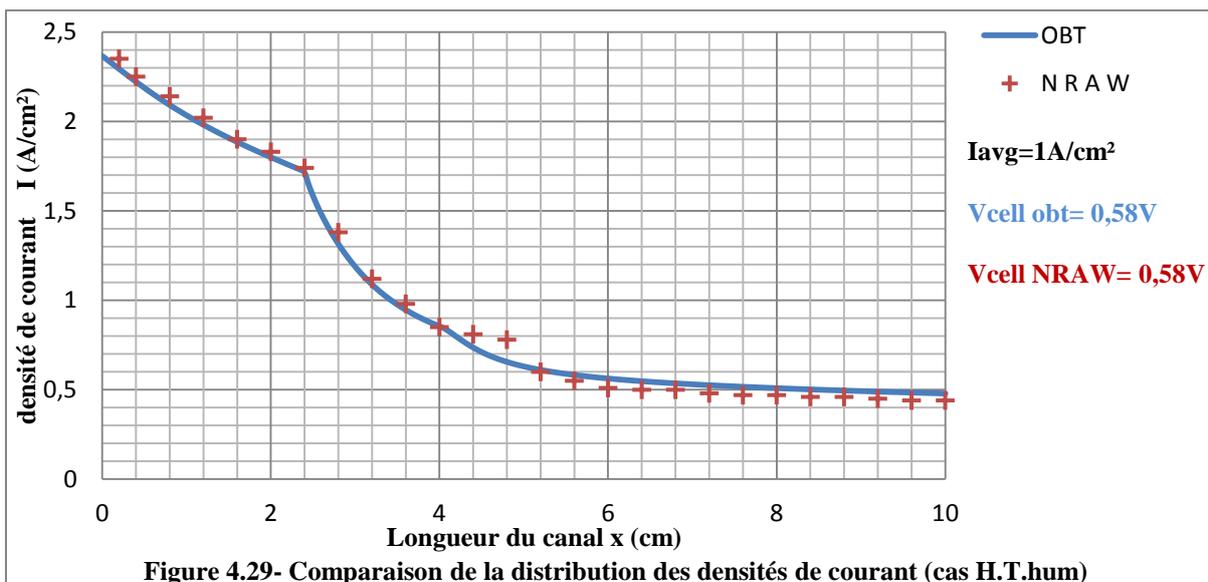
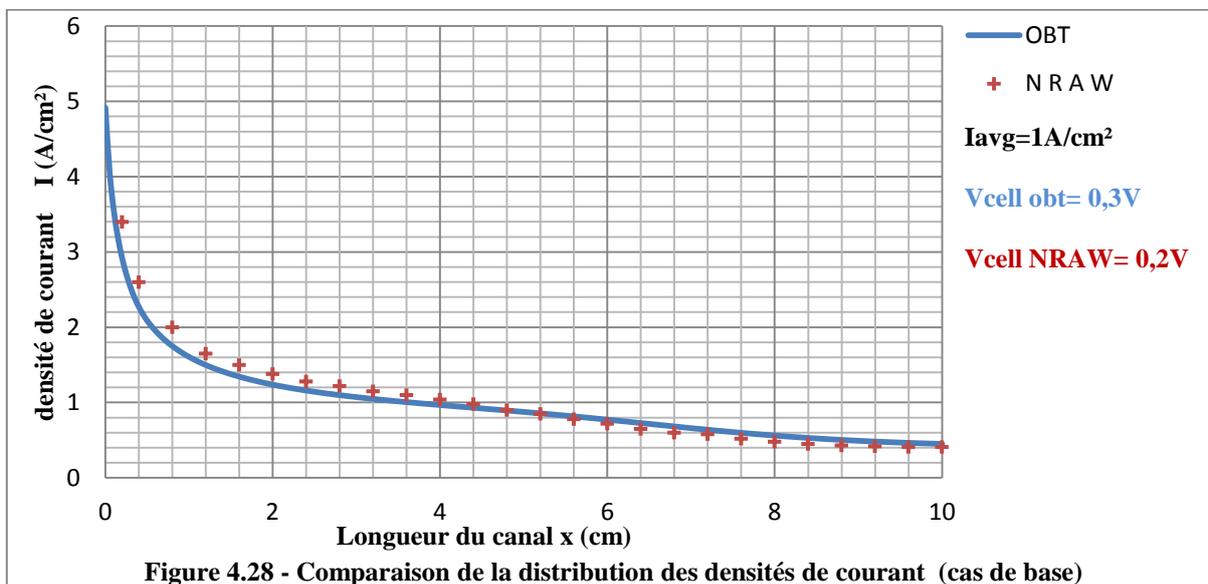
Donc l'amélioration de l'hydratation de la membrane à la surface de l'anode à une grande influence sur les pertes de tension dues à l'effet ohmique pour des cellules PEM fonctionnant à haute densité de courant (1 A/cm²).

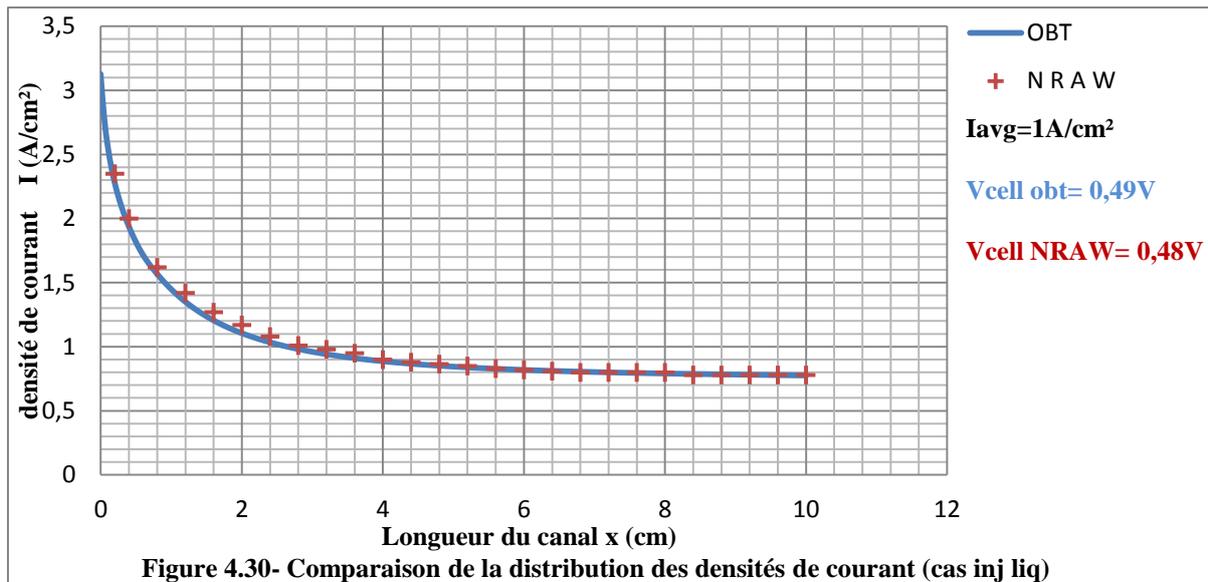


La figure (4.27) montre la distribution de densité de courant le long du canal pour les trois conceptions d'humidification. Le cas d'injection du liquide a une distribution de densité de courant la plus stable et uniforme par rapport aux deux autres cas, avec une valeur de 0,8 A/cm² dans les 60% derniers de la longueur du canal. Dans le cas d'humidification à haute température, la distribution de courant se stabilise dans la deuxième moitié du canal avec une valeur inférieure à celle du cas injection de liquide. Le cas de base n'a aucune stabilisation de distribution de courant.



Les figures (4.28), (4.29) et (4.30) montrent des comparaisons de la distribution de densité de courant entre les résultats obtenus dans notre travail et les résultats de Trung Nguyen et Ralph E.White [1]. On constate que pour les trois conceptions d'humidifications une approche favorable entre nos résultats et ceux de Trung Nguyen et Ralph E.White [1]. Pour le cas de base, la tension de la cellule obtenue dans la référence [1] est de 0,2V et on a obtenu une tension de 0,3V. Dans le cas d'humidification à haute température la tension de la cellule obtenue dans nos résultats est égale à la valeur de la référence [1] 0,58V. Pour le cas d'injection de liquide la tension de la tension trouvée est proche de celle de référence [1] 0,49 et 0,48V.





4.6. CONCLUSION :

Si l'instabilité thermique et l'instabilité due à la distribution non uniforme de densité de courant dans la membrane sont des contraintes importantes. Ces aspects doivent être prises en considération dans la conception des piles à combustible PEMFC. Le modèle à injection de l'eau liquide donne de meilleurs résultats pour la distribution de densité de courant avec une tension moyenne, et la distribution de température moins perturbée que le cas d'humidification à haute température. Des performances meilleures (une tension plus élevée) pourraient être possibles avec un flux de chaleur important entre les parois de la pile et le mélange gazeux. Ceci peut être réalisé en augmentant la surface d'échange et en utilisant des matériaux avec des conductivités thermiques plus élevées.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale :

Le travail présenté dans ce mémoire de fin d'étude est une modélisation et simulation d'une cellule de pile à combustible de type PEMFC. Nous avons subdivisé notre travail en trois parties. Une première partie, qui concerne la recherche bibliographique sur les piles à combustibles afin de donner leurs développements dans le temps, leurs principes de fonctionnement ainsi que leurs applications. La deuxième partie a pour but de modéliser le transfert de chaleur et de masse dans la cellule de pile à combustible PEM. Alors que la troisième partie concerne la simulation et l'étude paramétrique des différents cas.

Le modèle mathématique, ainsi le programme de calcul élaboré, sont utilisés pour l'évaluation de trois cas d'humidification afin de bien comprendre la gestion de l'eau et de la chaleur dans une pile PEM.

Dans le premier cas (cas de base), les gaz entrent dans la cellule à la même température que celle de la cellule, pour le deuxième cas (humidification par injection de vapeur), le mélange gazeux entre dans l'anode avec un écart de température de 15°C par rapport à la température de la cellule. Alors que dans le troisième cas, il s'agit d'une humidification par injection de l'eau liquide.

Les résultats obtenus montrent que, le transport d'eau par diffusion de la cathode vers l'anode est insuffisant pour maintenir la membrane hydratée pour les hautes densités de courant. Par conséquent, les gaz dans le côté anode doivent être humidifiés.

La comparaison des trois conceptions d'humidification montre que pour la conception d'injection de liquide, on obtient une meilleure distribution de courant le long du canal, avec une tension de 0,49V. Cette tension n'est pas élevée par rapport au cas d'humidification par injection de vapeur car la température du mélange gazeux à l'anode est plus basse en raison de l'évaporation de l'eau liquide, d'autre part le flux de transfert de chaleur entre les éléments de la cellule et le mélange gazeux n'est pas important pour maintenir la température plus élevée. Une tension plus élevée pouvait être possible avec un flux de chaleur important. Ceci peut être réalisé en augmentant la surface d'échange et en utilisant des matériaux avec des conductivités thermiques plus élevées.

L'effet thermique ainsi que l'effet d'une distribution non-uniforme du courant, doivent être pris en considération dans la conception des piles à combustible PEM.

Conclusion générale

Le modèle mathématique peut être utilisé pour évaluer autre conceptions d'humidification et l'effet de ces conceptions et les paramètres opératoires sur les performances d'une cellule de pile à combustible PEM. Ce qui permet de déterminer une conception optimale pour la gestion de l'eau et de la chaleur dans les PEMFC pour des applications spécifiques.

Références bibliographiques :

- [1] Trung V. Nguyen, Ralph E. White, «A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells» J. Electrochem. Soc, Vol.No.8, August 1993, 2178-2185
- [2] Wenbo Huang , Biao and Andrezej Sobiesiak «Along-channel mathematical modelling for proton exchange membrane fuel cells» int .J.Energy Res. 2005;29:1051-1071
- [3] P .STEVENS, F.NOVEL-CATTIN, A.HAMMOU, C.LAMY, M .CASSIR , « pile à combustible » Techniques de l'ingénieur , traité génie électrique , D3340 ,**8/2000**
- [4] C. LAMY et J.-M. LEGER, « Les piles à combustible : application au véhicule électrique» Colloque CI, supplément au Journal de Physique III, Volume 4, janvier 1994,**01/1994**,C1 253-C1 281
- [5] L.ANTONI, N.BARDI, O.LEMAIRE, F.LE NAOUR et J.MOUGIN,« Fuel Cells Technology: which may be the winners? »,Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) Grenoble
- [6] S. Thiers, Cours de piles a combustible - EPF - 5eme année, **09/2009** ,
- [7] L.ANTONI, «les piles à combustible », CEA- LITEN Grenoble, **03 /2006**
- [8] Article, bea consulting **01/2006**, «aperçu général sur les technologies de piles à combustible » , www.beaconsulting.com
- [9] Amrouche Fethia, « caractérisation expérimentale d'un assemblage stacks de PEMFC », Mémoire, université USTHB ,**11/2004**,
- [10] Idris Sadli , « Modélisation par impédance d'une pile à combustible PEM pour utilisation en électronique de puissance », Thèse, L'Institut National Polytechnique de Lorraine **12/2006** .
- [11] EG&G Services, Parson, Inc. «Fuel Cell Handbook (Seventh Edition) », **11/2004**

- [12] M. W. Verbrugge and R. F. Hill, in Fuel Cells, R. E. White and A. J. Appleby, Editors, PV 89-14, p. 1, The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series, Pennington, NJ (1989).
- [13] M. W. Verbrugge and R. E Hill, *ibid.*, 137, 1131 (1990).
- [14] J. L. Fales, N. E. Vanderborgh, and R Stroeve, in Diaphragms, Separators, and Ion-Exchange Membranes, _I9. W. Van Zee, R. E. White, and K. Kinoshita, Editors, PV 86-13, p. 179, The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series, Pennington, NJ (1986).
- [15] T. Fuller and J. Newman, in Fuel Cells, R. E. White and A. J. Appleby, Editors, PV 89-14, p. 25, The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series, Pennington, NJ (1989).
- [16] D. M. Bernardi, *ibid.*, p. 510.
- [17] D. M. Bernardi and M. W. Verbrugge, in Modeling of Batteries and Fuel Cells, R. E. White, M. W. Verbrugge, and J. F. Stockel, Editors, PV 91-10, p. 240, The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series, Pennington, NJ (1991).
- [18] T. E. Springer, 17. A. Zawodzinski, Jr., and S. Gottesfeld, in Modeling of Batteries and Fuel Cells, R. E. White, M. W Verbrugge, and J. E Stockel, Editors, PV 91-10, p. 209, The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series, Pennington, NJ (1991).
- [19] T. Nguyen, J. Hedstrom, and N. Vanderborgh, in Fuel Cells, R. E. White and A. J. Appleby, Editors, PV 89- 14, p. 39, The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series, Pennington, NJ (1989).
- [20] R. M. Felder and R. W. Rousseau, *Elementary Principles of Chemical Processes*, John Wiley & Sons, Inc.,New York (1978).