

5/02

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie Mécanique

PROJET DE FIN D'ETUDES

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Mécanique

Thème :



Etude et Simulation Numérique des Piles à Combustible à Membrane Echangeuse de Protons (PEM)

Proposer par:

J. HAMELIN

Présenté par:

Mr. KHAMMAR Merouane

Dirigé par :

H. BENNOUR
J. HAMELIN

PROMOTION: JUIN 2002

الملخص

في هذا العمل , قدّمنا نموذجين لخلاية وقود ذات غشاء مبادل للبروتونات , استخدمنا لذلك طريقتين : نموذج وحيد البعد لخلاية درجة حرارتها ثابتة مبني على قوانين حفظ الكتلة , و نموذج شبيهه ببعدين مبني على قوانين حفظ الكتلة و الطاقة . قمنا بدراسة اثر بعض شروط العمل مثل تصميم المرطب , سمك الغشاء و استعمال الهواء بدلا من الأكسجين النقي , على أداء خلاية الوقود .
تظهر النتائج أن التوازن المناسب للماء و الحرارة أساسي للحصول على مستوى أداء عال لخلاية الوقود .

Résumé

Dans cette étude, nous avons simulé le fonctionnement en régime permanent d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEM), à l'aide de deux modèles : un modèle unidimensionnel isotherme basé sur l'établissement des bilans massiques et un modèle pseudo-bidimensionnel, basé sur l'établissement des bilans massiques et du bilan d'énergie. Nous avons analysé l'influence d'un certain nombre de paramètres tels que la technique d'humidification utilisée, l'épaisseur de la membrane et le remplacement de l'oxygène par l'air, sur les performances de la pile.

Les résultats obtenus révèlent qu'un équilibre entre les différents flux d'eau à travers la pile doit être réalisé pour maintenir un niveau de performance élevé de la pile.

Summary

In this work, we presented a steady-state simulation of proton exchange membrane fuel cell, two models were employed: an isothermal one dimensional model based on mass balances, and pseudo two-dimensional model based on mass and heat balances. We have evaluated the effect of some parameters such as the humidification design, membrane thickness, and the use of air instead of pure oxygen, on the performance of the fuel cell.

The results show that a proper management of water fluxes is essential for obtaining a high level of performance for the fuel cell.

Mots clés : Pile Combustible membrane proton bilan masse énergie

Remerciements :

Je tiens à remercier particulièrement mes promoteurs H.BENNOUR et J.HAMELIN pour leur soutien et leur suivi tout au long du projet.

Je tiens aussi à remercier les membres du jury d'avoir accepté de juger ce modeste travail.

Ma reconnaissance va enfin à tous mes enseignants.

SOMMAIRE:

Sommaire	i
Tables des figures	iii
Tables des tableaux	vii
Nomenclature	viii
Introduction	x
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES PILES A COMBUSTIBLE	
I.1. Principes fondamentaux	1
I.2. Différents types de piles à combustible	2
I.2.1. Les piles SOFC	3
I.2.1.1. Fonctionnement	4
I.2.1.2. Matériaux	5
I.2.1.3. Aspects technologiques et performances	5
I.2.1.3.a) Configuration tubulaire	5
I.2.1.3.b) Configuration plane	7
I.2.1.3.c) Configuration monolithique	7
I.2.1.3.d) Comparaison	8
I.2.2. Piles à combustible à carbonate fondu (MCFC)	8
I.2.2.1. Constitution des piles MCFC	8
I.2.2.2. fonctionnement	9
I.2.3. Les piles à acide phosphorique (PAFC)	11
I.2.4. Piles Alcalines	12
I.2.5. Les piles métal/air	12
I.2.5.a) Piles Aluminium/Air	12
I.2.5.b) La pile Zinc/Air	13
I.2.6. Les piles à méthanol directes	14
I.2.7. Les piles à membrane polymère	14
I.2.7.a. Gestion de l'eau dans la pile PEFC	16
I.2.7.b. Propriétés de transport dans la couche catalytique	17
I.2.7.c. Gestion de la chaleur	17
I.3. APPLICATIONS DES PILES A COMBUSTIBLE DE TYPE PEM	17
I.3.1. Cogénération	17
I.3.2. Application dans le domaine des véhicules automobiles	17
I.3.3. Application dans le domaine du portable	17
I.4. Systèmes générateurs d'électricité utilisant des piles à combustible de type PEM	17
I.4.1. Traitement du combustible	18
I.4.1.a) Désulfuration	18
I.4.1.b) Gazéification	18
I.4.1.c) Reformage	18
I.4.1.d) Oxydation partielle	18
I.4.1.e) Réaction du gaz à l'eau	19
I.4.1.f) Oxydation sélective	19
I.4.1.g) Méthanisation	19
I.4.2. Description d'un système générateur d'électricité utilisant une pile à combustible PEM fonctionnant au gaz naturel	19

CHAPITRE II : ETUDE DES PHENOMENES PHYSIQUES INTERVENANT DANS LE FONCTIONNEMENT D'UNE PILE A COMBUSTIBLE.

II.1. Thermodynamique des piles à combustible	21
II.1.a) Généralités	21
II.1.b) Relations Thermodynamiques	22
II.2. Cinétique Electrochimique	24
II.2.a) Etude de la cinétique électrochimique à l'équilibre	24
II.2.b) Comportement en dehors de l'équilibre	26
II.3. La polarisation	27
II.3.a) La polarisation d'activation	27
II.3.b) La polarisation ohmique	28
II.3.c) La polarisation de concentration	28

CHAPITRE III : MODELISATION DES BILANS MASSIQUES DANS UNE PILE A COMBUSTIBLE A MEMBRANE ECHANGEUSE DE PROTONS (PEMFC)

III.1. Aspects généraux du modèle	30
III.2. Modèle Mathématique	31
III.2.a) Equations de continuité dans les canaux	31
III.2.b) Processus de diffusion des différentes espèces à travers les électrodes	34
III.2.c) Mécanisme de circulation de l'eau à travers la membrane	35
III.2.d) Procédure de résolution utilisant un schéma itératif	38
III.2.e) Résistance de la membrane et perte de potentiel	39
III.2.f) Surtension cathodique	39

CHAPITRE IV : MODELISATION DES BILANS MASSIQUES ET D'ENERGIE DANS UNE PILE A COMBUSTIBLE A MEMBRANE ECHANGEUSE DE PROTONS (PEMFC)

IV.1. Equations de conservation de masse	46
IV.2. Equations de conservation de l'énergie	49
IV.3. Potentiel de la pile	49
IV.4. Procédure de calcul	52

CHAPITRE V : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

V.1. Résultats relatifs à la simulation unidimensionnelle	64
V.2. Résultats relatifs à la simulation pseudo-bidimensionnelle	72

CONCLUSION	82
BIBLIOGRAPHIE	83

Tables des figures

Numéro de la figure	Titre de la figure	Numéro de la page
(0.1)	Stockage de l'énergie électrique en utilisant l'hydrogène	X
(I.1)	Principe général d'une pile à combustible	1
(I.2)	Principe de fonctionnement d'une pile SOFC	4
(I.3)	Cellule élémentaire tubulaire avec tube support	6
(I.4)	Assemblage des cellules élémentaires tubulaires	6
(I.5)	Configuration plane d'une pile SOFC élémentaire	6
(I.6)	Assemblage de cellules dans la configuration plane	7
(I.7)	Assemblage des cellules dans la configuration monolithique	8
(I.8)	Représentation schématique d'une MCFC	9
(I.9)	Principe d'une pile à méthanol directe	14
(I.10)	Principe de fonctionnement d'une pile PEMFC	15
(I.11)	Composition chimique d'une membrane Nafion	15
(I.12)	Mécanisme du transfert de protons dans l'électrolyte	16
(I.13)	Système générateur d'électricité PEMFC fonctionnant au gaz naturel	20
(II.1)	Courbe énergie- distance à l'équilibre	24
(II.2)	Courbe énergie- distance hors d'équilibre	26
(II.3)	Caractéristique densité de courant-potentiel d'une pile à combustible	29
(III.1)	Schéma du modèle d'une pile à combustible de type PEMFC	30
(III.2)	Teneur en eau d'une membrane en Nafion 117 mesurée à 30°C en fonction de l'activité d'eau	36
(III.3)	Variations de λ et de leurs rapport en fonction de la teneur en eau de la membrane.	38
(IV.1)	Figure schématique des régions modélisées	47

(IV.2)	Configurations d'humidification des piles à combustible	51
(V.1)	Profil de la teneur en eau de la membrane en fonction de l'épaisseur relative	65
(V.2.a)	Potentiel de la pile V_{cell} et résistance de la membrane R_m pour différentes valeurs de la stoechiométrie anodique ν_H à $T_{satA}=80^\circ C$	67
(V.2.b)	Flux net d'eau par flux de protons (H_2O/H^+) en fonction de la densité de courant, pour différentes valeurs de la stoechiométrie anodique à $T_{satA}=80^\circ C$	67
(V.3.a)	Potentiel de la pile V_{cell} et résistance de la membrane R_m pour différentes valeurs de la stoechiométrie anodique ν_H à $T_{satA}=105^\circ C$	68
(V.3.b)	Flux net d'eau par flux de protons (H_2O/H^+) en fonction de la densité de courant, pour différentes valeurs de la stoechiométrie anodique à $T_{satA}=105^\circ C$	68
(V.4.a)	Effet de la variation de la température de l'humidificateur sur les performances de la pile	69
(V.4.b)	Effet de la variation de la température de l'humidificateur sur le rapport du flux d'eau net par le flux de protons (H_2O/H^+)	69
(V.5.a)	Effet de la variation de l'épaisseur de la membrane sur les performances de la pile	70
(V.5.b)	Effet de la variation de l'épaisseur de la membrane sur le rapport du flux net d'eau par le flux de protons (H_2O/H^+)	70
(V.6.a)	Effet de la variation de l'épaisseur de la membrane sur les performances de la pile à $T_{satA}=105^\circ C$	71
(V.6.b)	Effet de la variation de l'épaisseur de la membrane sur le rapport du flux net d'eau par le flux de protons (H_2O/H^+) à $T_{satA}=105^\circ C$	71

(V.7)	Profils d'eau et des températures le long du canal d'écoulement pour le calcul de base	73
(V.8)	Comparaison entre le transport net d'eau par proton et le coefficient electro-osmotique le long des canaux d'écoulement	73
(V.9)	Distribution de la densité locale de courant le long des canaux pour le calcul de base	74
(V.10)	Pressions partielles d'oxygène et d'hydrogène le long des canaux d'écoulement pour le calcul de base	74
(V.11)	Perte de potentiel due à la réaction de l'oxygène et à la résistance ohmique de la membrane pour le calcul de base	75
(V.12)	Profils d'eau et des températures le long du canal d'écoulement pour le cas $T_{satA}=105^{\circ}\text{C}$	76
(V.13)	Profils d'eau et des températures le long du canal d'écoulement dans la configuration injection de liquide et $T_{satA}=90^{\circ}\text{C}$	77
(V.14)	Distribution de la densité de courant le long du canal d'écoulement dans les trois configurations d'humidification.	77
(V.15)	Effet des configurations d'humidification sur les performances de la pile	78
(V.16.a)	Valeurs moyennes des coefficients α et n_d pour une humidification conventionnelle à $T_{satA}=90^{\circ}\text{C}$	79
(V.16.b)	Valeurs moyennes des coefficients α et n_d pour une humidification conventionnelle à $T_{satA}=105^{\circ}\text{C}$	79

(V.16.c)	Valeurs moyennes des coefficients α et n_d pour une humidification à injection de liquide et $T_{satA}=90^{\circ}\text{C}$	80
(V.17)	Effet de l'utilisation de l'air sec et de l'air saturé sur la performance de la pile PEM	81

Table des tableaux

Numéro du Tableau	Titre du tableau	Numéro de la page
(I.1)	Différentes filières des piles à combustible	3
(I.2)	Performances Potentielles de cellules fonctionnant à 1000°C avec 400 mA/cm ²	8
(I.3)	Composant des piles à combustible à carbonates fondus	10
(I.4)	Evolution des composants de la pile PAFC	11
(V.1)	Paramètres et résultats du calcul de base	64
(V.2)	Valeurs des paramètres utilisés dans le calcul de base	72

Nomenclature :

a	(cm)	: surface de transfert de chaleur par unité de longueur.
a_k		: activité de l'eau dans le flux k .
d	(cm)	: hauteur du canal .
D^0	(cm^2/s)	: paramètre utilisé dans l'expression du coefficient de diffusion de l'eau.
D	(cm^2/s)	: coefficient de diffusion.
$C_{p,i}$	(J/mole $^\circ\text{C}$)	: chaleur spécifique du gaz i .
$C_{p,w}^l$	(J/mole $^\circ\text{C}$)	: chaleur spécifique de l'eau liquide.
$C_{p,w}^v$	(J/mole $^\circ\text{C}$)	: chaleur spécifique de l'eau vapeur.
c_w	(mole/cm 3)	: concentration de l'eau dans la membrane.
$c_{w,k}$	(mole/cm 3)	: concentration de l'eau à l'interface k de la membrane.
F	(C/mole)	: constante de Faraday, 96487 C/mole.
h	(cm)	: largeur du canal.
$H_{w,k}^v$	(J/mole)	: enthalpie de la vapeur d'eau dans l'écoulement k .
$H_{w,k}^l$	(J/mole)	: enthalpie de l'eau liquide dans l'écoulement k .
J	(A/cm 2)	: densité de courant.
$J(x)$	(A/cm 2)	: densité locale de courant.
I	(mole/cm ^2s)	: flux molaire d'eau produite à la cathode (J/2F).
J_{avg}	(A/cm 2)	: densité moyenne de courant.
J^0	(A/cm 2)	: densité de courant d'échange pour la réaction de l'oxygène.
k_c	(s^{-1})	: constante du taux de condensation et d'évaporation.
L	(cm)	: longueur du canal.
M_i	(mole/s)	: flux molaire de l'espèce i .
$M_{m,\text{dry}}$	(g/mole)	: masse équivalente de la membrane sèche.
$M_{w,k}^l$	(mole/s)	: flux molaire de l'eau liquide dans le canal k .
$M_{w,k}^v$	(mole/s)	: flux molaire de la vapeur d'eau dans le canal k .
n_d		: coefficient électro-osmotique de drainage (nombre de molécules d'eau transportées par proton).
N	(mole/cm ^2s)	: flux molaire.
$N_{i,y,k}$	(mole/cm ^2s)	: flux molaire de l'espèce « i », issu du canal « k » dans la direction y .
$N_{i,y,k}^v$	(mole/cm ^2s)	: flux molaire de la vapeur d'eau, issu du canal « k » dans la direction y .
P	(atm)	: pression totale de la pile.
P_i	(atm)	: pression partielle de l'espèce i .
$P_{w,k}^{\text{sat}}$	(atm)	: pression partielle de la vapeur d'eau dans le canal « k ».
p_c	(atm)	: pression critique.
R	(atm.cm 3 /mole.K)	: constante des gaz parfaits, 82.06 atm . cm 3 / mole . K .
R_m	($\Omega\text{.cm}^2$)	: résistance de la membrane.
t	(cm)	: épaisseur.
T_a	($^\circ\text{C}$)	: température de l'écoulement anodique.
T_c	($^\circ\text{C}$)	: température de l'écoulement cathodique.
T_{ci}	(K)	: température critique de l'espèce i .
T_s	($^\circ\text{C}$)	: température de la phase solide.
U	(J/s.cm 2 . $^\circ\text{C}$)	: coefficient de transfert global .

V_{oc}	(V)	: potentiel d'équilibre de la pile.
V_{cell}	(V)	: potentiel de la pile.
X	(cm)	: direction le long de la longueur du canal.
x_i		: fraction molaire de l'espèce i .
$x_{w,k}$: fraction molaire de l'eau dans le canal « k ».
y	(cm)	: direction normale à la longueur du canal.



Lettres grecs :

α		: flux d'eau net par flux d'eau produit à la cathode.
β		: flux d'eau net par flux de protons.
ε		: rendement de la pile.
λ		: teneur en eau de la membrane (rapport H_2O / SO_3^-).
ν		: coefficient stoechiométrique.
η		: surtension due à la réaction de l'oxygène.
$\rho_{m,dry}$	(g/cm ³)	: masse volumique de la membrane sèche.
$\sigma_{m,dry}$	(1/Ω.cm)	: conductivité de la membrane.

Indices et surindices:

1		: interface anode/canal anodique.
2		: interface anode/membrane.
3		: interface membrane/cathode.
4		: interface cathode/canal cathodique.
a		: anode.
c		: cathode.
H_2, H		: hydrogène.
k		: anode ou cathode.
m		: membrane.
N_2, N		: azote.
O_2, O		: oxygène.
W		: l'eau.
Y		: direction y .
v		: vapeur.
l		: liquide.
sat		: saturé.
o		: condition à l'entrée.
i		: espèce i .
j		: espèce j .
I		: valeur à l'entrée du canal.
L		: valeur à la sortie du canal.
$drag$: drainage.
dif		: diffusion.

INTRODUCTION



Au cours de ces dernières années, un intérêt particulier a été accordé au développement des énergies renouvelables, notamment l'énergie solaire et l'énergie éolienne. En dépit du fait que les systèmes énergétiques associés à ces sources sont encore aujourd'hui loin d'être compétitifs avec les systèmes classiques, il existe un certain nombre de situations où ils sont quasiment entraînés de s'imposer. C'est, par exemple, le cas de petites communautés vivant très à l'écart des réseaux de distribution d'énergie ; ou encore de sites où les niveaux de pollution liés à l'utilisation des énergies conventionnelles sont intolérables.

Ces nouveaux systèmes énergétiques reposent cependant sur des sources d'énergie fortement capricieuses et présentant des variations importantes, aussi bien à court terme qu'à une échelle saisonnière. Ces variations se répercutent directement sur les puissances délivrées par ces systèmes. Il est impératif donc de disposer d'un moyen pour stocker les excédents d'énergie en période de faible consommation afin de les utiliser pour stabiliser la production en période de forte consommation. Le moyen le plus classique fait appel à l'usage de batteries de stockage. Mais, ceci ne convient vraiment que pour de courtes durées de stockage, car la perte des batteries s'élève jusqu'à 5% de l'énergie stockée par heure. Pour de longues durées de stockage, des études révèlent que l'hydrogène pourrait constituer un vecteur particulièrement intéressant [1]. L'hydrogène est dans un premier temps produit au moyen d'un électrolyseur alimenté par les surplus d'énergie issus de l'unité utilisant la source d'énergie renouvelable (SER) en période de faible consommation, ensuite il est stocké dans un réservoir d'où, enfin, des piles utilisant l'hydrogène comme combustible sont alimentées lorsque la demande en consommation d'énergie ne peut plus être satisfaite par la seule unité (SER), (voir figure ci-dessous).

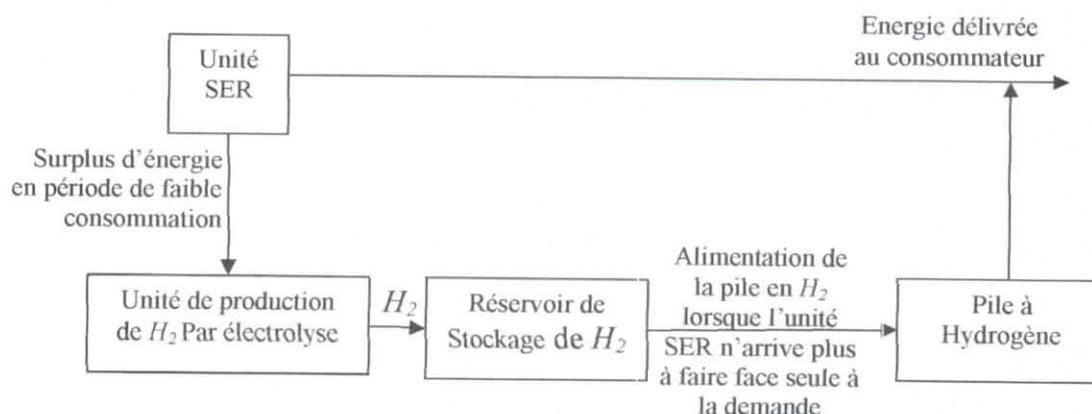


Figure (0.1): Stockage de l'énergie électrique en utilisant l'hydrogène

En fait, il existe plusieurs types de piles à combustible, mais la pile à hydrogène, plus généralement dite « pile à membrane échangeuse de protons », PEMFC (proton exchange membrane fuel cell), soit plus simplement encore PEM, est celle qui suscite le plus d'engouement, notamment dans les applications terrestres telles que la production

d'énergie et le transport. Dans le domaine du transport, les piles PEM sont des candidates potentielles pour le remplacement des moteurs à combustion interne, sur lesquels elles ont l'avantage d'être plus propres, à fonctionnement silencieux, de rendement très élevé, modulables à souhait, tout en permettant des démarrages très rapides [2].

Il est très difficile de préciser les mécanismes exacts des interactions résultant de la coexistence des divers phénomènes physico-chimiques impliqués dans une pile à combustible en opérations. On est en présence d'une interdépendance étroite entre la cinétique de réactions électrochimiques, de phénomènes hydrodynamiques, de transfert de masse et de chaleur compliquées par la multicomposition des phases gazeuses, la possibilité de condensation de la vapeur d'eau et de la réévaporation du condensât, les milieux poreux que sont la membrane et les électrodes.

La performance d'une pile est étroitement liée à la relation potentiel-courant, représentée par ce qu'il est convenu d'appeler « courbe de polarisation ».

Pour une intensité de courant donnée, la chute du potentiel de la pile est essentiellement due [2]:

i- A la surtension associée aux réactions électrochimiques, principalement au niveau de la cathode.

ii- A la perte ohmique à travers la membrane ionique.

iii- Aux limitations touchant les flux de transfert des réactifs et des produits, c'est ainsi qu'à des densités de courant élevées, l'eau produite en excès par les réactions électrochimiques provoque la saturation de la phase gazeuse, se condense et pourrait même conduire au *noyage* de la cathode et gêner considérablement le processus de diffusion à travers elle, ce qui a bien sûr des conséquences directes sur la baisse de performance de la pile.

Il est indéniable que des progrès considérables ont été réalisés dans le domaine de la conception des piles PEM. Ainsi par exemple, la charge des électrodes en catalyseur est passée très rapidement d'une teneur aussi élevée que 10 mg de Pt/cm^2 à une teneur inférieure à $0.5 \text{ mg de Pt/cm}^2$ [3]. Par ailleurs, en quelques années seulement, on a pu développer des membranes dont la conductivité, la perméabilité à l'eau et la stabilité thermique ont été considérablement améliorées. Il n'en demeure pas moins que pour arriver à une large commercialisation des piles PEM, il y a encore pas mal de problèmes à résoudre. Actuellement, leur inconvénient majeure est lié à l'impossibilité dans laquelle on se trouve encore de pouvoir réaliser avec ces piles des unités de production à densité de puissance élevée sans sacrifier leur rendement [3].

La recherche de solutions aux problèmes que pose encore l'utilisation des piles PEM, se poursuit sur le double plan de l'expérimentation et de la simulation. Les modèles de simulation s'appuient souvent sur des données expérimentales et inversement, la validité de ces modèles est jugée à travers des résultats expérimentaux.

Les modèles de simulation proposés dans la littérature technique, s'échelonnent du modèle unidimensionnel jusqu'aux modèles multidimensionnels en régime transitoire, en passant par les modèles dits « pseudo bidimensionnels » et les modèles bidimensionnels.

Les modèles unidimensionnels [4] et les modèles pseudo-bidimensionnels [3] sont utilisables pour la simulation de petites piles simples; leurs applicabilités à plus grande échelle, notamment sous des conditions d'utilisation intense du combustible, est limitée.

Mais, ils sont très utiles pour le développement de modèles multidimensionnels [2]; en fait, ces derniers tiennent leur structure fondamentale des premiers.

L'objectif de la présente étude est de présenter un modèle unidimensionnel, puis un modèle pseudo bidimensionnel, ensuite ces deux modèles seront exploités pour réaliser des simulations numériques sur le fonctionnement d'une pile PEM en régime stationnaire. Ces simulations devraient nous permettre de comprendre assez profondément les mécanismes opératoires d'une pile PEM, ainsi que le rôle joué par un certain nombre de paramètres influents sur l'organisation générale des différentes opérations qui caractérisent le fonctionnement global de la pile.

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES PILES A COMBUSTIBLE

Les piles à combustible sont des dispositifs qui convertissent directement l'énergie libérée par une réaction chimique en énergie électrique.

I.1. Principes fondamentaux

Le schéma de principe général d'une pile à hydrogène est montré sur la figure (I.1) ci-après [6].

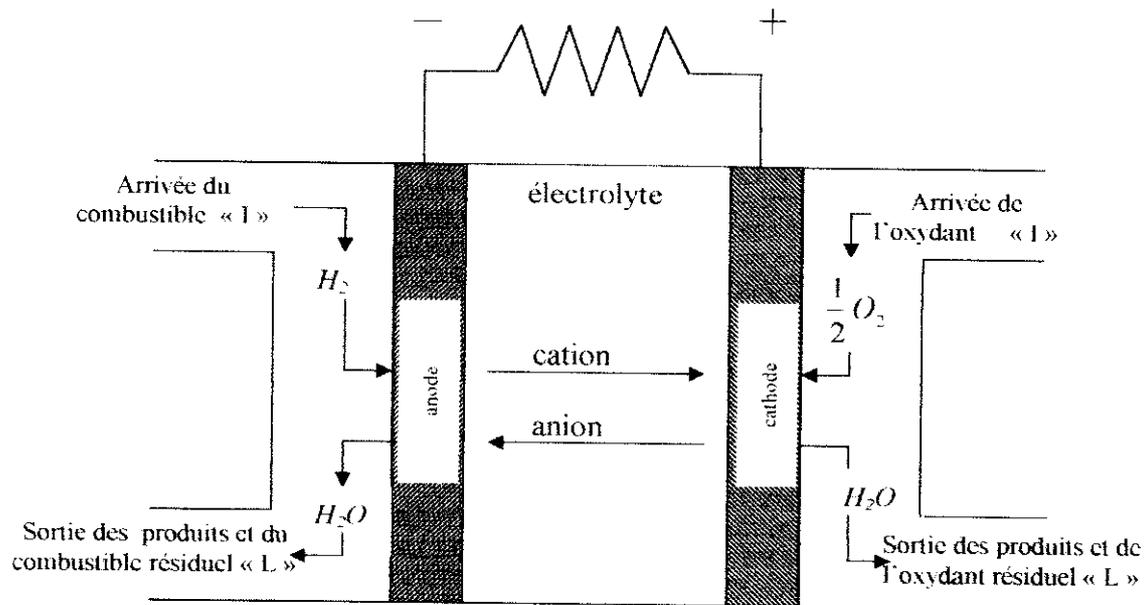


Figure I.1 : Principe général d'une pile à combustible.

Sur ce schéma, on voit que l'âme de la pile consiste en une couche d'électrolyte conductrice d'ions prise en sandwich entre deux électrodes poreuses à travers lesquelles transitent les réactifs et les produits des réactions chimiques qui se produisent sur les interfaces électrolyte_électrodes. Le sens des flux ioniques est donné sur le schéma.

Dans une pile type, le gaz combustible alimente d'une façon continue l'anode, tandis que le flux de l'oxydant alimente lui de la même manière la cathode. Pendant ce temps, des réactions électrochimiques se produisent au niveau des électrodes générant ainsi un courant électrique.

Bien qu'elle présente des composants et des caractéristiques identiques à ceux d'une batterie, une pile à combustible diffère de cette dernière à plusieurs points de vues. Une batterie est essentiellement un appareil de stockage d'énergie. L'énergie maximum disponible dans une batterie est déterminée par la quantité de réactifs qu'elle contient. La batterie cesse de fonctionner dès que ses réactifs sont entièrement consommés (on dit alors que la batterie est déchargée). Quant à la pile à combustible, c'est un système de conversion d'énergie, théoriquement en mesure de produire de l'énergie électrique aussi longtemps que les électrodes sont alimentées en combustible d'un côté et en comburant de l'autre. En fait, la

durée de vie d'une pile à combustible est limitée à cause de la dégradation que subissent progressivement certains de ses composants. Notons qu'il n'y a qu'une seule espèce d'ions qui traverse l'électrolyte dans une pile donnée. Le sens de ce transfert est différent selon que l'espèce ionique est positive ou négative, et de cela dépend le lieu de production d'eau et le côté par lequel elle est extraite. D'une part, l'oxydation du combustible (généralement l'hydrogène) qui a lieu à l'anode et, d'autre part la réduction du comburant (généralement l'oxygène) qui a lieu à la cathode, génèrent une énergie électrique dans le circuit utilisateur. Ce processus électrochimique a été baptisé « combustion galvanique ».

L'hydrogène est choisi comme combustible dans la plupart des applications, et ce, à cause de sa forte réactivité quand il est associé à des catalyseurs adéquats, la possibilité de son obtention à partir d'hydrocarbures pour des applications au sol et sa densité énergétique élevée quand il est stocké cryogéniquement pour des applications en environnement clos, tel que les applications spatiales. De même, l'oxygène constitue le comburant le plus utilisé, parce qu'il est directement disponible en abondance dans l'air, pour les applications sur terre, et parce qu'il est, comme l'hydrogène, aisément stockable pour les applications en environnement clos.

Une interface à trois phases s'établit entre les gaz réactifs, l'électrolyte et le catalyseur au niveau de la face intérieure de l'électrode poreuse. La nature de cette interface joue un rôle critique sur les performances électrochimiques de la pile, notamment dans le cas des piles à électrolyte liquide, où les gaz réactifs sont amenés à diffuser à travers un mince film d'électrode poreuse, imbibée de liquide, avant de parvenir au site de réaction sur la surface correspondante de l'électrode. Si l'électrode poreuse contient une quantité excessive d'électrolyte, le transfert gazeux sera considérablement réduit dans la phase électrolytique et ne parviendra pas en quantité suffisante aux sites de réaction. Le résultat en est une chute de la performance électrochimique de la porosité de l'électrode. Ainsi, on doit maintenir un équilibre délicat entre les trois phases susmentionnées au sein de la structure poreuse de l'électrode.

1.2. Différents types de piles à combustible [5,6]

Les piles hydrogène/oxygène (ou air) sont classées selon la nature de l'électrolyte (voir tableau (I.1) ci-dessous), l'hydrogène utilisé est soit stocké sous pression dans des bouteilles, soit produit par reformage à l'eau de différents combustibles: gaz naturel, charbon, méthanol, propane, ...

Le reformage peut se faire soit à l'extérieur de la pile comme c'est le cas pour les piles à basses températures, ou à l'intérieur de la pile (piles à hautes températures), ce qui augmente le rendement et diminue les coûts de fabrication. Les mécanismes réactionnels du reformage de l'eau dans le cas du méthane sont les suivants :



Ces réactions se produisent à 700°C en présence d'un catalyseur (Ni), et conduisent à un mélange gazeux riche en hydrogène, appelé « reformat ». Ce mélange contient diverses molécules: $CH_4, H_2O, H_2, CO, CO_2$. Le monoxyde de carbone (CO) produit est un poison pour les catalyseurs à base de platine utilisés dans les piles à basses températures, sa teneur doit être sévèrement contrôlée. Par contre, il est l'un des réactifs des piles à hautes

températures. Le dioxyde de carbone (CO_2) consomme les électrolytes alcalins par carbonisation et donc doit absolument être éliminé. La présence d'un reformeur externe augmente la complexité du système et diminue ses rendements énergétiques, si bien que dans certaines piles, il est préférable de réaliser la combustion électrochimique directe du combustible. C'est le cas de la pile à méthanol à combustion directe (DMFC).

Sigle	Appellation	Electrolyte	Température de fonctionnement (°C)	Niveau d'avancement (puissance électrique)	Industrialisation
SOFC	Pile à combustible à oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cell)	$ZrO_2 - Y_2O_3$	700 à 1000	Prototype (100kW)	2006
MCFC	Pile à combustible à carbonate fondu (Molten Carbonate Fuel Cell)	Li_2CO_3 / K_2CO_3	650	Prototype (2MW)	2008
PAFC	Pile à combustible à acide phosphorique (Phosphoric Acid Fuel Cell)	H_3PO_4	200	Série précommerciale (200kW)	
PEMFC	Pile à combustible à membrane (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)	Polymère Conducteur protonique	90	Prototype (250kW)	2002
DMFC	Piles à combustible au méthanol direct (Direct Methanol Fuel Cell)	Polymère Conducteur protonique	60-90	Recherche Et développement	2015
AFC	Pile à combustible alcaline (Alkaline Fuel Cell)	KOH	80	Prototype (10kW) et production unitaire	2002

Tableau I.1 [5]: Différentes filières des piles à combustible.

1.2.1. Les piles SOFC

La pile à combustible à oxyde électrolyte solide (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) peut être définie comme un système électrochimique multicouches de céramique, fonctionnant au voisinage de $1000^\circ C$. La température de fonctionnement ($>600^\circ C$) permet le reformage interne et favorise la rapidité de la cinétique électrochimique se passant ainsi de l'utilisation de catalyseurs coûteux. Cependant, la température élevée de la pile SOFC, impose des critères rigoureux sur le choix de ses matériaux.

1.2.1.1. Fonctionnement

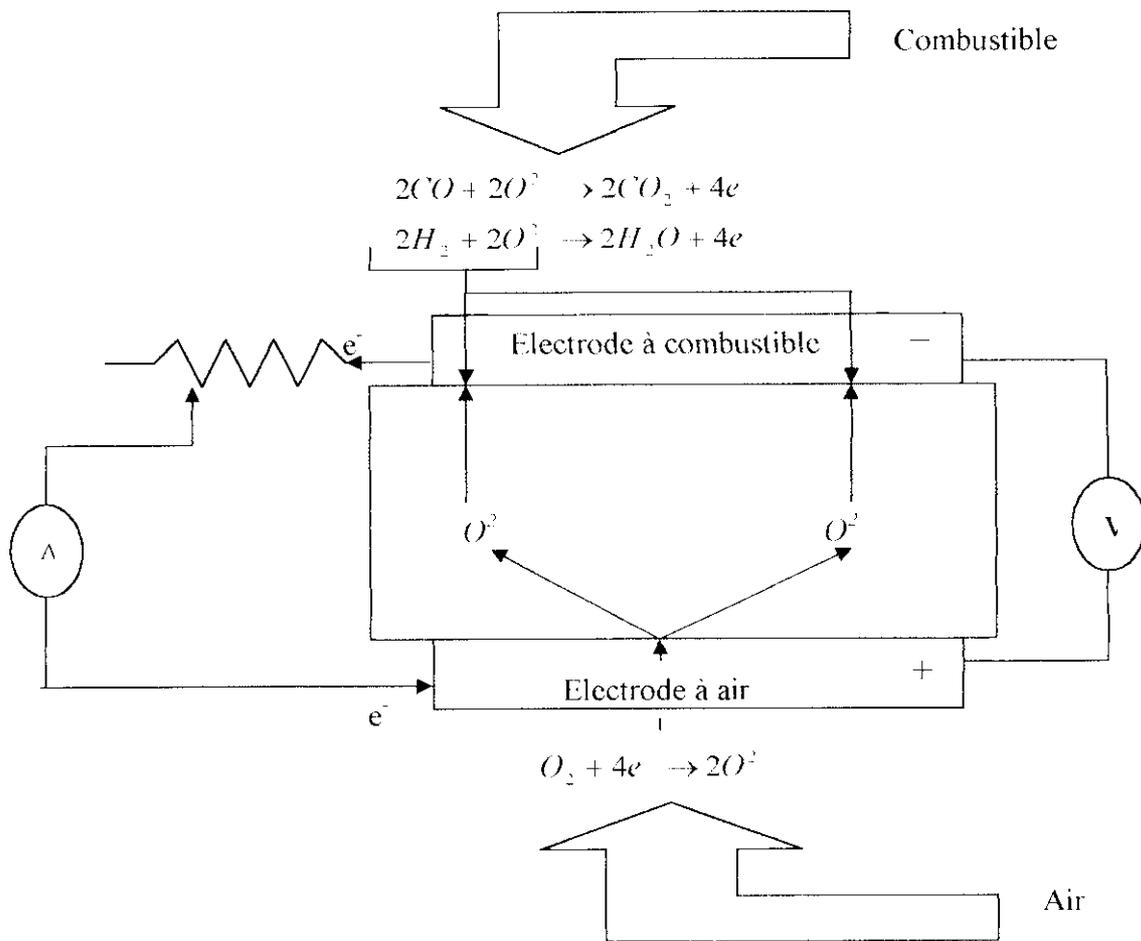


Figure I.2 [6]: Principe de fonctionnement d'une pile SOFC

Les réactions électrochimiques (Figure I.2) qui ont lieu dans la pile SOFC à H_2 et O_2 sont les suivantes :

A l'anode :



et à la cathode :



La réaction globale sera :



L'équation de Nernst correspondante sera donnée par :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right) \tag{I.6}$$

Le monoxyde de carbone (CO) et les hydrocarbures, comme le méthane par exemple, peuvent être utilisés comme combustibles dans la pile SOFC.

Il est possible d'obtenir l'hydrogène par reformage du méthane à l'eau (vaporeformage) suivant le mécanisme réactionnel :



Il se produit aussi une oxydation directe du CO :



Les piles SOFC, basées sur le principe du reformage du méthane à l'hydrogène, sont actuellement prédominantes, la conception des variantes basées sur le principe de l'oxydation directe du méthane n'étant pas encore au point.

1.2.1.2. Matériaux

Le fonctionnement des piles SOFC à des températures élevées, pose le problème délicat du choix des matériaux utilisés. En effet, ce choix est fortement limité par les problèmes d'instabilité en milieu oxydant ou réducteur et de contact, ainsi que par la nécessité d'obtenir une conductivité élevée et de garantir une bonne compatibilité thermomécanique.

Pour résoudre efficacement ce problème, la tendance est actuellement de développer des piles performantes mais opérant à des températures plus modérées ($\approx 650^\circ\text{C}$)

1.2.1.3. Aspects technologiques et performances

Les piles SOFC sont conçues selon trois configurations différentes (fig.1.3, fig.1.5 et fig.1.7).

1.3.1.3.a. Configuration tubulaire

La configuration tubulaire consiste en un tube de manganite de lanthane dopé, présentant une porosité voisine de 35%, assurant le support des matériaux actifs de la cellule et fonctionnant comme cathode (fig.1.3), ce tube est ensuite recouvert d'une fine couche d'électrolyte sur la totalité de sa surface à l'exception d'une petite bande le long du tube. Cette bande est recouverte d'une couche étanche de matériau d'interconnexion. L'anode est déposée sous forme d'une couche poreuse sur la totalité de la surface de l'électrolyte, à l'exception de la bande précédente. L'air est injecté à l'intérieur de la cellule électrochimique tandis que le combustible circulera à l'extérieur, 50 à 90% du combustible sont oxydés électrochimiquement, une partie du combustible est remise en circulation et l'autre partie est brûlée et sert à réchauffer l'air et/ou le combustible à introduire dans les cellules électrochimiques.

Pour réaliser les assemblages serie-parallèle, les cellules tubulaires sont mises en contact au moyen de coussinets en feutre de nickel (fig.1.4).

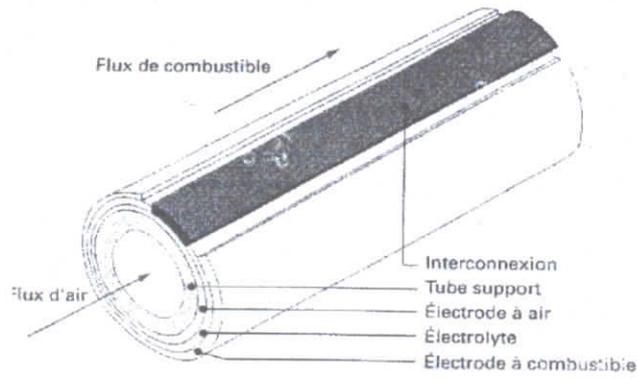


Figure I.3 [5] : Cellule élémentaire tubulaire avec tube support.

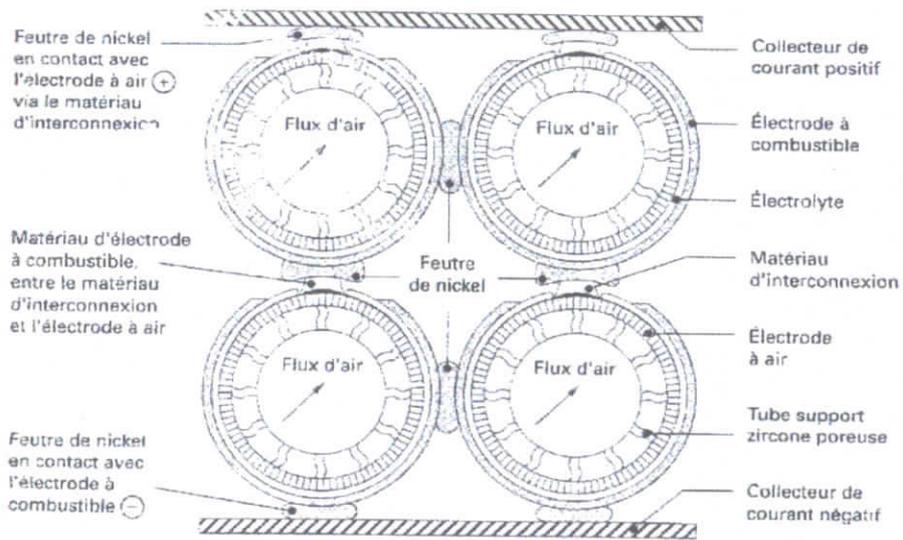


Figure I.4 [5] : Assemblage des cellules élémentaires tubulaires.

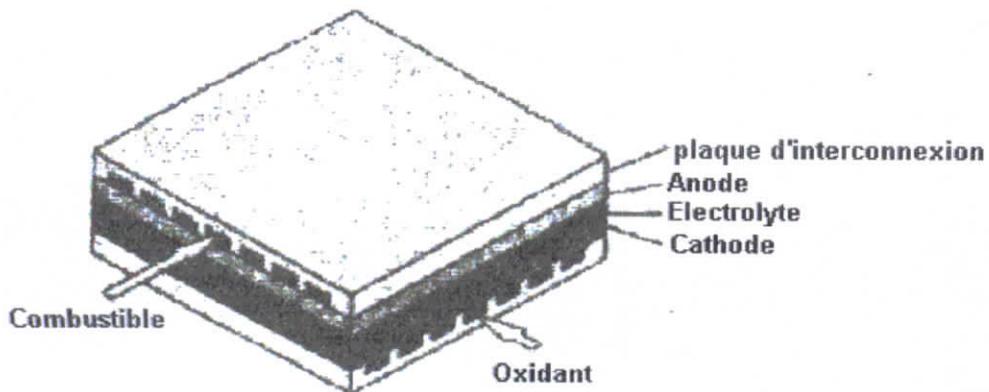


Figure I.5 [5] : Configuration plane d'une pile SOFC élémentaire.

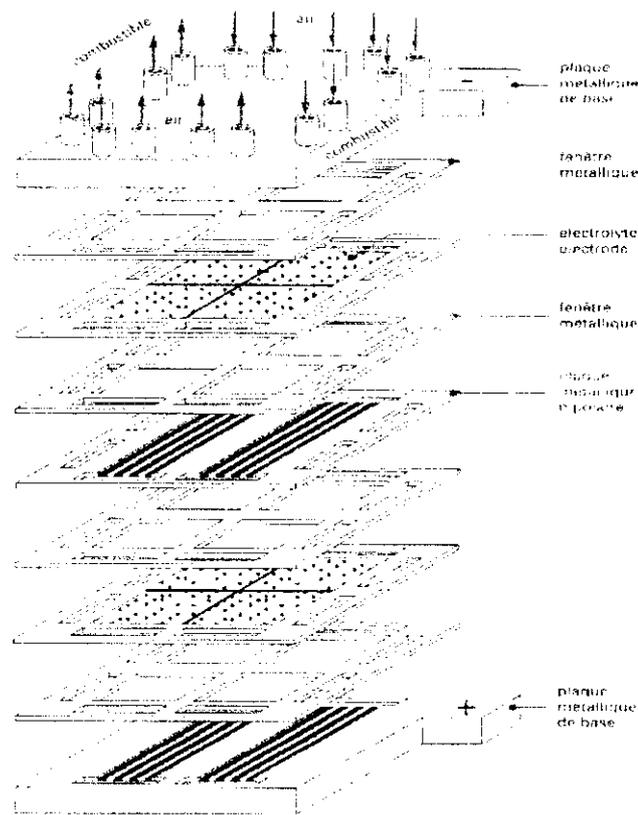


Figure I.6 [5]: Assemblage de cellules dans la configuration plane.

I.2.1.3.b. Configuration plane

La cellule élémentaire est constituée d'un substrat d'électrolyte plan (voir fig.I.5) servant de support, les électrodes sont déposées par sérigraphie sur les faces d'électrolyte-substrat. Une puissance égale à 0.45 W/cm^2 a été obtenue avec une cellule élémentaire fonctionnant à 975°C avec le couple air/hydrogène. L'assemblage des cellules élémentaires dans la configuration plane est illustré sur la figure I.6 ci-dessus.

I.2.1.3.c. Configuration monolithique

La configuration monolithique est un arrangement de type nid d'abeilles (fig.I.7). Les canaux de gaz oxydant et combustible sont formés de couches plissées de matériaux de cathode et d'anode respectivement. Ces couches sont alternativement séparées par un ensemble multicouches plan mettant en jeu la séquence cathode/ électrolyte/ anode puis la séquence anode/matériau d'interconnexion/ cathode.

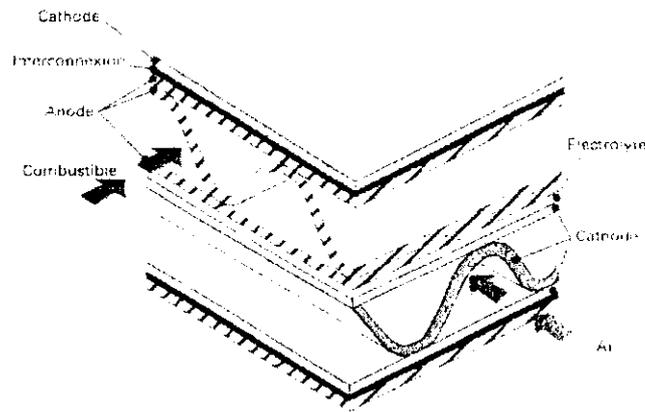


Figure 1.7 [5]: Assemblage des cellules dans la configuration monolithique.

1.2.1.3.d. Comparaison

Les résultats comparatifs des performances potentielles des trois configurations décrites ci-dessus, résultats figurant au tableau 1.2, indiquent un net avantage de la configuration monolithique. Toutefois, la concrétisation de cette dernière s'avère onéreuse dans l'état actuel de développement.

Configuration	Différence de potentiel (V)	Densité de puissance (W/cm^2)	Rendement (%)
Tubulaire	0,65	0,261	50
Plane	0,80	0,318	61
Monolithique	0,84	0,335	65

Tableau 1.2 [5]: Performances Potentielles de cellules fonctionnant à $1000^\circ C$ avec $400 mA/cm^2$.

1.2.2. Piles à combustible à carbonate fondu (MCFC)

Les piles à combustible à carbonate fondu utilisent un électrolyte constitué d'un mélange eutectique à point de fusion relativement bas ($488^\circ C$ pour Li_2CO_3 / K_2CO_3 : 62-38 % molaire) et de conductivité élevée autour de la température de fonctionnement (qui est de 600 à $700^\circ C$). Cette température, favorable à la cinétique des réactions d'oxydation du combustible et de réduction du comburant, autorise par conséquent, l'utilisation, pour les électrodes, de matériaux tel le Nickel, moins coûteux que les métaux précieux utilisés dans les piles à combustibles à basse température.

1.2.2.1. Constitution des piles MCFC

Chaque cellule unitaire est formée d'une anode séparée de la cathode par une matrice contenant le mélange eutectique de carbonate fondu (fig.1.8 ci-dessous).

L'assemblage de deux cellules adjacentes A et B d'une pile est réalisé par une plaque d'interconnexion dentelée, de façon à assurer la distribution des gaz sur l'anode de la cellule

A et la cathode de la cellule B. Les caractéristiques actuelles des différents composants des piles à carbonate fondu et les perspectives d'amélioration sont données au tableau I.3 ci-dessous.

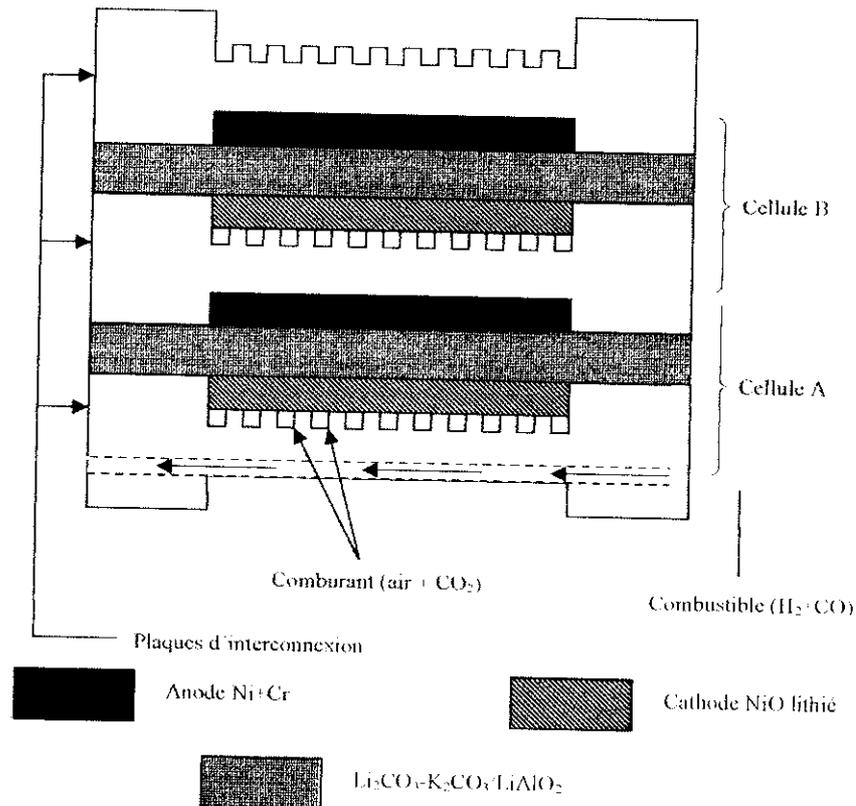
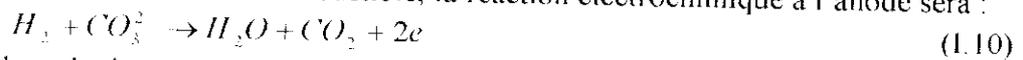


Figure I.8 : Représentation schématique d'une MCFC

1.2.2.2. fonctionnement

A la différence des autres types de piles, le comburant est constitué par un mélange à 70% d'air et 30% de dioxyde de carbone.

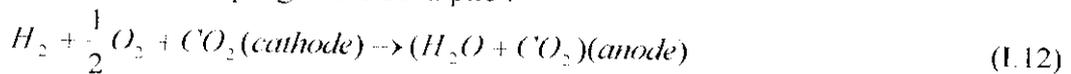
Si l'hydrogène est utilisé comme combustible, la réaction électrochimique à l'anode sera :



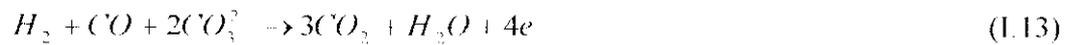
et la réaction à la cathode sera :



d'où la réaction électrochimique globale de la pile :



Bien que les ions carbonates prennent part aux réactions, le milieu fondu demeure de composition invariable, le CO₂ formé à l'anode étant recyclé à la cathode. Si le méthane est utilisé comme combustible, les conditions de fonctionnement des piles MCFC favorisent alors la réaction de vaporeformage, le méthane sera transformé en gaz de synthèse (H₂ et CO), et la réaction d'oxydation devient :



Les équations électrochimiques mettent en évidence un transfert du CO_2 du flux gazeux cathodique au flux gazeux anodique.

Le potentiel de Nernst pour la pile MCFC s'écrit :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^2}{P_{H_2O}} \right) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{CO_2, cathode}}{P_{CO_2, anode}} \right) \quad (1.14)$$

Lorsque les pressions partielles du CO_2 à l'anode et à la cathode sont égales, le potentiel de la pile va dépendre uniquement des pressions partielles de H_2 , O_2 et H_2O comme le montre l'équation (1.14). Une distribution optimale du carbonate fondu à travers les différents composants de la pile, est nécessaire pour lui garantir des performances élevées et une longue durée de vie, deux paramètres indispensables pour sa compétitivité économique.

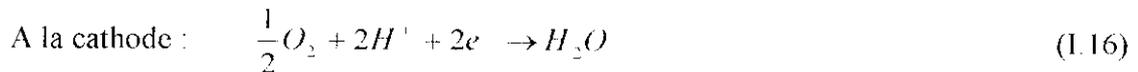
Composant	Etat de l'art	Caractéristiques	Matériaux alternatifs et objectifs généraux
Anode	Ni poreux+2 à 10% de Cr (ou Ni-Al)	0.5 à 0.8mm d'épaisseur 0.1 à 1m ² .g ⁻¹ porosité :55-70% (pores de 3 à 5 μm)	Cu-Ni-Al CeO ₂ dopé Matériaux moins coûteux et moindres quantités
Cathode	Ni recouvert de NiO lithié :Li _x Ni _{1-x} O	0.5 à 0.75mm d'épaisseur 0.5m ² .g ⁻¹ porosité :70-80% à 60-65% après lithiation (pores de 7 à 15 μm et de 1 μm)	LiFeO ₂ (stable, insoluble,mais rendement électrique faible) LiCoO ₂ ,moin soluble Faible dissolution dans les carbonates et pertes de rendement modérée
Mélange eutectique de carbonates	Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ (62-38 mole %)		Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃ (52-48 mole%)+ajout d'alcalino-terreux faible dissolution cathode,conductivité,corrosion plaques d'interconnexion et pertes par évaporation
Support poreux	γ - LiAlO ₂ : 55% α -Al ₂ O ₃ :30% α -Al ₂ O ₃ :15%	Particules de 0.1 μm Particules de 100 μm Fibres de 5mm de diamètre	CeO ₂ (mais coûteux) α-LiAlO ₂ : particules+fibres meilleur rétention des carbonates, stabilité et coût
Matrice électrolyte	Plaque obtenue par coulage en bandes	0.25 à 0.5mm d'épaisseur 0.1 à 12m ² .g ⁻¹	Diminution de l'épaisseur Limiter la résistance ohmique
Plaques/interconnexion	Aciers inox à base de Fe-Ni-Cr	Plaques dentelées : canaux pour le passage des gaz réducteurs et oxydant	Aciers à haute teneur en Al du côté anodique Aciers à haute teneur en Cr du côté cathodique Tenue à la corrosion
Revêtement des plaques du côté anodique	Ni	Fine couche déposée	Matériaux conducteurs et résistants à la corrosion

Tableau I.3 [6]: Composant des piles à combustible à carbonates fondus

1.2.3. Les piles à acide phosphorique (PAFC)

La pile à acide phosphorique est la seule pile actuellement commercialisée. Sa température de fonctionnement (200°C) et sa taille font qu'elle est particulièrement adaptée pour les applications de cogénération en milieu urbain.

Les réactions électrochimiques qui ont lieu dans la pile PAFC sont :



Et la réaction globale de la pile sera donnée par :



Elle utilise de l'acide phosphorique concentré (à 100%) comme électrolyte disposé dans une matrice en carbure de silicium. Ce liquide visqueux a l'avantage d'être peu volatil, d'avoir une bonne conductivité ionique à haute température et une bonne solubilité à l'oxygène. Les électrodes sont composées de grains de carbone catalysés avec du platine, et fixés dans une structure poreuse en forme d'éponge, à l'aide de polytétrafluoroéthylène (PTFE). Cette structure est posée sur un support en papier à carbone poreux. Le papier à carbone sert de support structural pour la couche électrocatalytique, sa porosité est initialement de 90%, elle est réduite à 60% après imprégnation par le PTFE, l'évolution de la technologie des composants des piles PAFC est donnée sur le tableau I.4 ci-après.

Composant	1965	1975	Etat actuel
Anode	PTFE-bonded Pt Black	PTFE-bonded	PTFE-bonded Pt/C
		Vulcan XC-72	Vulcan XC-72
	9mg/cm ²	0.25mg Pt/cm ²	0.1mg Pt/cm ²
Cathode	PTFE-bonded Pt Black	PTFE-bonded Pt/C	PTFE-bonded Pt/C
		Vulcan XC-72	Vulcan XC-72
	9mg/cm ²	0.5mg Pt/cm ²	0.5mg Pt/cm ²

Tableau I.4 [6]: Evolution des composants de la pile PAFC.

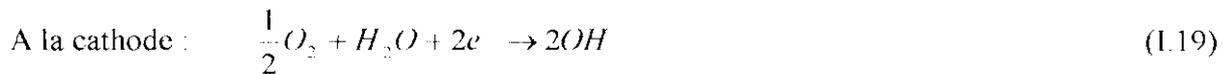
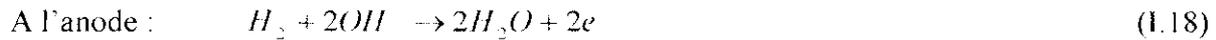
La structure composite, constituée par la couche carbone/PTFE sur le support du papier carbone, forme une interface triphasique stable dans la pile à combustible, l'électrolyte H_3PO_4 d'un côté (côté catalytique) et les gaz réactifs de l'autre côté du papier carbone. Les piles PAFC fonctionnent avec du gaz naturel, qui est transformé en hydrogène (environ 80%), CO_2 (environ 19%), CO (environ 1%) par le reformage et la réaction du gaz à l'eau. A la différence de celle des piles PEMFC, la température de fonctionnement des piles PAFC est suffisamment élevée pour empêcher un empoisonnement du platine de l'anode par le 1% de monoxyde de carbone restant après la réaction du gaz à l'eau. L'excédent d'hydrogène non

utilisé dans le cœur électrochimique est brûlé dans le reformeur pour fournir la chaleur nécessaire à la réaction de reformage.

1.2.4. Piles Alcalines

La pile alcaline est une pile à combustible hydrogène/oxygène fonctionnant avec un électrolyte alcalin.

Les réactions électrochimiques aux électrodes sont données par :



La réaction globale sera donnée donc par :



La cinétique de réduction de l'oxygène à la cathode est meilleure qu'en milieu acide, et la caractéristique courant-tension est excellente ; cependant, les gaz réactifs doivent nécessairement être purifiés de toute trace de dioxyde de carbone, ce dernier réagit avec le milieu alcalin pour former des carbonates :



L'équation (1.21) montre que le milieu alcalin sera donc remplacé par un milieu carbonate de conductivité ionique plus faible. De plus, les carbonates peuvent bloquer les passages de l'électrolyte dans les électrodes poreuses conduisant à une diminution de la surface active, donc de l'intensité du courant. En pratique, seul un hydrogène pur, produit par électrolyse de l'eau par exemple, est acceptable pour une pile alcaline.

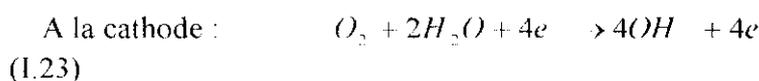
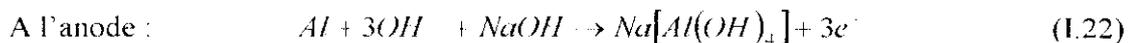
Les systèmes de piles à combustible en milieu alcalin utilisent soit un électrolyte immobile soit un électrolyte en circulation, cette dernière configuration permet d'éliminer les traces de carbonates dans l'électrolyte et de contrôler la température de la pile en évacuant la chaleur produite.

1.2.5. Les piles métal/air

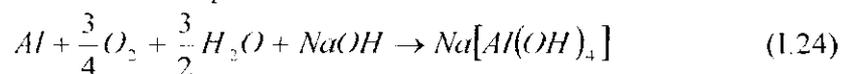
Les générateurs métal/air sont constitués d'anodes métalliques, de cathodes à oxygène et d'électrolyte. Leur capacité dépend de la masse des anodes, celles-ci se consomment au cours de la réaction et doivent être remplacées mécaniquement en fin de décharge.

1.2.5.a. Piles Aluminium/Air

Les réactions électrochimiques régissant le fonctionnement des piles Aluminium/air sont :



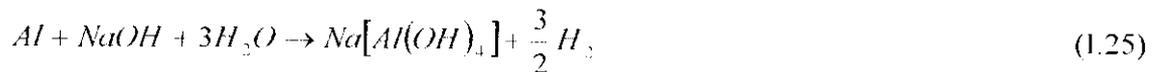
La réaction globale sera donnée alors par :



La cathode est composée d'un tissu de carbone étanche à l'électrolyte, déposé sur une grille métallique qui sert également de collecteur électrique. Une face de la cathode est en

contact avec l'électrolyte et l'autre face avec l'air. L'anode est immergée dans l'électrolyte, qui est compris entre deux cathodes. L'oxygène est réduit en ions hydroxydes, qui migrent à l'anode, l'oxydation de l'aluminium produit un sel d'aluminate qui se concentre dans l'électrolyte. Au cours de la décharge, la consommation d'aluminium entraîne une diminution de l'épaisseur de l'anode, la distance inter-électrodes et la résistance interne augmentent d'autant, provoquant une chute des performances.

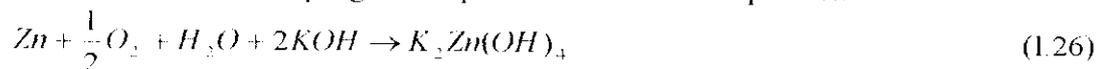
Pour obtenir des densités de courant élevées, on utilise des électrolytes alcalins fortement concentrés, ces concentrations augmentent la conductivité ionique et favorisent ainsi la diminution de la résistance interne de la pile. L'aluminium aura tendance à réduire naturellement l'eau selon la réaction:



Le potentiel que prend l'anode sera un potentiel mixte, la tension théorique de la pile sera donc fortement diminuée. La réaction chimique (1.25) ne permet pas de produire de l'électricité, et la consommation de l'aluminium correspondante se fait en pure perte, ne produisant que de la chaleur et de l'hydrogène. La logistique de récupération de l'alumine et d'épuration de l'électrolyte, la recharge mécanique des anodes et les problèmes de sécurité liés à la production de l'hydrogène et à la nature corrosive de l'électrolyte, ne favorisent pas du tout le développement de ce type de piles.

1.2.5.b. La pile Zinc/Air

La réaction électrochimique globale qui a lieu au sein de la pile est:



L'anode de zinc se présente sous forme parallélépipédique immergée dans l'électrolyte, le tout retenu dans une pochette cathodique étanche. L'hydroxyde de potassium constitue l'électrolyte de la pile, il imprègne la structure poreuse de l'anode, et n'a pas besoin d'être mis en circulation. Toutefois, un circuit d'eau de refroidissement, permettant de maintenir la température en dessous de 70°C, reste nécessaire. La recharge de ces piles se fait de manière mécanique en remplaçant les anodes usagées par des neuves. Les anodes oxydées sont régénérées dans une unité spécifique d'électrolyse. La corrosion est beaucoup plus faible que dans le cas de l'aluminium.

Le fonctionnement de la pile zinc/air ne nécessite pas de systèmes très énergétivores, le remplacement mécanique des plaques anodiques pourrait permettre une recharge rapide de la pile. Cependant, la logistique de retraitement du zinc, d'approvisionnement des plaques de recharge, limitera le développement de ce type de piles.

1.2.6. Les piles à méthanol directes

L'existence d'un potentiel important pour l'application des piles à combustibles dans le domaine de l'automobile a produit un vif intérêt pour les piles consommant directement le méthanol. L'utilisation d'un combustible liquide est de nature à favoriser la commercialisation des piles à combustible, car ceci va permettre de simplifier les équipements à installer sur le véhicule automobile.

Le principe de la pile à méthanol directe est présenté sur la figure 1.9 ci dessous.

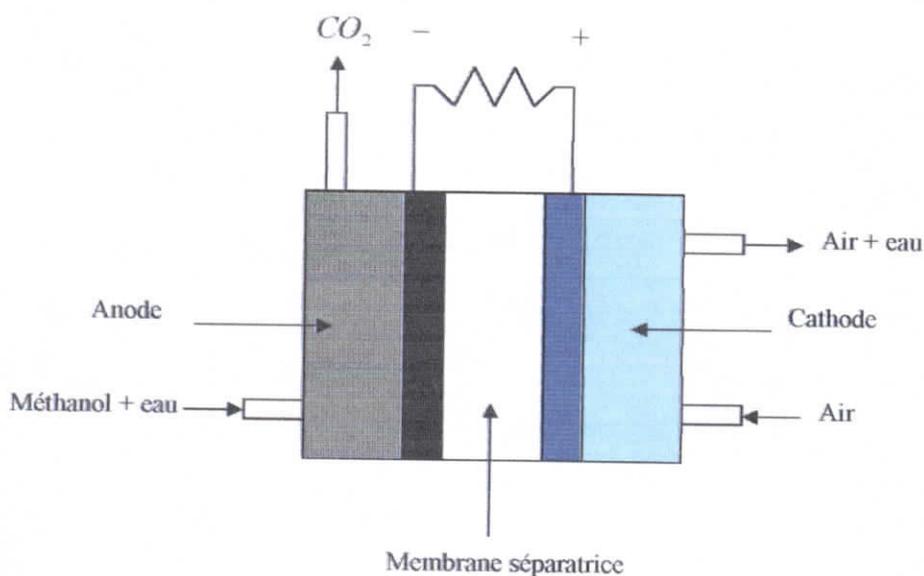


Figure I.9 : Principe d'une pile à méthanol directe

La réaction électrochimique à l'anode est :



et la réaction à la cathode est :



La réaction globale correspond à la combustion chimique du méthanol, et elle est donnée par :



L'électrolyte utilisé pour les piles à méthanol directes est généralement un acide fort. Les premières piles ont utilisé un milieu aqueux ($\text{H}_2\text{SO}_4, \dots$), les progrès récents ont abouti à la conception d'une membrane polymère qui joue le rôle d'électrolyte solide.

Les catalyseurs utilisés pour les réactions (I.27) et (I.28) contiennent des quantités importantes de platine ($>2\text{mg}/\text{cm}^2$), ce qui conduit à une puissance trop faible par masse de platine. La dispersion des métaux catalytiques au sein des structures conductrices et l'augmentation de la température conduisent à de meilleures performances.

Les piles à méthanol posent aussi le problème du passage du méthanol à travers la membrane électrolyte solide, ce qui conduit à l'existence simultanée de la réduction de l'oxygène et de l'oxydation du méthanol à la cathode. Une solution à ce problème consiste à déposer sur chaque face de la membrane une couche écran (PTFE) pour diminuer la perméabilité au méthanol, mais cela augmente la résistance de l'électrolyte. Une autre solution consiste à utiliser des catalyseurs de réduction insensibles à la présence du méthanol.

I.2.7. Les piles à membrane polymère

Les piles à membrane polymère développent des densités de courant élevées, ce qui réduit leur masse, leur volume et leur coût de fabrication. La membrane électrolytique

polymère simplifie le procédé de fabrication, réduit la corrosion et assure une durée de vie plus longue.

La pile de base consiste en une membrane conductrice d'ions en contact avec deux électrodes poreuses imprégnées de platine (voir figure I.10 ci-après).

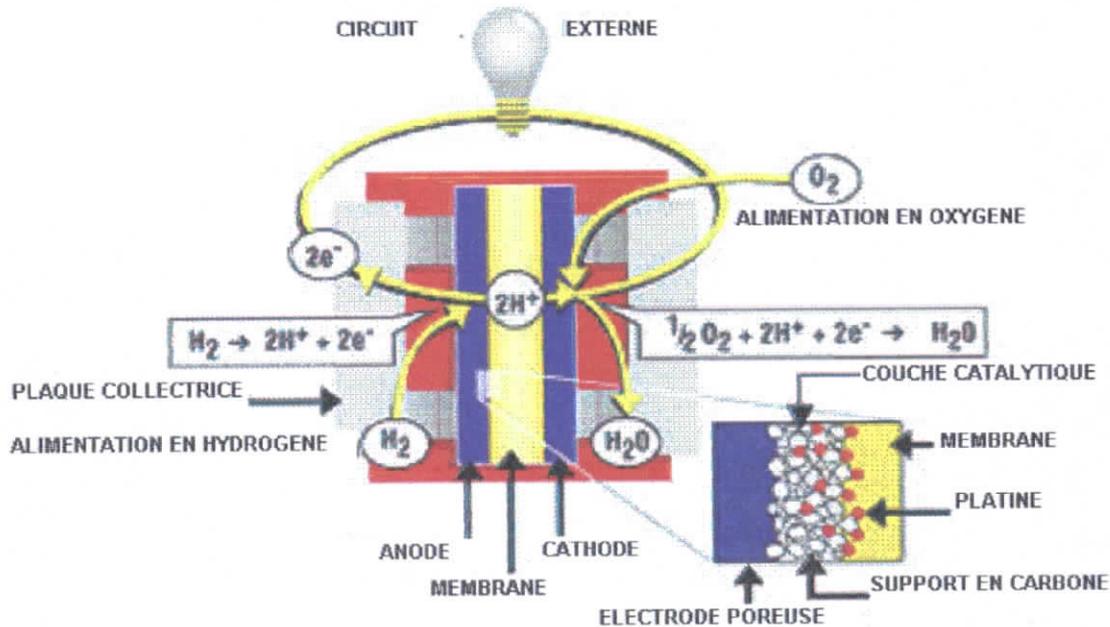


Figure I.10 [9]: Principe de fonctionnement d'une pile PEMFC.

Les réactions électrochimiques ayant lieu au sein de la pile PEMFC sont similaires à celles de la pile PAFC: l'hydrogène à l'anode fournit un proton et libère un électron qui traverse un circuit externe pour atteindre la cathode. Le proton, solvaté avec un certain nombre de molécules d'eau, diffuse à travers la membrane jusqu'à la cathode où il réagit avec l'oxygène et l'électron arrivant par le circuit externe, pour produire de l'eau.

La membrane polymère a une structure polymérisée de groupement acides échangeurs de protons (figure I.11 ci-après), permettant le transfert de protons de l'anode vers la cathode selon un mécanisme lacunaire (voir figure I.12).

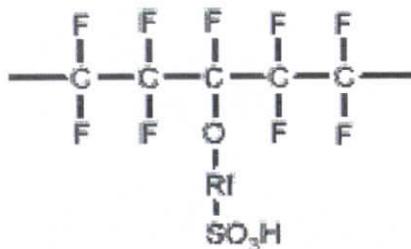


Figure I.11 : Composition chimique d'une membrane Nafion.

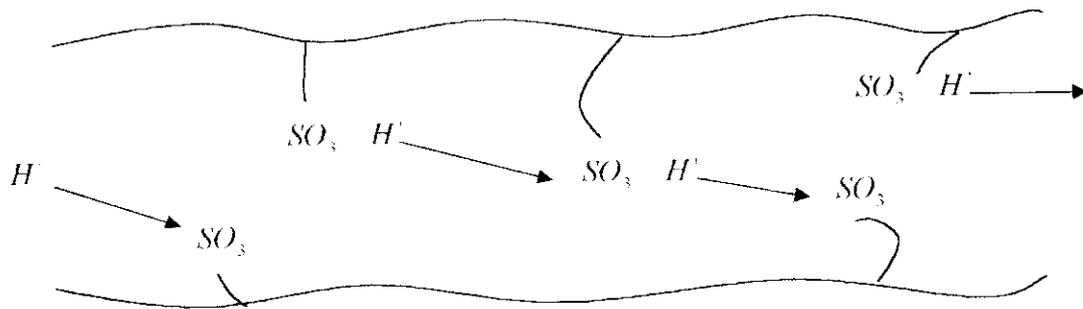


Figure I.12 : Mécanisme du transfert de protons dans l'électrolyte.

La conductivité ionique est très faible pour un polymère sec et augmente rapidement lorsque la membrane est hydratée; elle peut ainsi absorber jusqu'à 20% de son poids en eau. En effet, les protons ne peuvent migrer sous l'effet du champ électrique que s'ils disposent d'eau comme solvant (environ 2.5 molécules d'eau pour escorter un proton). Cette caractéristique s'avère très importante lors de la mise au point de la pile, compte tenu des différents flux d'eau qui y sont mis en jeu.

1.2.7.a. Gestion de l'eau dans la pile PEFC

L'eau est produite sous la phase liquide dans la pile PEFC. Dans ce type de piles, il est indispensable de maintenir une teneur en eau élevée dans l'électrolyte pour assurer une bonne conductivité ionique. Ainsi, la conductivité ionique maximale correspond au cas où la membrane est saturée d'eau, ce qui offre une faible résistance au flux de courant, et augmente l'efficacité globale. La teneur en eau dans la pile est déterminée en faisant le bilan des transferts d'eau durant le fonctionnement de la pile. Les mécanismes de transport d'eau dans la pile sont : le processus de drainage de l'eau pour le transfert des protons, la rediffusion à partir de la cathode sous un gradient de concentration, et la diffusion de la vapeur d'eau contenue dans le flux du combustible à travers l'électrode. Les mouvements de l'eau à travers la pile sont donc fonctions du courant, des caractéristiques de la membrane, et de celles des électrodes. L'eau drainée est la quantité d'eau entraînée par les protons en mouvement sous l'action électro-osmotique, soit de 1 à 2.5 molécules d'eau pour chaque proton. En conséquence, l'ion échangé peut être considéré comme un proton hydraté $H(H_2O)_n^+$. Le drainage de l'eau augmente avec la densité de courant, ce qui complique l'établissement du bilan d'eau dans la pile. Cependant, durant le fonctionnement réel, il peut arriver que quelques fois la rediffusion de l'eau de la cathode vers l'anode à travers la membrane mince aboutisse à un flux net de l'eau presque nul.

La gestion de l'eau a un impact significatif sur les performances de la pile. Si un excès d'eau a lieu à la cathode, l'eau devrait être retirée de la cathode à travers des canaux sous l'influence des forces capillaires, ainsi un gradient de pression de la phase liquide de l'eau se forme dans le sens opposé au gradient de pression des gaz, permettant ainsi l'évacuation du liquide. Si l'eau n'est pas correctement retirée des pores cathodiques, un débordement aura lieu et le flux des réactifs à travers la cathode sera partiellement ou totalement bloqué, et en conséquence, la réaction à la cathode sera privée d'oxygène, ce qui conduit à la chute des performances de la pile.

1.2.7.b. Propriétés de transport dans la couche catalytique

A cause du coût élevé des catalyseurs, il est important d'utiliser la totalité de la couche catalytique d'une manière optimale. L'utilisation optimale de cette dernière a lieu quand le flux des réactifs à travers l'électrode est uniforme. Il faudra aussi déterminer l'épaisseur optimale de la couche catalytique qui maximise les mécanismes réactionnels.

1.2.7.c. Gestion de la chaleur

Les propriétés des matériaux qui gouvernent l'efficacité de la pile à combustible dépendent de la température. Si une température locale atteint une valeur élevée, elle va affecter l'efficacité. Dans la pile, la chaleur est libérée par les changements de phases subits par l'eau. De la chaleur doit donc être libérée pour éviter l'endommagement de la pile par surchauffe. Les matériaux de la membrane et la nature des combustibles utilisés dictent l'intervalle de température de fonctionnement de la pile.

1.3. APPLICATIONS DES PILES A COMBUSTIBLE DE TYPE PEM

1.3.1. Cogénération

La chaleur produite par les réactions dans la pile PEM favorise son utilisation pour des applications de chauffage, la quantité de chaleur utilisable dépend des températures d'entrée et de sortie dans l'échangeur de la pile. La température de cogénération pour la pile à combustible PEM varie de 40 à 70°C.

1.3.2. Application dans le domaine des véhicules automobiles

La pile à combustible PEM est capable de supporter les régimes transitoires lors des démarrages et arrêts. Elle fournit des puissances importantes dès la température ambiante, à l'inverse des piles fonctionnant à haute température, pour lesquelles, il est indispensable de maintenir une température élevée durant les arrêts. Ces qualités ont permis à la pile PEM, d'être choisie pour le développement de l'application des piles à combustible dans le domaine de l'automobile. Daimler Benz et Ballard ont conçu une pile de 50 kw de puissance, avec un système de transformation de méthanol en hydrogène. Au Canada, des bus fonctionnant aux piles à combustible de 120 kw de puissance ont été fabriqués.

1.3.3. Application dans le domaine du portable

Sa faible température de fonctionnement et sa compacité font que la pile PEMFC est la plus adaptée aux applications portables, telles que les microordinateurs, les téléphones portables, les radios de communication. L'avantage dans ce type d'application est d'avoir une autonomie plus importante et qui ne dépend que de la quantité de combustible portée.

1.4. Systèmes générateurs d'électricité utilisant des piles à combustible de type PEM

Les systèmes générateurs d'électricité sont constitués d'un empilement électrique associé à un système d'alimentation et de refroidissement. Le courant continu ainsi produit

est transformé en courant alternatif à tension constante, qui est compatible avec un raccordement au réseau électrique.

1.4.1. Traitement du combustible

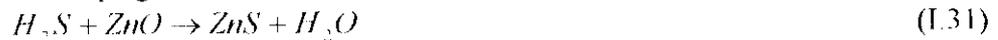
1.4.1.a) Désulfuration

Le combustible primaire doit être débarrassé de ses éléments soufrés tels que l'odorant utilisé dans le gaz naturel. Ces derniers réagissent avec le nickel présent dans le catalyseur de reformage, produisant ainsi une phase liquide de sulfure de nickel (NiS).

Le combustible est désulfuré en réagissant avec l'hydrogène sur un catalyseur à base de Co/Mo suivant la réaction suivante :



Le H₂S ainsi produit est piégé dans une cartouche d'oxyde de zinc suivant la réaction :



1.4.1.b) Gazéification

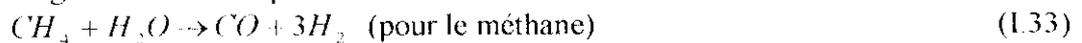
Si le combustible utilisé est le charbon, il serait indispensable de le transformer en gaz, cette transformation est réalisée par la réaction du charbon avec la vapeur d'eau :



La chaleur nécessaire à cette réaction endothermique est fournie par une combustion directe du charbon avec de l'air.

1.4.1.c) Reformage

La réaction qui assure la transformation du combustible primaire (hydrocarbure) en hydrogène est appelée «Reformage ». Le reformage en présence de la vapeur d'eau est appelé « vaporeformage » et se fait d'après la réaction suivante :



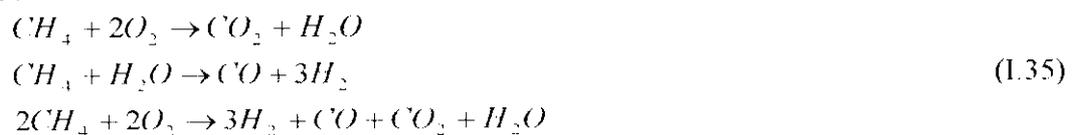
Le reformage en présence du CO₂ est effectué suivant la réaction :



Dans le cas des piles PEM, le reformage a lieu dans un réacteur chimique séparé de l'empilement. L'apport de chaleur nécessaire à la réaction endothermique du reformage est assuré soit par les gaz chauds en sortie de l'empilement, soit par une combustion directe du combustible.

1.4.1.d. Oxydation partielle

Le reformage peut aussi avoir lieu suivant une combustion directe avec un excès de combustible et un apport faible en oxygène, le mécanisme réactionnel régissant l'oxydation partielle est :



La réaction de combustion assure la chaleur et la vapeur d'eau nécessaires à la réaction de reformage.

I.4.1.e. Réaction du gaz à l'eau

Elle permet de transformer le monoxyde de carbone (CO) produit par la réaction de reformage en hydrogène (H₂) par une réaction avec de l'eau. La réaction du gaz à l'eau a lieu dans deux réacteurs consécutifs, qui sont respectivement à une température de 300-500°C avec un catalyseur à base de fer/chrome pour le premier et 180-300°C avec un catalyseur cuivre/zinc pour le second.

I.4.1.f. Oxydation sélective

La concentration du CO dans les gaz, en sortie des réacteurs de gaz à l'eau, étant trop élevée pour son utilisation dans l'empilement, une réaction d'épuration du mélange gazeux est indispensable, elle est réalisée par une oxydation catalytique sélective qui permet de transformer le CO en CO₂ en présence d'une faible quantité d'oxygène suivant la réaction :



I.4.1.g. Méthanisation

Si la concentration du CO reste trop importante, il est possible de transformer le CO restant en méthane par une réaction catalytique sélective inverse du vaporeformage :



I.4.2. Description d'un système générateur d'électricité utilisant une pile à combustible PEM fonctionnant au gaz naturel

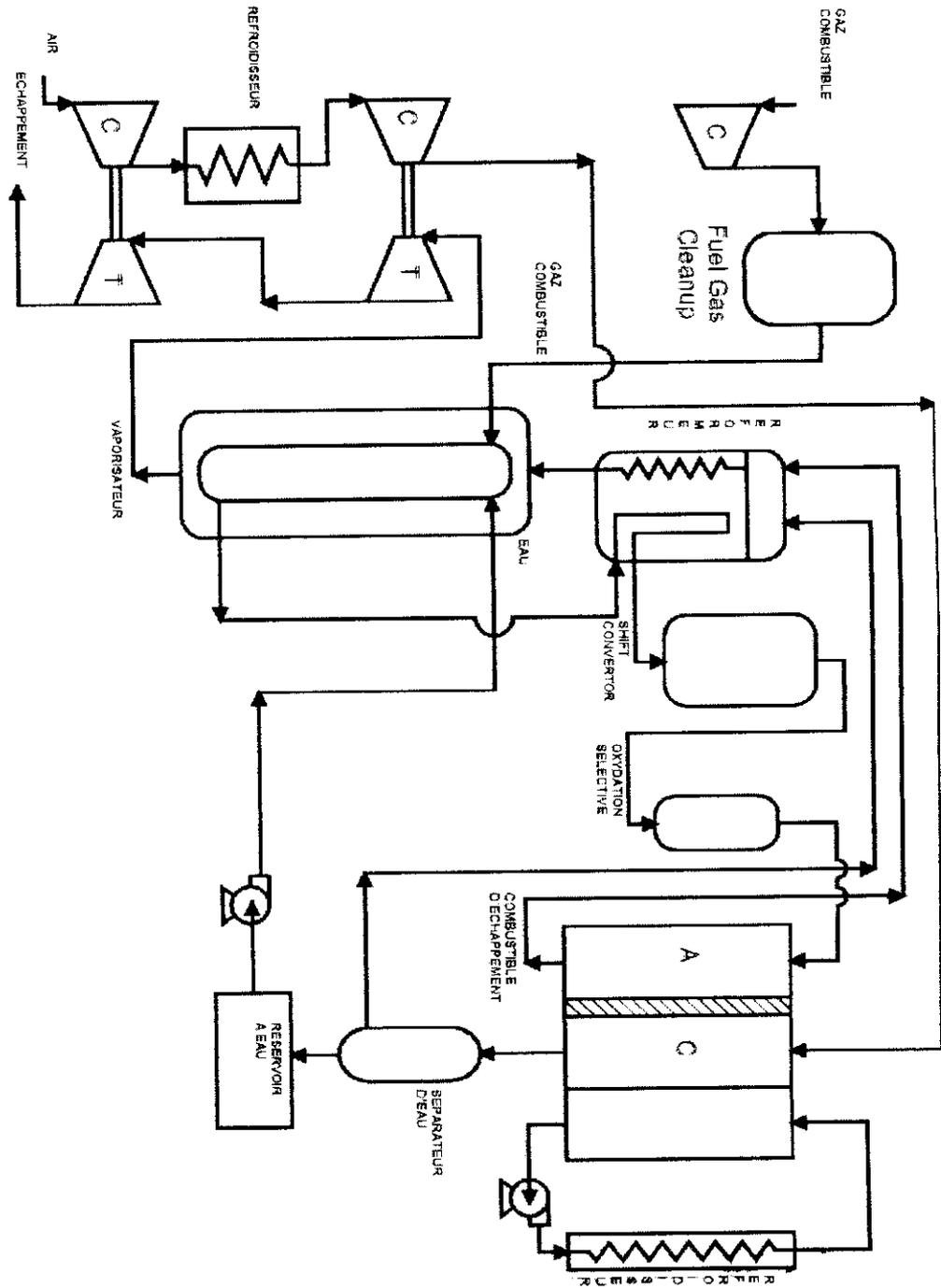
Une configuration d'un système générateur PEMFC fonctionnant au gaz naturel est représentée sur la figure (I.13) ci dessous. Elle présente une simplification du cycle publié en 1997 par « Ballard ».

Du fait de la sensibilité de la pile PEM au CO, CO₂ et le méthane, le traitement du combustible représente une partie importante du cycle.

A l'entrée, le gaz naturel est comprimé puis épuré des composés soufrés qu'il contient. Ensuite il est dirigé dans le vaporisateur où il est mélangé avec la vapeur d'eau produite grâce une partie de la chaleur du reformeur. Le combustible ainsi humidifié, traverse le reformeur où a lieu une réaction avec la vapeur d'eau produisant un mélange gazeux riche en hydrogène. Cependant, du fait de sa teneur élevée en CO, le mélange gazeux doit passer par un convertisseur où le CO produit par la réaction de reformage se transforme en hydrogène par une réaction avec l'eau, ensuite le mélange est envoyé vers un réacteur chimique où il subit une oxydation sélective, ainsi tout le CO sera presque entièrement transformé en CO₂. Le combustible ainsi obtenu, riche en hydrogène et pauvre en carbone alimente la pile PEM, où il réagit électrochimiquement avec l'air préalablement comprimé dans un turbocompresseur. La compression de l'air est bi-étagée avec refroidissement intermédiaire. L'eau produite par la pile à combustible est évacuée grâce au flux des gaz comburants résiduels, qui s'en débarrassent en traversant un séparateur à eau. A son tour, l'eau ainsi séparée des gaz est utilisée pour l'humidification du combustible avant son entrée dans le reformeur. Les gaz combustibles et comburants à l'échappement sont brûlés dans le reformeur pour fournir la chaleur nécessaire aux réactions endothermiques du reformage.

Les gaz d'échappement du reformeur sont utilisées pour fournir la chaleur nécessaire au vaporisateur. Enfin, la chaleur et la pression des gaz résiduels quittant le vaporisateur sont partiellement récupérées par le groupe turbocompresseur. La chaleur résiduelle des gaz à la sortie de la turbine peut être utilisée pour des applications de chauffage.

Figure I.13: Système générateur d'électricité PEMFC fonctionnant au gaz naturel.



CHAPITRE II : ETUDE DES PHENOMENES PHYSIQUES INTERVENANT DANS LE FONCTIONNEMENT D'UNE PILE A COMBUSTIBLE.

II.1. Thermodynamique des piles à combustible

II.1.a) Généralités

Une pile à combustible est considérée comme un système ouvert (voir figure I.1)

Nous supposons le régime de fonctionnement stationnaire. Le premier principe s'exprime, pour un intervalle de temps quelconque par :

$$\begin{aligned}\dot{Q} - \dot{W} &= (m_c^l h_c^l + m_A^l h_A^l) - (m_c^r h_c^r + m_A^r h_A^r) = \Delta\dot{H} \\ \dot{Q} &= \dot{W} + \Delta\dot{H}\end{aligned}\quad (II.1)$$

On suppose que le système évolue en conservant une température égale à celle du milieu environnant T_0 , dans ce cas le second principe de la thermodynamique s'exprime de la manière suivante :

$$\dot{S}_{gen} \geq 0 \Rightarrow (m_c^r S_c^r + m_A^r S_A^r) - (m_c^l S_c^l + m_A^l S_A^l) - \frac{\dot{Q}}{T_0} \geq 0$$

$$\text{soit : } \Delta\dot{S} - \frac{\dot{Q}}{T_0} \geq 0 \quad (II.2)$$

En combinant (II.1) et (II.2) on obtient :

$$T_0 \Delta\dot{S} - \dot{W} - \Delta\dot{H} \geq 0$$

$$\text{d'où, } \dot{W} \leq T_0 \Delta\dot{S} - \Delta\dot{H} \quad (II.3)$$

soit encore :

$$\dot{W} \leq -(\Delta\dot{H} - T_0 \Delta\dot{S})$$

$$\dot{W} \leq -\left[(m_c^l h_c^l + m_A^l h_A^l) - (m_c^r h_c^r + m_A^r h_A^r) \right] - T_0 \left[(m_c^r S_c^r + m_A^r S_A^r) - (m_c^l S_c^l + m_A^l S_A^l) \right]$$

$$\dot{W} \leq \left[m_c^l (h_c^l - T_0 S_c^l) + m_A^l (h_A^l - T_0 S_A^l) \right] - \left[m_c^r (h_c^r - T_0 S_c^r) + m_A^r (h_A^r - T_0 S_A^r) \right] \quad (II.4)$$

La fonction $H - T_0 S$ dénommée enthalpie utilisable, est une forme d'une fonction plus générale qu'on désigne sous le nom d'exergie, « Ex ». Le travail maximal récupérable de la pile est donc égal à la diminution d'exergie des corps évoluant entre l'entrée et la sortie de la pile :

$$W_{max} = (Ex)_I - (Ex)_F \quad (II.5)$$

On peut remarquer que dans le cas présent, puisqu'on a supposé $T = T_0$ la fonction: $Ex = H - T_0 S$ s'identifie à la fonction d'état dénommée enthalpie libre :

$$G = H - TS \quad (II.6)$$

On peut donc écrire :

$$\dot{W}_{max} = -\Delta\dot{G} = -\Delta\dot{H} + T_0 \Delta\dot{S} \quad (II.7)$$

$-\Delta\dot{H}$ représente la chaleur dégagée par la réaction qui se produit dans la pile.

$\Delta\dot{S}$ est la variation d'entropie correspondante. Elle peut se calculer à partir des entropies figurant dans les tables pour les corps réagissant et les produits de réaction.

Le coefficient de performance d'une pile à combustible est donné par :

$$\varepsilon_{th} = \frac{\dot{W}}{-\Delta H} \quad (II.8)$$

Le coefficient de performance maximal est donnée par :

$$\varepsilon_{th} = \frac{\Delta \dot{G}}{-\Delta H} = 1 + \frac{T\Delta \dot{S}}{(-\Delta H)} \quad (II.9)$$

Cette valeur limite peut dépasser l'unité, elle dépend essentiellement du signe de $\Delta \dot{S}$.

D'après les loi de l'électrolyse, le travail recueilli est donné par :

$$W = nFE \quad (II.10)$$

où E est la force électromotrice effective de la pile, F la constante de Faraday et n le nombre d'électrons intervenant dans la réaction. Pour une évolution réversible on aura donc :

$$-\Delta G = nFE_{th} \quad (II.11)$$

soit :

$$E_{th} = E_{max} = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (II.12)$$

Cette dernière relation permet de calculer la force électromotrice théorique correspondant à une réaction dont l'équation stoechiométrique est connue.

Le rendement réel de la pile est donné par :

$$\varepsilon = \frac{\text{travail utile}}{\Delta H} = \frac{nFE}{nFE_{th}} \quad (II.13)$$

d'où :

$$\varepsilon = \varepsilon_{th} \frac{E}{E_{th}} \quad (II.14)$$

II.1.b) Relations Thermodynamiques

L'application des lois de la thermodynamique à l'électrochimie fournit diverses relations reliant entre eux les nombreux paramètres caractérisant les réactions électrochimiques, tels que la force électromotrice, les concentrations, les pressions, les températures, les propriétés internes des électrodes et des électrolytes.

Nous prenons pour variables indépendantes T la température, P la pression et q la quantité d'électricité débitée. La fonction caractéristique des composants chimiques réagissant dans la pile est G , enthalpie libre :

$$G = U + PV - TS = H - TS \quad (II.15)$$

d'autre part on a :

$$dU = TdS - PdV - Edq \quad (II.16)$$

on obtient :

$$dG = TdS - PdV - Edq + PdV + VdP - TdS - SdT$$

soit,

$$dG = -SdT + VdP - Edq \quad (\text{II.17})$$

En exprimant que dG est une différentielle totale, nous obtenons les trois relations suivantes:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,q} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,q} \quad (\text{II.18})$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial q}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P,q} \quad (\text{II.19})$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_{T,q} = -\left(\frac{\partial V}{\partial q}\right)_{T,P} \quad (\text{II.20})$$

La relation (II.19) montre que si le fonctionnement réversible de la pile entraîne une variation d'entropie du système, la force électromotrice doit varier lorsque l'on fait varier la température. Dire que le fonctionnement de la pile entraîne une variation d'entropie, revient à dire que le passage du courant doit être accompagné d'un échange de chaleur réversible avec l'ambiance, échange dont le signe s'inverse lorsque l'on inverse le sens du courant. On peut écrire pour cet échange de chaleur :

$$\Delta Q_{T,P} = T\Delta S_{T,P} = T\left(\frac{\partial S}{\partial q}\right)_{T,P} \Delta q = T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P,q} \times \Delta q$$

soit en introduisant le facteur

$$\bar{V} = T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P,q} \quad (\text{II.21})$$

qui a la dimension d'une différence de potentiel :

$$\Delta Q_{T,P} = \bar{V}\Delta q \quad (\text{II.22})$$

On a ainsi obtenu une relation fondamentale entre la chaleur $\Delta Q_{T,P}$ générée par la pile en fonctionnement réversible au milieu extérieur et la variation partielle de la température de sa force électromotrice :

$$\Delta Q_{T,P} = T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P,q} \times \Delta q \quad (\text{II.23})$$

Le terme du premier membre est mesurable par calorimétrie et celui du second membre par mesure de la f.e.m à diverses températures.

On obtient, à l'aide des mêmes relations, l'équation de Gibbs-Helmohotz :

$$\Delta H_{T,P} = -\left[E - T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P,q}\right] \Delta q \quad (\text{II.24})$$

Considérons maintenant l'équation (II.20) ; elle montre que si le passage du courant entraîne une variation de volume du système (le volume des gaz sortant étant différent du volume des gaz entrant), la force électromotrice de la pile doit être fonction de la pression de fonctionnement. Supposons que les gaz qui participent à la réaction électrochimique soient des gaz parfaits obéissant à la loi :

$$PV = RT \quad (\text{II.25})$$

Si m représente l'accroissement du nombre de moles de gaz dû au passage d'une quantité d'électricité (nF) coulomb, avec: n , nombre d'électrons échangés dans les réactions électrochimiques élémentaires, et $F = 96487 C / mole$ (constante de Faraday)

La relation (II.20) s'écrit:

$$P \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_T = - \frac{m}{nF} RT \quad \text{II.26}$$

à température et charge constantes, cette relation prend la forme différentielle:

$$dE = - \frac{m}{nF} RT \frac{dP}{P} \quad \text{II.27}$$

d'où on a par intégration :

$$E - E_0 = - \frac{m}{nF} RT \ln \frac{P}{P_0} \quad \text{II.28}$$

On a ainsi établi les lois essentielles qui relient les variations des forces électromotrices réversibles aux variations de température et de pression.

II.2. Cinétique Electrochimique

Dans ce qui suit, les phénomènes électrochimiques seront traités de manière simplifiée, sans tenir compte des phénomènes de diffusion. Les équations générales qui seront établies serviront de base à notre étude. Nous verrons d'abord, comment la théorie des vitesses absolues de réactions hétérogènes permet de prévoir le comportement à l'équilibre d'une électrode, ensuite comment elle permet d'aborder le comportement en dehors de l'équilibre. Par ailleurs, nous allons étudier l'interface électrode-électrolyte, qui constitue une double couche ionique, et enfin, on verra comment celle-ci influence la cinétique et quelles corrections elle impose aux équations déjà établies.

II.2.a) Etude de la cinétique électrochimique à l'équilibre [4]

Soit le système à l'équilibre :



\dot{A} et \bar{A} sont deux espèces, ioniques ou non, qui ne diffèrent que par une seule charge électronique, d'activité \bar{a} et \dot{a} , distribuées dans un électrolyte support. Les courbes énergie- distance à l'électrode sont schématisées sur la figure ci-après.

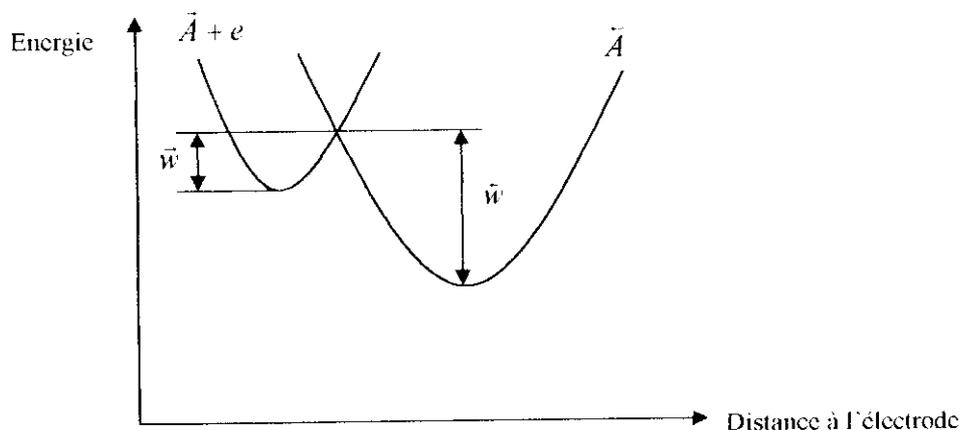


Figure II.1 : courbe énergie- distance à l'équilibre

Elles sont telles que :

\bar{w} représente l'énergie d'activation de réduction d'une particule élémentaire \bar{A} .

\bar{w} représente l'énergie d'activation d'oxydation d'une particule élémentaire \bar{A} .

La théorie des vitesses absolues des réactions (théorie de Eyring) montre que les constantes de vitesse $k_{\bar{w}}$ et $k_{\bar{w}}$ sont telles que :

$$k_{\bar{w}} = \left(\frac{kT}{h} \right) \exp\left(-\frac{\bar{w}}{RT} \right) \quad (\text{II.30})$$

$$k_{\bar{w}} = \left(\frac{kT}{h} \right) \exp\left(-\frac{\bar{w}}{RT} \right) \quad (\text{II.31})$$

avec :

h : constante de planck.

k : constante de Boltzmann.

R : constante des gaz parfaits.

Ici, on admet que toute particule de réactif parvenant à l'état activé franchit effectivement la barrière de potentiel, on dit dans ce cas que le facteur de transmission est égal à l'unité. Les deux réactions à l'équilibre ont donc pour vitesse électrochimique, les densités de courant suivantes :

$$i_{\bar{w}} = k_{\bar{w}} \cdot \bar{a} \cdot F \quad (\text{II.32})$$

$$i_{\bar{w}} = k_{\bar{w}} \cdot \bar{a} \cdot F \quad (\text{II.33})$$

avec :

$$i_{\bar{w}} = i_{\bar{w}} - i^0 \quad (\text{II.34})$$

où : i^0 est le courant d'échange du système $(\bar{A}, \bar{A}; \bar{a}, \bar{a})$ dans l'électrolyte utilisé.

On a donc :

$$i^0 = \left(\frac{kT}{h} \right) \bar{a} F \exp\left(-\frac{\bar{w}}{RT} \right) = \left(\frac{kT}{h} \right) \bar{a} F \exp\left(-\frac{\bar{w}}{RT} \right) \quad (\text{II.35})$$

d'où, on a le rapport des activités :

$$\frac{\bar{a}}{\bar{a}} = \exp\left(\frac{(-\bar{w} + \bar{w})}{RT} \right) \quad (\text{II.36})$$

Le potentiel électrochimique du système par :

$$E' = -\frac{\Delta G_{\bar{a}, \bar{a}}}{F} = \frac{\bar{w} - \bar{w}}{F} \quad (\text{II.37})$$

Ce potentiel est défini dans une échelle de potentielle propre au système, où le zéro correspond à l'égalité des activités :

$$\bar{a} = \bar{a} = 1 \text{ (force ionique nulle)} \quad (\text{II.38})$$

Si le potentiel est repéré par rapport à un autre système par un potentiel E_0 , le système $(\bar{A}, \bar{A}; \bar{a}, \bar{a})$ prend cette nouvelle échelle le potentiel E tel que :

$$E = E' + E_0 \quad (\text{II.39})$$

l'équation (II.36) devient :

$$\frac{\bar{a}}{\bar{a}} = \exp\left(\frac{-F(E - E_0)}{RT} \right) \quad (\text{II.40})$$

d'où l'expression suivante pour le potentiel électrochimique :

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\bar{a}}{\bar{a}'} \right) \quad (II.41)$$

On retrouve ici la formule thermodynamique qui donne, par rapport à un potentiel pris comme origine, le potentiel d'un système ne mettant en jeu qu'un électron, en fonction de son potentiel normal vrai (E_0) et des activités des espèces oxydées et réduites.

Remarque : Si les activités sont exprimées en équivalent gramme par cm^3 , les constantes de vitesse k sont exprimées en cm/s . Cette équation aux dimensions sera différente si le processus fait appel à des ions absorbés : dans ce cas, les activités seront exprimées en équivalent gramme par cm^2 et la constante de vitesse en (s^{-1}).

II.2.b) Comportement en dehors de l'équilibre [4]

Tout facteur qui modifie l'énergie d'activation, modifie la vitesse d'évolution du phénomène. Dans le cas particulier de la cinétique électrochimique, ce rôle sera joué par l'application d'un potentiel différent du potentiel à l'équilibre.

La courbe énergie-distance à l'électrode, relative au groupe ($\bar{A} + e$) a une position verticale qui dépend de la tension à l'électrode. Si le potentiel appliqué à l'électrode est modifié de η (volt), la courbe correspondante va subir une translation verticale de ($e \eta$) électron volt (voir figure ci-dessous).

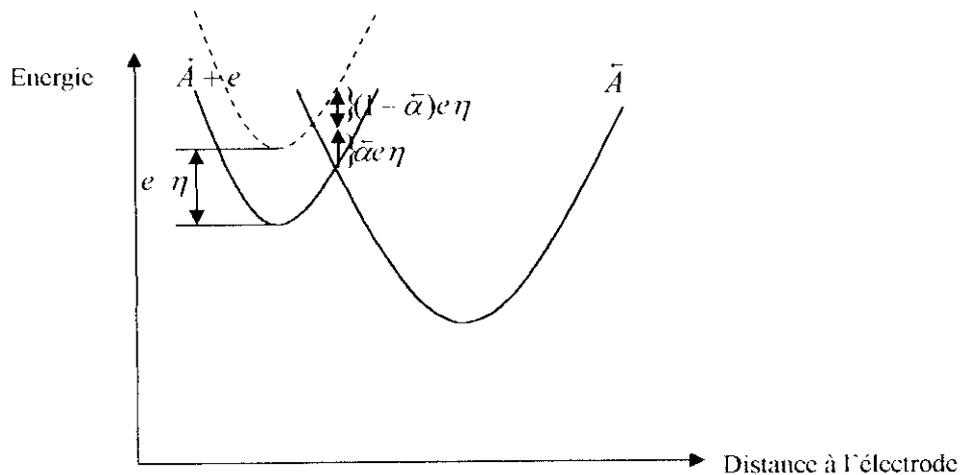


Figure II.2 : courbe énergie- distance hors d'équilibre

On voit sur cette figure, que ceci modifie les énergies d'activation des deux phénomènes d'oxydation et de réduction. De simples considérations géométriques sur la figure, montre qu'une partie de l'énergie ainsi apportée favorise ou défavorise les phénomènes. Dans le cas représenté, le processus de réduction est favorisé, l'énergie d'activation de réduction est diminuée de $\bar{\alpha} F \eta$, par contre, l'énergie d'activation d'oxydation est augmentée de $\bar{\alpha} F \eta$. Avec :

$$\bar{\alpha} + \alpha = 1 \quad (II.42)$$

Les paramètres $\bar{\alpha}$ et α sont appelés coefficients de transfert de la réaction.

Les densités de courant deviennent :

$$\tilde{i}_\eta = \left(\frac{kT}{h}\right) \tilde{a} \exp\left(-\frac{(\tilde{w} - \tilde{\alpha}l'\eta)}{RT}\right) \quad (\text{II.43})$$

et :

$$\dot{i}_\eta = \left(\frac{kT}{h}\right) \dot{a} \exp\left(-\frac{(\tilde{w} + \tilde{\alpha}l'\eta)}{RT}\right) \quad (\text{II.44})$$

avec une densité de courant nette :

$$\tilde{I}_\eta = \dot{i}_\eta - \tilde{i}_\eta = i^0 \left[\exp\left(\frac{\tilde{\alpha}l'\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\tilde{\alpha}l'\eta}{RT}\right) \right] \quad (\text{II.45})$$

On voit d'après cette équation que, si l'équilibre est très déplacé en faveur du processus de réduction et que si $\tilde{\alpha}$ est du même ordre de grandeur que $\tilde{\alpha}$, le second terme du membre de droite peut être négligé devant le premier, et on aura :

$$\tilde{I}_\eta = i^0 \exp\left(\frac{F\tilde{\alpha}\eta}{RT}\right) \quad (\text{II.46})$$

d'où, on tire le potentiel :

$$\eta = \frac{RT}{F\tilde{\alpha}} \log\left(\frac{\tilde{I}_\eta}{i^0}\right) \quad (\text{II.47})$$

Pour une réaction à n électrons, cette équation se généralise comme suit :

$$\eta = \frac{RT}{nF\tilde{\alpha}} \log\left(\frac{\tilde{I}_{\eta(n)}}{i_{(n)}^0}\right) \quad (\text{II.48})$$

avec :

$$i_{(n)}^0 = n \left(\frac{kT}{h}\right) \tilde{a} l' \exp\left(-\frac{n\tilde{w}}{RT}\right) = n \left(\frac{kT}{h}\right) \dot{a} l' \exp\left(-\frac{n\tilde{w}}{RT}\right) \quad (\text{II.49})$$

Cette équation exprime le loi de Tafel, qui stipule que la surtension (η) varie linéairement en fonction du logarithme de l'intensité du courant, à une température déterminée, et dans une zone où le coefficient de transfert peut être considéré comme constant.

II.3. La polarisation

Afin de pouvoir déterminer le potentiel réel des piles à combustible, trois pertes dues aux trois phénomènes de polarisation suivants sont à retrancher de l'équation de Nernst : la polarisation d'activation, la polarisation ohmique et la polarisation de concentration.

II.3.a) La polarisation d'activation

La perte de potentiel due à la polarisation d'activation est donnée par l'équation semi empirique de Tafel (voir § ci-dessus):

$$\eta_{act} = \frac{RT}{nF\tilde{\alpha}} \log\left(\frac{\tilde{I}_{\eta(n)}}{i_{(n)}^0}\right) \quad (\text{II.48})$$

II.3.b) La polarisation ohmique

Elle exprime la résistance au flux des ions dans l'électrolyte et au flux des électrons à travers les électrodes. L'électrolyte et la pile à combustible obéissent à la loi d'ohm, donc les pertes ohmiques peuvent être exprimés ainsi :

$$\eta_{ohm} = iR \quad (II.50)$$

où i : est l'intensité de courant à travers la pile, et R la résistance totale de la pile.

II.3.c) La polarisation de concentration [6]

Elle existe lorsque les ions ne sont pas transportés à (ou de) l'électrode aussi rapidement qu'ils sont consommés ou créés. Le flux massique à travers la surface de l'électrode pour une espèce donnée peut être décrit par la première loi de Fick régissant la diffusion, par conséquent l'intensité du courant transporté par l'espèce sera donnée par :

$$i = \frac{nFD(C_B - C_S)}{\delta} \quad (II.51)$$

avec :

- D : coefficient de diffusion de l'espèce réactive.
- C_B : sa plus grande concentration à travers l'électrode.
- C_S : sa concentration à la surface de l'électrode.
- δ : épaisseur de la couche de diffusion.

La densité de courant limite i_l est une mesure du flux maximal des réactifs arrivant à l'électrode. Il a lieu quand $C_S = 0$, et est donné par :

$$i_l = \frac{nFD C_B}{\delta} \quad (II.52)$$

d'où :

$$\frac{C_S}{C_B} = 1 - \frac{i}{i_l} \quad (II.53)$$

L'équation de Nernst des espèces réactives dans des conditions d'équilibre est donnée par :

$$E_{i,0} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_B \quad (II.54)$$

Quand le courant circule, la concentration surfacique devient inférieure à la plus grande concentration, l'équation de Nernst devient :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_S \quad (II.55)$$

La différence de potentiel ΔE produite par le changement de concentration est appelée polarisation de concentration :

$$\Delta E = \eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_S}{C_B} \quad (II.56)$$

En substituant l'équation (II.53) dans l'équation (II.56), on obtient :

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_l} \right) \quad (II.57)$$

Dans cette analyse, on a supposé la polarisation d'activation négligeable. La densité de courant de transfert de charges est tellement grande que l'on néglige la polarisation d'activation en comparaison avec la polarisation de concentration.

Les polarisations d'activation et de concentration existent à l'anode et à la cathode des piles à combustible. La polarisation totale au niveau de chacune des électrodes est donnée par :

$$\eta_{anode} = \eta_{act,a} + \eta_{conc,a} \quad (II.58.a)$$

et :

$$\eta_{cathode} = \eta_{act,c} + \eta_{conc,c} \quad (II.58.b)$$

Le potentiel aux électrodes sera donnée par :

$$V_{anode} = E_{anode} + |\eta_{anode}| \quad (II.59.a)$$

et :

$$V_{cathode} = E_{cathode} - |\eta_{cathode}| \quad (II.59.b)$$

Le flux de courant a pour effet d'augmenter le potentiel à l'anode et de le diminuer à la cathode, réduisant ainsi la tension de la pile. Cette dernière est donnée par :

$$V_{cell} = V_{cathode} - V_{anode} - iR \quad (II.60)$$

$$V_{cell} = (E_{cathode} - |\eta_{cathode}|) - (E_{anode} + |\eta_{anode}|) - iR$$

$$V_{cell} = \Delta E_e - |\eta_{cathode}| - |\eta_{anode}| - iR \quad (II.61)$$

L'un des objectifs recherchés pour améliorer les performances des piles à combustibles est de diminuer la polarisation de telle manière à rapprocher la tension de la pile V_{cell} de la tension à l'équilibre ΔE_e . Pour atteindre cet objectif, les recherches sont orientées vers l'amélioration de la structure des électrodes, l'obtention d'électrolytes de meilleure conductivité, la réduction de l'épaisseur des différents composants de la pile...

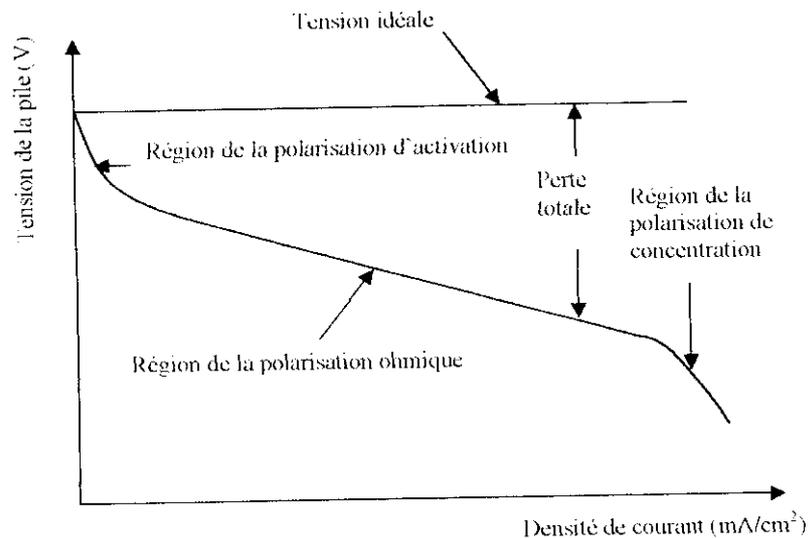


Figure II.3 [5]: Caractéristique densité de courant-potential d'une pile à combustible.

**CHAPITRE III : MODELISATION DES BILANS MASSIQUES
DANS UNE PILE A COMBUSTIBLE
A MEMBRANE ECHANGEUSE DE PROTONS (PEMFC)**

Le modèle qui sera présenté ici est un modèle unidimensionnel, considérant une pile isotherme en régime stationnaire et se basant sur l'établissement des bilans massiques à travers la pile. Les équations traduisent les transferts de masse à travers les électrodes poreuses, fondés sur des diffusivités corrigées pour tenir compte de la porosité ; ainsi que les transferts de masse à travers la membrane électrolytique, fondés sur des paramètres de transfert (diffusion et drainage électro-osmotique) obtenus expérimentalement [8].

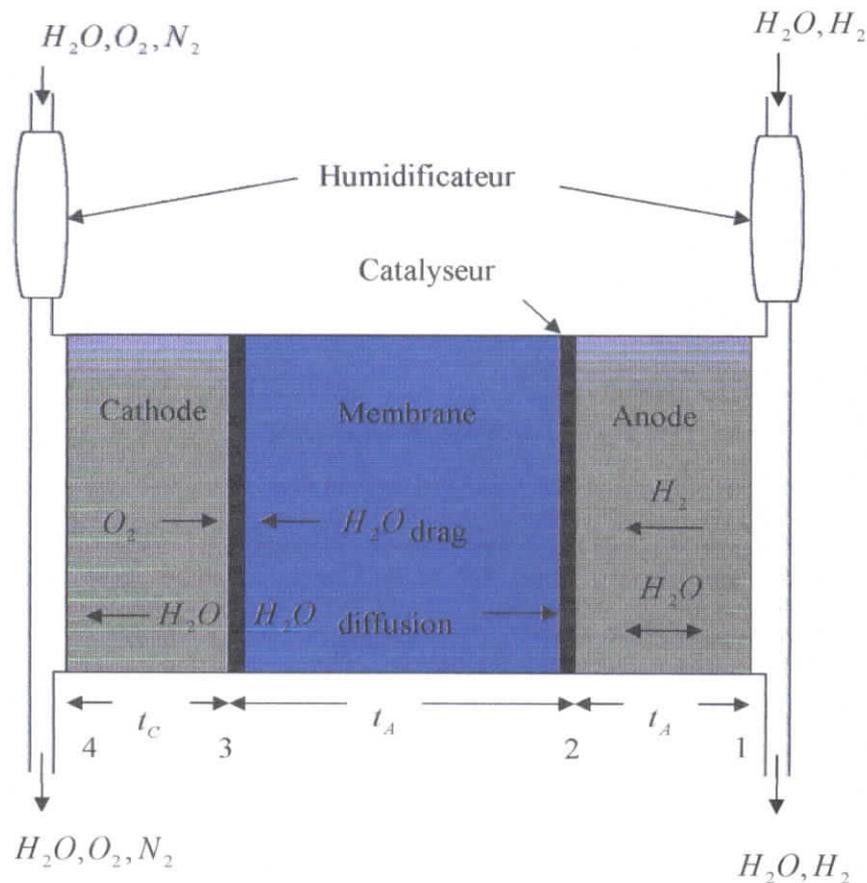


Figure III.1 : Schéma du modèle d'une pile à combustible de type PEMFC.

III.1. Aspects généraux du modèle

Comme elle a été décrite dans le chapitre « généralités sur les piles à combustible », la pile PEMFC comporte 5 zones : les deux canaux d'amenée de combustible et de comburant, les deux électrodes à travers lesquelles les gaz diffusent et enfin la membrane électrolyte (figure III.1). Dans l'étude qui va suivre, nous nous intéresserons en premier lieu à établir la distribution de la concentration d'eau à travers la pile, considérée isotherme et dans son régime de fonctionnement permanent. Pour ce faire, nous avons besoin de fixer les valeurs de certains paramètres dont :

- La densité de courant de la pile J (A/cm^2).
- La température de la pile T_{cell} ($^{\circ}C$).
- La pression régnant au niveau de l'anode et de la cathode P (atm).
- La température de saturation T_{sat} ($^{\circ}C$).
- Les flux des gaz combustible et comburant.
- Les flux d'eau accompagnant les écoulements des gaz combustible et comburant sont déterminés par la température des saturateurs se trouvant à l'entrée de la pile et la température de la pile elle-même.

La vapeur d'eau saturée, contenue dans les flux de combustible et de comburant, est en équilibre à la température des humidificateurs. Par conséquent, si la température de la pile est inférieure à celle de l'humidificateur, des gouttelettes pourraient apparaître dans les courants gazeux lorsqu'ils entrent en contact avec les électrodes, ces gouttelettes subissent une réévaporation dans les canaux d'amenée si la pression du fluide, supposé homogène, devient inférieure à la pression de saturation.

Le modèle pourrait considérer l'entraînement des gouttelettes comme un mécanisme de transport pour l'eau sans avoir à préciser les détails. Signalons seulement ici que, si des gouttelettes sont présentes en excès, cela risquerait d'entraîner le « noyage » de l'électrode.

Les flux réactifs entrent dans la pile des côtés anodique et cathodique avec la même fraction molaire de vapeur d'eau. Une partie de ces flux diffusent à travers l'électrode : c'est ainsi que l'hydrogène et la vapeur d'eau diffusent à travers l'anode, tandis que l'oxygène, l'azote et la vapeur d'eau diffusent à travers la cathode ; le restant des flux se dirige vers la sortie des canaux.

Bernardi décrit une approche pour modéliser la diffusion des gaz à travers l'électrode, reposant sur les équations de Stefan-Maxwell régissant l'inter-diffusion des gaz à travers un milieu poreux [8]. Pour des raisons de simplicité, on ne tiendra pas compte de la présence des gouttelettes d'eau dans les pores de l'électrode.

En supposant une distribution uniforme de l'activité de l'eau à l'interface électrode/membrane, on pourrait déterminer la teneur locale en eau de la membrane à cet interface.

III.2. Modèle Mathématique

III.2.a) Equations de continuité dans les canaux

Nous allons établir à présent les bilans de conservation des flux qui traversent la pile. Pour ce faire, portons notre attention sur les 5 zones de la pile définies précédemment ainsi que sur les 4 interfaces de séparation entre ces zones (se référer à la figure III.1).

Nous allons nous intéresser aux flux suivants :

- N_{H_2} : flux molaire de l'hydrogène.
- N_{wa} : flux molaire de vapeur d'eau à travers l'interface 1.
- N_{wc} : flux molaire de vapeur d'eau à travers l'interface 4.
- N_{N_2} : flux molaire d'azote.
- N_{O_2} : flux molaire d'oxygène.

Les flux molaires d'hydrogène et de vapeur d'eau sont considérés positifs lorsqu'ils s'écoulent de gauche à droite dans le sens des indices d'interfaces croissant, tandis que le flux molaire d'oxygène est considéré positif dans le sens opposé.

Soit (I) le flux molaire d'eau produite à la cathode et (α) le rapport du flux net d'eau à travers la membrane sur le flux de production d'eau à la cathode.

Les flux molaires d'hydrogène et d'oxygène accédant aux électrodes à travers les interfaces 1 et 4 respectivement sont déterminés en fonction de (I) à partir de la réaction d'oxydoréduction de la pile :



Il vient immédiatement en considérant cette réaction :

$$N_{H_2,1} = I \quad (III.2)$$

et :

$$N_{O_2,4} = \frac{N_{H_2,1}}{2} = \frac{I}{2} \quad (III.3)$$

On a bien sûr pour l'eau :

$$N_{wa} = \alpha N_{\text{produite à la cathode}} = \alpha I \quad (III.4)$$

et :

$$N_{wc} = N_{\text{produite à la cathode}} + N_{\text{net dans la membrane}} = I + \alpha I = (1 + \alpha)I \quad (III.5)$$

A l'anode et à la cathode, les flux gazeux sont supposés homogènes. A l'entrée de l'anode et de la cathode, ces flux sont supposés saturés de vapeur d'eau, ceci nous permet de calculer les fractions molaires de vapeur d'eau à l'entrée des canaux d'amenée :

$$x_{wa}^I = \frac{P_a^{sat}}{P_a}, x_{wc}^I = \frac{P_c^{sat}}{P_c} \quad (III.6)$$

Déterminons les fractions molaires des différentes espèces aux interfaces 1 et 4 :

1) Coté Anode :

Le principe de conservation de la masse appliqué pour l'eau à travers le canal anodique donne :

$$N_{wa} = N_{wa}^I - N_{wa}^L \quad (III.7)$$

où les flux N_{wa}^I et N_{wa}^L sont déterminés de la façon suivante :

on a par définition :

$$x_{wa}^I = \frac{N_{wa}^I}{N_{wa}^I + N_{H_2}^I} \quad (III.8)$$

d'où :

$$N_{wa}^I = \frac{x_{wa}^I N_{H_2}^I}{1 - x_{wa}^I} = \frac{x_{wa}^I v_{H_2} N_{H_2,1}}{1 - x_{wa}^I} \quad (III.9)$$

soit enfin :

$$N_{wa}^I = \frac{x_{wa}^I v_{H_2} I}{1 - x_{wa}^I} \quad (III.10)$$

On a aussi par définition :

$$x_{wl} = \frac{N_{wa}^L}{N_{wa}^L + N_{H_2}^L} \quad \text{d'où : } N_{wa}^L = \frac{x_{wl} N_{H_2}^L}{1 - x_{wl}} = \frac{x_{wl} (N_{H_2}^I - N_{H_2,1})}{1 - x_{wl}} \quad (III.11)$$

ou encore :

$$N_{wa}^L = \frac{x_{wl} (v_{H_2} - 1)I}{1 - x_{wl}} \quad (III.12)$$

où : $v_{H_2} = \frac{N_{H_2}^I}{N_{H_2,1}}$ est un coefficient stoechiométrique.

En substituant les équations (III.10),(III.12) dans (III.7) , on obtient :

$$\alpha I = \frac{x_{wa}^l v_H I}{1 - x_{wa}^l} - \frac{x_{wl} (v_H - 1) I}{1 - x_{wl}} \quad (\text{III.13})$$

d'où :

$$x_{wl} = \frac{v_H x_{wa}^l - \alpha(1 - x_{wa}^l)}{x_{wa}^l - \alpha(1 - x_{wa}^l) + v_H - 1} \quad (\text{III.14})$$

2) Côté Cathode :

Le principe de conservation de la masse appliqué pour les 3 espèces existantes à travers le canal cathodique conduit aux trois équations suivantes :

$$N_{O_2}^l - N_{O_2}^c = N_{O_2} \quad (\text{III.15})$$

$$N_{wc}^l - N_{wc}^c = N_{wc} \quad (\text{III.16})$$

$$N_{N_2}^l - N_{N_2}^c = 0 \quad (\text{III.17})$$

Pour déterminer les flux $N_{O_2}^l, N_{wc}^l, N_{N_2}^l$; procédons de la façon suivante :

Soit : $x_{O_N} = 0.21$ la fraction molaire d'oxygène dans l'air sec.

On a :

$$x_{O_2}^l = \frac{N_{O_2}^l}{N_{O_2}^l + N_{N_2}^l + N_{wc}^l} = \frac{N_{O_2}^l}{N_{O_2}^l + N_{N_2}^l} \cdot \frac{N_{O_2}^l + N_{N_2}^l}{N_{O_2}^l + N_{N_2}^l + N_{wc}^l} = x_{O_N} (1 - x_{wc}^l) \quad (\text{III.18})$$

Posons : $v_O = \frac{N_{O_2}^l}{N_{O_2,4}^l}$ un autre coefficient stœchiométrique .

$$\text{On aura alors : } N_{O_2}^l = v_O N_{O_2,4}^l = v_O \frac{I}{2} \quad (\text{III.19})$$

Par ailleurs :

$$x_{wc}^l = \frac{N_{wc}^l}{N_{O_2}^l + N_{wc}^l + N_{N_2}^l} \quad (\text{III.20})$$

d'où :

$$N_{wc}^l = x_{wc}^l (N_{O_2}^l + N_{wc}^l + N_{N_2}^l) = x_{wc}^l \frac{N_{O_2}^l}{x_{O_N} (1 - x_{wc}^l)} \quad (\text{III.21})$$

soit encore ; en tenant compte de l'équation (III.19):

$$N_{wc}^l = \frac{v_O x_{wc}^l I}{2 x_{O_N} (1 - x_{wc}^l)} \quad (\text{III.22})$$

Pour l'azote, on a :

$$N_{N_2}^l = \frac{N_{N_2}^l}{N_{N_2}^l + N_{O_2}^l} \cdot (N_{O_2}^l + N_{N_2}^l) = (1 - x_{O_N}) \cdot N_{O_2}^l \cdot \left(\frac{N_{O_2}^l + N_{N_2}^l}{N_{O_2}^l} \right) \quad (\text{III.23})$$

soit :

$$N_{N_2}^l = \left(\frac{1 - x_{O_N}}{x_{O_N}} \right) \cdot N_{O_2}^l = \frac{v_O I (1 - x_{O_N})}{2 x_{O_N}} \quad (\text{III.24})$$

En substituant (III.19),(III.22),(III.24) dans (III.15),(III.16),(III.17) on obtient les égalités suivantes :

$$N_{O_2}^c = N_{O_2}^l - N_{O_2,4}^l = v_O \frac{I}{2} - \frac{I}{2} = (v_O - 1) \frac{I}{2} \quad (\text{III.25})$$

$$N_{N_2}^l = N_{N_2}^i \cdot \frac{v_{O_2} J (1 - x_{O_2}^i)}{2x_{O_2}^i} \quad (III.26)$$

Le flux total à la sortie du canal cathodique est obtenu en additionnant les flux sortants des 3 espèces:

$$N_{total,C}^l = N_{H_2O}^l + N_{O_2}^l + N_{N_2}^l = \left(\frac{v_{O_2}}{2(1 - x_{H_2O}^i)} + \alpha + \frac{1}{2} \right) J \quad (III.27)$$

A ce stade, il est possible de calculer les fractions molaires de vapeur d'eau et d'oxygène à l'interface cathode/canal, x_{H_2O} et x_{O_2} :

$$x_{H_2O}^i = \frac{N_{H_2O}^l}{N_{total,C}^l} = \frac{x_{H_2O}^i v_{H_2O} + 2(1 + \alpha)(1 - x_{H_2O}^i) x_{O_2}^i}{v_{O_2} + (2\alpha + 1)(1 - x_{H_2O}^i) x_{O_2}^i} \quad (III.28)$$

$$x_{O_2}^i = \frac{N_{O_2}^l}{N_{total,C}^l} = \frac{(v_{O_2} - 1)(1 - x_{H_2O}^i) x_{O_2}^i}{v_{O_2} + (2\alpha + 1)(1 - x_{H_2O}^i) x_{O_2}^i} \quad (III.29)$$

Ainsi, après avoir déterminé les fractions molaires x_{H_2O} , x_{H_2} , x_{O_2} pour un rapport α donné, nous pouvons nous pencher sur le processus de transport d'eau à travers les électrodes et la membrane dans le but de calculer les fractions molaires des différentes espèces aux interfaces 2 et 3, ainsi que la distribution de la teneur en eau à travers la membrane.

III.2.b) Processus de diffusion des différentes espèces à travers les électrodes

En supposant que les mélanges gazeux du côté anode et du côté cathode se comportent comme des gaz parfaits, on peut utiliser l'équation de Stéphan-Maxwell qui régit la diffusion des réactifs à travers l'électrode :

$$\frac{dx_i}{dy} = \sum_j \frac{x_i N_j - x_j N_i}{PD_{ij}} \quad (III.30)$$

où : y est un abscisse suivant l'épaisseur de l'électrode, il est croissant dans le sens de l'écoulement.

PD_{ij} : est le produit de la pression par la diffusivité pour les espèces i, j . il est donné par la relation suivante :

$$PD_{ij} = a \left(\frac{T}{\sqrt{T_{ci} \cdot T_{cj}}} \right)^b (p_{ci} p_{cj})^1 (T_{ci} \cdot T_{cj})^2 \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^2 \xi^3 \quad (III.31)$$

où : ξ est la correction de Bruggemann pour tenir compte de la porosité de l'électrode.

a 0.002745 et b 1.832 pour H_2, O_2, N_2 .

a 0.000364 et b 2.334 pour la vapeur d'eau.

Pour la diffusion binaire, on utilisera la moyenne arithmétique des coefficients a, b , c'est-à-dire:

$$\bar{a}_{ij} = \frac{a_i + a_j}{2} \quad \text{et} \quad \bar{b}_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (III.32)$$

Le gradient de pression sera négligé, puisque les pressions à l'anode et à la cathode sont égales, on ne prendra en compte donc que le gradient de concentration.

Du côté anode, on assiste à la diffusion de l'hydrogène et de la vapeur d'eau. Pour cette diffusion binaire, l'équation de Stéphan-Maxwell donne pour le gradient de la concentration d'eau à travers l'anode :

$$\frac{dx_{wa}}{dy} = \frac{RTI}{P_a D_{wH} [x_{wa}(1+\alpha) - \alpha]} \quad \text{avec : } x_{wa} = x_{wl} \quad \text{pour } y = 0 \quad (\text{III.33})$$

En intégrant cette équation sur toute l'épaisseur de l'anode, on obtient pour la concentration de l'eau à l'interface 2 :

$$x_{w2} = \left(x_{wl} - \frac{\alpha}{1+\alpha} \right) \exp\left(\frac{RTI(1+\alpha)t_a}{P_a D_{wH}} \right) + \frac{\alpha}{1+\alpha} \quad (\text{III.34})$$

Du côté cathode, il y a diffusion de l'oxygène, de l'azote et de la vapeur d'eau. Les gradients de concentration d'oxygène et de vapeur d'eau à travers la cathode satisfont le système différentiel suivant, obtenu bien sûr par application de l'équation de Stéphan-Maxwell :

$$\frac{dx_o}{dy'} = -\frac{RTI}{P_c} \left[\frac{x_o(1+\alpha) + 0.5x_{wc}}{D_{wO}} + \frac{0.5(1-x_{wc}-x_o)}{D_{ON}} \right] \quad (\text{III.35})$$

$$\frac{dx_{wc}}{dy'} = \frac{RTI}{P_c} \left[\frac{(1-x_o-x_{wc})(1+\alpha)}{D_{wN}} + \frac{0.5x_{wc}+x_o(1+\alpha)}{D_{wO}} \right] \quad (\text{III.36})$$

Avec les conditions aux limites suivantes :

$$x_{wc} = x_{w4} \quad \text{et} \quad x_o = x_{o4} \quad \text{pour } y' = 0.$$

Ce système sera résolu par la méthode de Runge-Kutta et les fractions molaires de la vapeur d'eau seront connues de chaque côté de la membrane.

III.2.c) Mécanisme de circulation de l'eau à travers la membrane

Dans ce paragraphe, nous allons présenter une modélisation concernant le mécanisme de circulation de la vapeur d'eau à travers la membrane.

En se plaçant en régime de fonctionnement permanent, la teneur en eau de la membrane au niveau de l'interface anodique (interface 2) sera déterminée par l'activité de la vapeur d'eau à cette interface, cette dernière est donnée par : $\left(\frac{x_w P}{P_{sat}} \right)$.

où P_{sat} , la tension de la vapeur d'eau, est donnée par la relation empirique suivante :

$$\log_{10}(P_w^{sat}) = -2.1794 + 0.02953 \cdot T - 9.1837 \cdot 10^{-5} T^2 + 1.4454 \cdot 10^{-7} T^3 \quad (\text{III.37})$$

En pesant des membranes, préalablement amenées dans un état d'équilibre au dessus de solutions aqueuses de Chlorures de Lithium de différentes concentrations, Zawdzinski a pu mesurer le contenu en eau des membranes en fonction de l'activité de la vapeur d'eau, dans le cas de membranes en « Nafion 117 ». La figure (III.2) montre la courbe des résultats pour une température de 30°C.

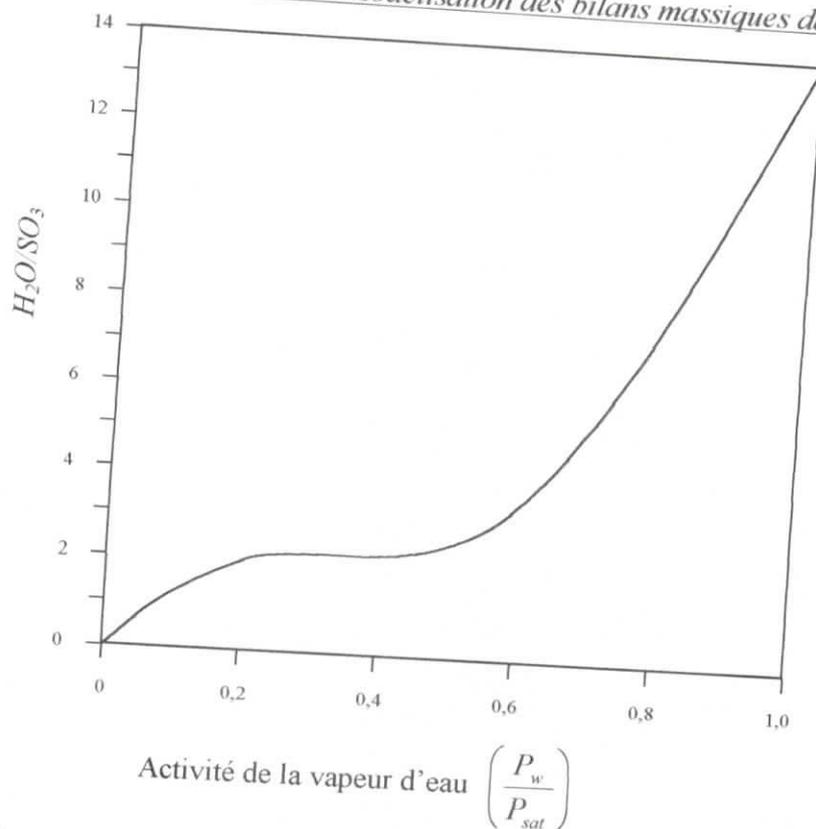


Figure III.2 : teneur en eau d'une membrane en Nafion 117 mesurée à 30°C en fonction de l'activité d'eau .

Le contenu en eau λ , est présenté comme le rapport du nombre de molécules d'eau sur le nombre de sites de charge $SO_3^- H^+$. Une corrélation de ces résultats expérimentaux donnant λ en fonction de l'activité de la vapeur d'eau (a) est :

$$\lambda_{(30^\circ C)} = 0.043 + 17.81a - 39.85a^2 + 36.0a^3 \quad 0 \leq a \leq 1 \quad (\text{III.38.a})$$

Relevons au passage, d'après la courbe, que la valeur mesurée de λ pour une vapeur d'eau saturée ($P_w = P_{sat}$) à 30°C est de 14 molécules d'eau par site de charge ($SO_3^- H^+$).

Dans le cas présent, nous ne disposons pas de données expérimentales pour une température d'équilibre de 80°C, aussi admettons nous que les données ci-dessus obtenues pour une température de 30°C s'appliquent à la membrane se trouvant à une température d'équilibre de 80°C. Cet argument a été utilisé par Springer [8].

Les mesures expérimentales ont révélé également que lorsqu'une membrane, séchée partiellement, est immergée dans de l'eau liquide, λ pourrait atteindre des valeurs aussi élevées que 22, lorsque l'eau est portée à la température d'ébullition et 16.8, lorsque la température est de 80°C. Pour les besoins de la présente modélisation, nous admettrons que λ va croître de façon linéaire de 14 à 16.8 la fraction molaire d'eau dépassera la fraction saturante et passera de $x_{w,sat}$ à $3x_{w,sat}$; c'est-à-dire qu'on aura :

$$1 \leq \frac{x_w P}{P_{sat}} \leq 3, \lambda = 14 + 1.4 \left(\frac{x_w P}{P_{sat}} - 1 \right) \quad (\text{III.38.b})$$

D'après les mesures de Springer et al, chaque proton H^+ transporté par le champ électrique à travers la membrane est accompagné par un certain nombre de molécules d'eau, qui est de 2.5 ± 0.2 pour une membrane intensément hydratée ($\lambda = 22$).

D'autre part, en se basant sur le travail de La Conti et al, on supposera que le coefficient de drainage de l'eau est linéairement proportionnel à la teneur en eau de la membrane. Ainsi, pour un complexe $H^+(H_2O)_n$ migrant à travers la membrane à 80°C , le nombre de molécules d'eau par proton « n_{drag} » sera donné par :

$$n_{\text{drag}} = \frac{2.5\lambda}{22} \quad (\text{III.39})$$

Le flux d'eau transporté par drainage sera donc donné par :

$$N_{w,\text{drag}} = n_{\text{drag}}(2I) \quad (\text{III.40})$$

Après avoir déterminé le flux de drainage de l'eau à travers la membrane, cherchons le flux diffusionnel. Pour ce faire, il faudra déterminer le coefficient d'intra-diffusion de l'eau à travers la membrane en Nafion 117 ; ce coefficient établit la proportionnalité entre le flux de diffusion d'eau et le gradient du potentiel chimique, selon l'équation :

$$N_{w,\text{diff}} = \frac{-D'_w c_w}{RT} \nabla \mu = \frac{-D'_w c_w}{RT} \nabla (RT \ln a) = -D'_w c_w \frac{d(\ln a)}{d\lambda} \frac{d\lambda}{dy'} \quad (\text{III.41})$$

En vue de prendre en compte l'augmentation du volume de la membrane à cause de son hydratation, on introduit une correction qui consiste à multiplier l'épaisseur de la membrane sèche par un facteur $(1+S\lambda)$. Dans le même ordre d'idées, on introduit le coefficient de diffusion corrigé D_λ qui établit la proportionnalité entre le flux et le gradient par rapport à l'abscisse (y) rapportée à la membrane sèche, le flux par diffusion s'écrira alors :

$$N_{w,\text{diff}} = -D'_w c_w \frac{d(\ln a)}{d\lambda} \frac{d\lambda}{dy'} = -D' \left(\frac{\lambda \rho_{\text{dry}}}{(1+S\lambda)^2} \frac{M_m \lambda da}{a d\lambda} \right) \frac{d\lambda}{dy} \quad (\text{III.42})$$

$$N_{w,\text{diff}} = -\frac{\rho_{\text{dry}}}{M_m} D_\lambda \frac{d\lambda}{dy} \quad (\text{III.43})$$

En tenant compte de l'équation (III.38) donnant λ en fonction de a , le coefficient de diffusion corrigé pourra s'exprimer par :

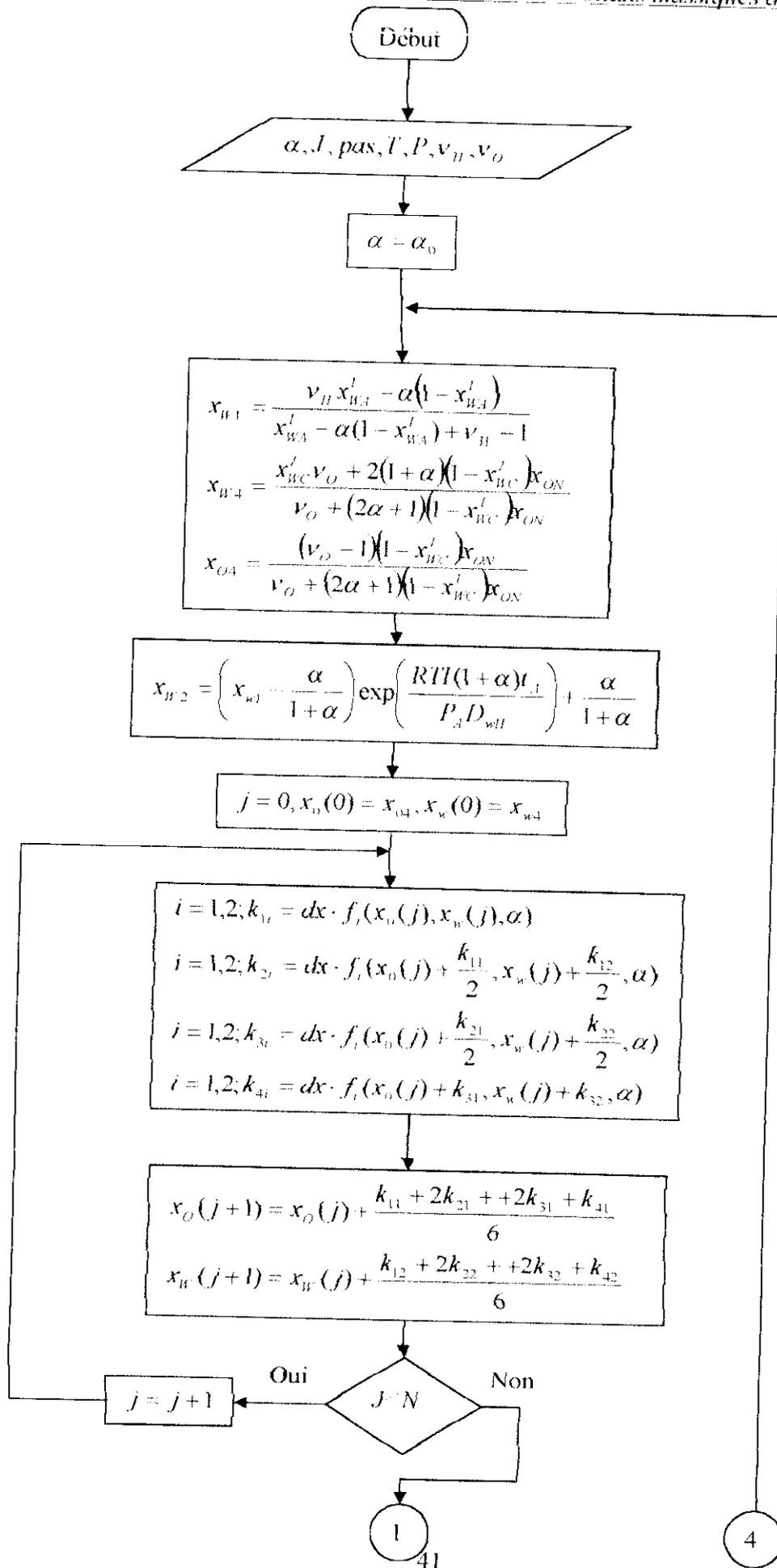
$$D_{\lambda,30^\circ\text{C}} = \left(\frac{1}{(1+S\lambda)^2} \cdot \frac{\lambda}{a(17.81 - 79.7a + 108a^2)} \right) \quad (\text{III.44})$$

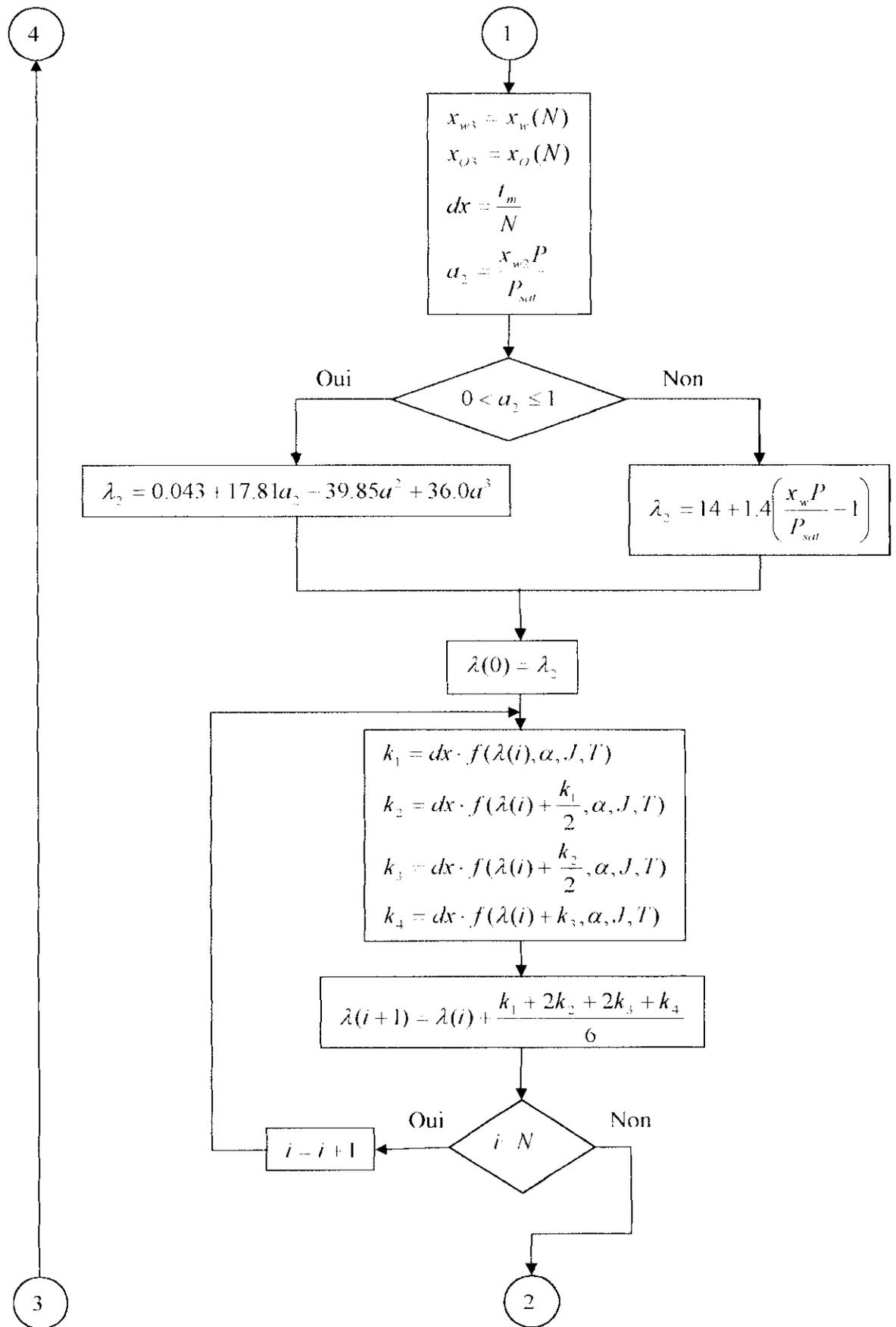
La valeur du paramètre (S), figurant dans le facteur de correction de l'épaisseur de la membrane, s'obtient par la double mesure de l'épaisseur de la membrane, une première fois sèche et une deuxième fois saturée d'eau. Dans le cas présent la valeur obtenue est $S=0.0126$.

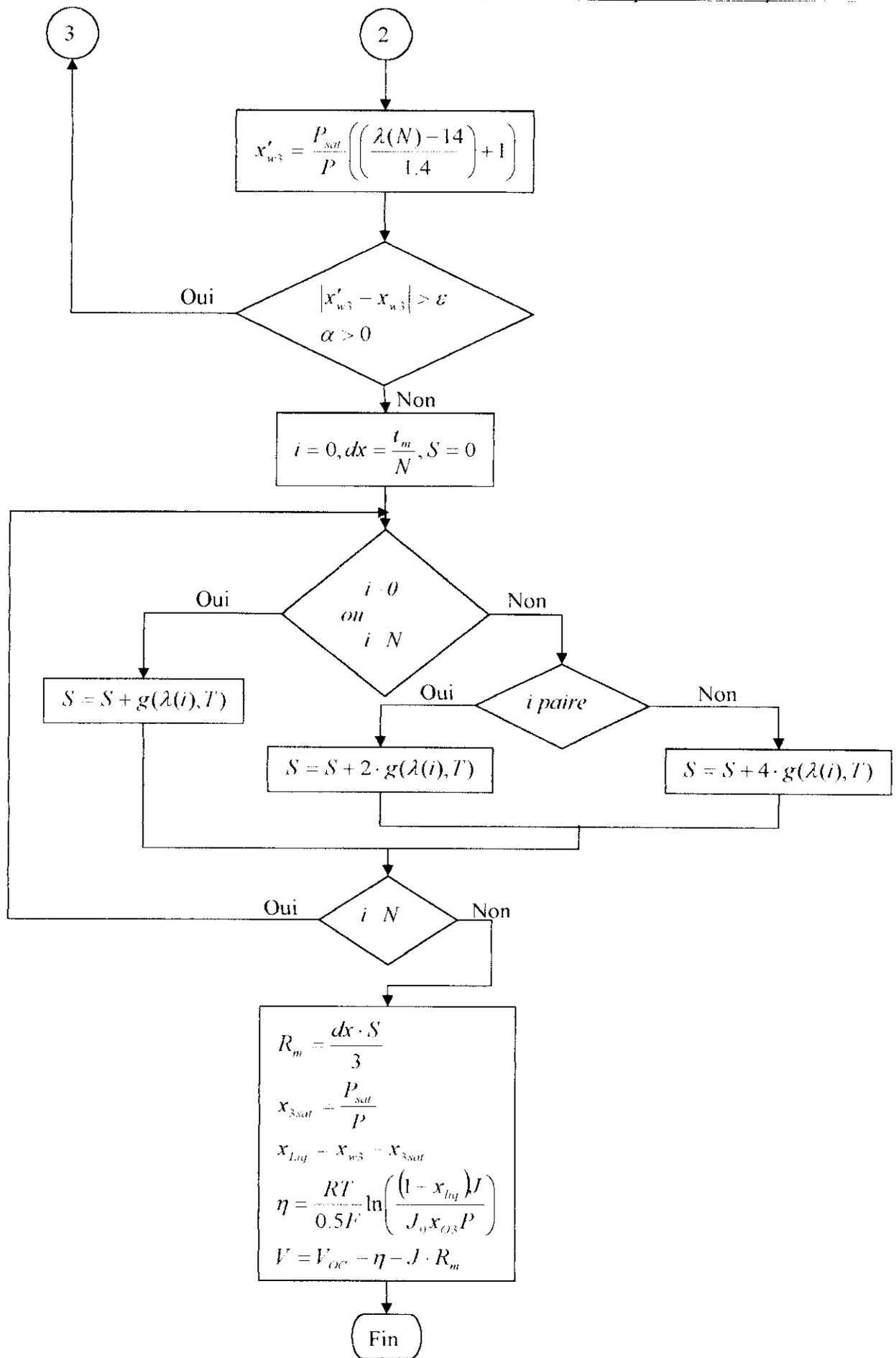
La figure (III.3) ci-dessous représente les variations de D' , D_λ et de leurs rapport en fonction de la teneur en eau de la membrane.

Dans les calculs qui vont suivre, nous allons utiliser pour D_λ une corrélation polynomiale du 3^{ème} degré en λ , corrélation valable pour des valeurs de $\lambda > 4$, soit :

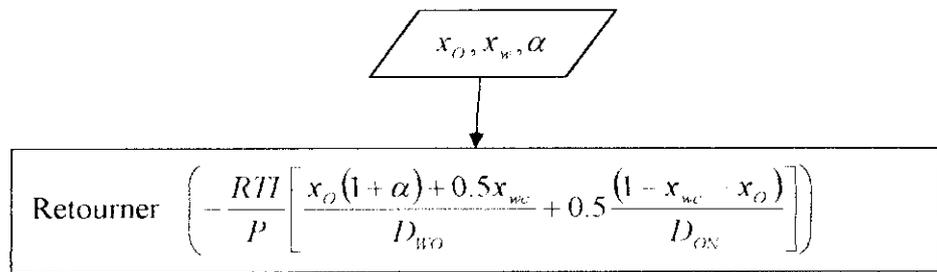
$$D_{\lambda=4} = 10^{-9} \exp \left[2416 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{273 + T_{\text{cell}}} \right) \right] (2.563 - 0.33\lambda + 0.0264\lambda^2 - 0.000671\lambda^3) \quad (\text{III.45})$$



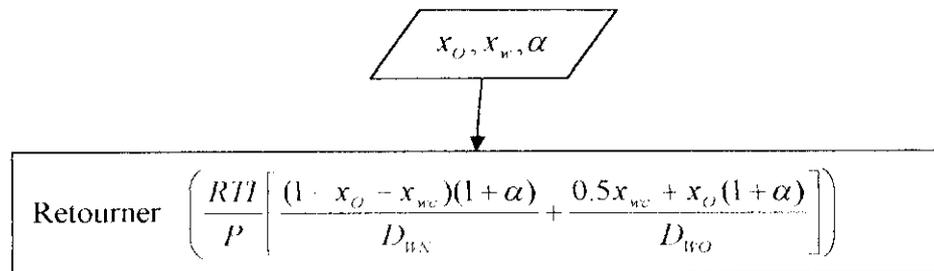




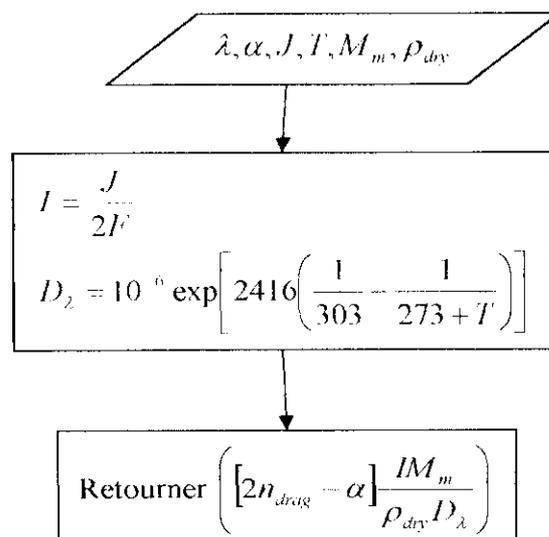
Fonction $f_1(x_o, x_w, \alpha)$:



Fonction $f_2(x_o, x_w, \alpha)$:



Fonction $f(\lambda(i), \alpha, J, T)$:



CHAPITRE IV : MODELISATION DES BILANS MASSIQUES ET D'ENERGIE DANS UNE PILE A COMBUSTIBLE A MEMBRANE ECHANGEUSE DE PROTONS (PEMFC)

Habituellement, pour atteindre des rendements élevés, la plupart des piles PEM opèrent dans des conditions de faibles densités de courant (donc de faibles densités de puissance), et quand une densité de puissance élevée est obtenue, cela se fait au détriment du rendement énergétique.

Pour atteindre des densités de puissance élevées tout en gardant le bénéfice d'un rendement énergétique élevé, une des solutions suggérées consiste à rationaliser l'utilisation de l'eau et de la chaleur à travers la pile. Ce procédé vise à maintenir un bon état d'hydratation et une bonne conductivité de la membrane, ce qui va se traduire par des pertes ohmiques réduites et des potentiels élevés.

Dans le modèle précédent, les écoulements dans les canaux anodique et cathodique ont été considérés parfaitement homogènes sur toute la longueur des canaux. Les effets induits sur ces écoulements par la diminution progressive des réactifs et l'augmentation progressive de la concentration en eau dans le canal cathodique et sa diminution le long du canal anodique à cause des mouvements de drainage et de diffusion et de la production d'eau par les réactions électrochimiques, n'ont pas été pris en considération. Par ailleurs, la pile était considérée comme isotherme et le modèle ne convient donc pas à une étude qui viserait à rechercher les conditions d'une utilisation rationnelle de la chaleur à travers la pile.

Dans ce qui suit, nous nous proposons de modéliser les transferts de masse et de chaleur dans une pile PEM où les écoulements cathodique et anodique ne sont pas nécessairement à la température de la pile. Le modèle qui sera présenté permettra de suivre l'évolution de la composition et de la température le long des canaux cathodique et anodique, et de voir comment les performances de la pile seront affectées par cette évolution.

La modélisation consiste dans ce cas à établir les équations régissant les transferts de masse et de chaleur à travers les canaux anodique et cathodique de la pile PEM. L'étude sera réalisée sur la base des hypothèses suivantes [3]:

- 1- La pile sera considérée dans son régime de fonctionnement permanent.
- 2- Etant donnée leurs conductibilités thermiques élevées, les parties solides de la pile sont supposées présenter une température uniforme et constante.
- 3- La pression totale reste constante (c'est-à-dire qu'il n'y a pas de chute de pression le long des canaux).
- 4- Le transfert de chaleur par conduction dans la phase gazeuse est négligeable.
- 5- L'eau quitte les canaux et pénètre à travers électrodes et membrane sous forme de vapeur seulement.
- 6- En supposant que l'électrode est extrêmement mince, la diffusion de gaz à travers les pores de la couche anodique et de la couche cathodique est négligée.
- 7- Les mélanges gazeux sont supposés parfaits.
- 8- Dans sa phase liquide, l'eau est supposée apparaître sous forme de très fines gouttelettes et le volume de cette phase liquide est négligeable.
- 9- Etant donné que le transfert net d'eau à travers la membrane a lieu de l'anode vers la cathode, le côté anodique de la membrane sera plus sec que son côté cathodique et ce, d'autant plus que les densités de courant sont plus élevés.

C'est pourquoi, nous supposons le coefficient électro-osmotique et le coefficient de diffusion déterminés à l'aide de l'activité de l'eau correspondant à l'écoulement dans le canal anodique[3].

10- Etant donnée la conductivité électronique élevée des collecteurs de courant, nous admettons qu'il n'y a pas de chute de tension le long des canaux.

IV.1. Equations de conservation de masse

Pour établir les bilans massiques correspondants aux différentes espèces, nous considérons que la variation du flux molaire d'une espèce « *i* » le long du canal est due principalement à l'existence d'un flux dans la direction (*y*) à travers l'électrode et la membrane, et on écrit pour le bilan massique de l'espèce *i*:

$$\frac{dM_i}{dx} = -h \cdot N_{i,y,k}(x) \tag{IV.1}$$

avec :

i : représentant l'une des espèces suivantes : H_2, O_2, N_2 .

$N_{i,y,k}(x)$: flux local de l'espèce « *i* », issu du canal « *k* » dans la direction *y*.

M_i : débit molaire local de l'espèce « *i* » le long du canal.

Pour l'eau, la variation du flux molaire le long du canal n'est pas seulement due au flux dans la direction *y*, mais aussi au phénomène de la condensation/évaporation; on écrira donc dans ce cas :

Pour l'eau liquide :

$$\frac{dM_{w,k}^l}{dx} = \frac{k_c h d}{R(T_k + 273)} \left(\frac{M_{w,k}^v}{M_{w,k}^v + M_{H_2/O_2}} P - P_{w,k}^{sat} \right) \tag{VI.2}$$

et pour l'eau vapeur :

$$\frac{dM_{w,k}^v}{dx} = -\frac{dM_{w,k}^l}{dx} - h N_{w,y,k}^v(x) \tag{IV.3}$$

avec :

h : largeur du canal.

d : hauteur du canal.

k_c : constante de temps pour le débit d'évaporation ou de condensation.

L'équation de conservation établie pour l'eau liquide montre que le gradient du débit molaire dépend de la différence entre la pression partielle et la pression de saturation de la vapeur d'eau. Si cette dernière est inférieure à la pression partielle de la vapeur, on sera en présence d'une condensation, de même, si la pression de saturation est supérieure à la pression partielle de la vapeur, les gouttelettes d'eau liquide se mettent à se réévaporer.

Les flux molaires $N_{w,y,k}(x)$ des différentes espèces sont donnés en fonction de la densité de courant (*J*) par les relations suivantes:

$$N_{H_2,y,a}(x) = \frac{J(x)}{2F} \tag{IV.4}$$

$$N_{O_2,y,c}(x) = \frac{J(x)}{4F} \tag{IV.5}$$

$$N_{N_2, y, c}(x) = 0 \tag{IV.6}$$

$$N_{w, y, a}^v(x) = \beta \frac{J(x)}{F} \tag{IV.7}$$

$$N_{w, y, c}^v(x) = \frac{(1 + 2\beta)J(x)}{2F} \tag{IV.8}$$

avec :

$J(x)$: densité locale de courant.

F : constante de Faraday.

β : rapport du flux d'eau net à travers la membrane sur le flux de protons.

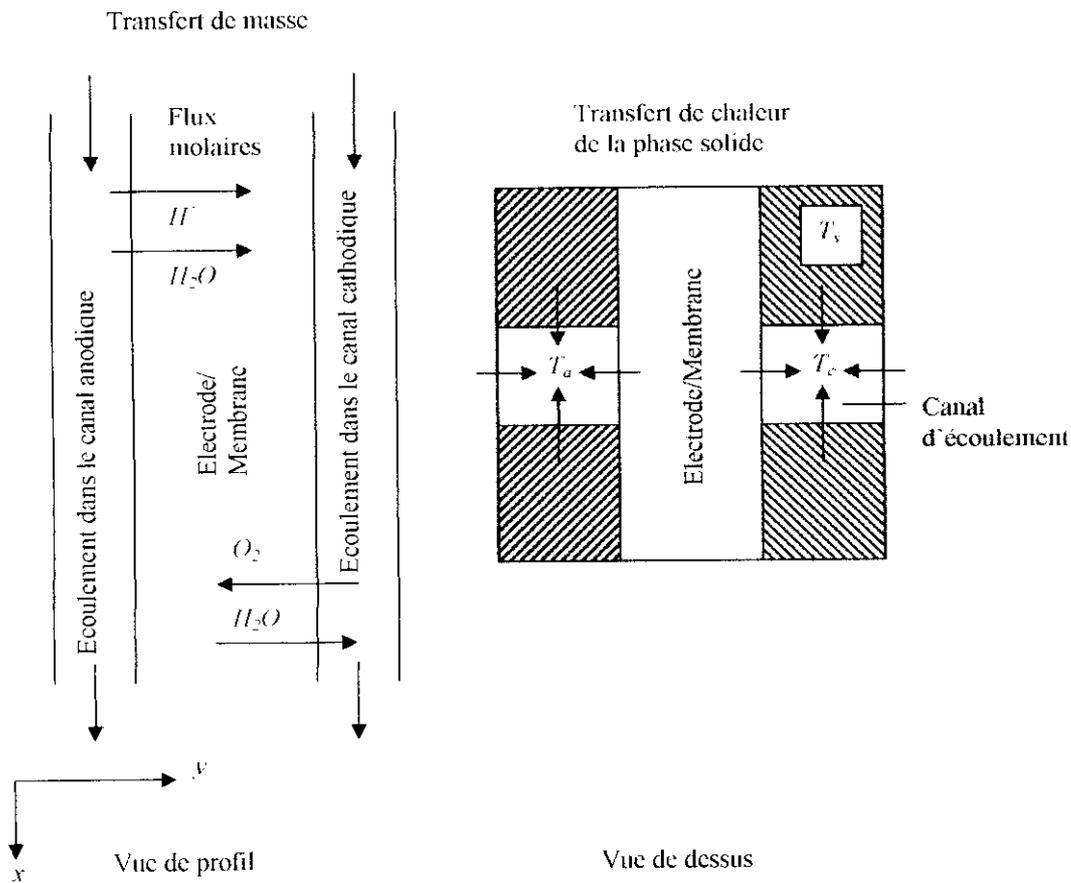


Figure IV.1 : Figure schématique des régions modélisées

Pour déterminer (β), on écrit l'équation de conservation des flux d'eau à travers la membrane ; on a :

$$\text{Flux d'eau net} = \text{Flux de drainage} - \text{Flux de diffusion} \tag{IV.9}$$

Soit :

$$\beta \frac{J(x)}{F} = n_d \frac{J(x)}{F} - D_w \frac{dc_w}{dy} \tag{IV.10}$$

d'où :

$$\beta = n_d - \frac{F}{J(x)} D_w \frac{dc_w}{dy} \tag{IV.11}$$

Pour des raisons de simplicité, on supposera une variation linéaire de la concentration à travers la pile, on a donc :

$$\frac{dc_w}{dy} = \frac{c_{wc} - c_{wa}}{l_m} \tag{IV.12}$$

et l'équation (IV.11) ci dessus devient :

$$\beta = n_d - \frac{F}{J(x)} D_w \left(\frac{c_{wc} - c_{wa}}{l_m} \right) \tag{IV.13}$$

avec :

n_d : coefficient électro-osmotique (nombre de molécules d'eau drainées par proton).

D_w : coefficient de diffusion de l'eau à travers la membrane.

l_m : épaisseur de la membrane.

A des densités de courant élevées, le débit d'eau transportée par drainage de l'anode vers la cathode dépasse celui de la rediffusion allant de la cathode vers l'anode. Ainsi, le flux d'eau net à travers la membrane se fera de l'anode vers la cathode. En conséquence, l'anode est déshydratée et la cathode est saturée d'eau.

On supposera donc que la teneur minimale en eau de la membrane est enregistrée sur son interface avec l'anode. Le coefficient électro-osmotique et le coefficient de diffusion seront donc fonctions de l'activité de l'eau à l'anode (a_a), comme il a été énoncé dans les hypothèses, ces deux coefficients sont donnés respectivement par les expressions empiriques suivantes :

$$\left. \begin{aligned} n_d &= 0.0049 + 2.02a_a - 4.53a_a^2 + 4.09a_a^3 \dots\dots\dots (a_a \leq 1) \\ n_d &= 1.59 + 0.159(a_a - 1) \dots\dots\dots (a_a > 1) \end{aligned} \right\} \tag{IV.14}$$

$$\left. \begin{aligned} D_w &= (0.0049 + 2.02a_a - 4.53a_a^2 + 4.09a_a^3) D^0 \exp \left[2416 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{273 + T_s} \right) \right] \dots\dots\dots (a_a \leq 1) \\ D_w &= (1.59 + 0.159(a_a - 1)) D^0 \exp \left[2416 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{273 + T_s} \right) \right] \dots\dots\dots (a_a > 1) \end{aligned} \right\} \tag{IV.15}$$

Les concentrations de l'eau aux interfaces anodique et cathodique de la membrane sont données en fonction de l'activité par les deux expressions suivantes :

$$\left. \begin{aligned} c_{w,k} &= \frac{\rho_{m,dry}}{M_{m,dry}} (0.043 + 17.8a_k - 39.8a_k^2 + 36.0a_k^3) \dots\dots\dots a_k \leq 1 \\ c_{w,k} &= \frac{\rho_{m,dry}}{M_{m,dry}} [14 + 1.4(a_k - 1)] \dots\dots\dots a_k > 1 \end{aligned} \right\} \tag{IV.16}$$

avec :

k : indice représentant l'anode ou la cathode.

$\rho_{m,dry}$ et $M_{m,dry}$: masse volumique et masse équivalente d'une membrane sèche.

L'activité de l'eau au sein des mélanges gazeux anodique et cathodique est donnée respectivement par les deux expressions :

$$a_a = \frac{x_{wa} P}{P_{wa}^{sat}} = \left(\frac{M_{wa}^v}{M_{wa}^v + M_{H_2}} \right) \left(\frac{P}{P_{wa}^{sat}} \right) \quad (IV.17)$$

$$a_c = \frac{x_{wc} P}{P_{wc}^{sat}} = \left(\frac{M_{wc}^v}{M_{wc}^v + M_{O_2} + M_{N_2}} \right) \left(\frac{P}{P_{wc}^{sat}} \right) \quad (IV.18)$$

La pression de saturation pourrait être calculée pour l'eau à l'aide de l'équation suivante :

$$\log_{10} \left(P_{w,k}^{sat} \right) = 2.95 \cdot 10^{-2} T_k - 9.18 \cdot 10^{-5} T_k^2 + 1.44 \cdot 10^{-7} T_k^3 - 2.18 \quad (IV.19)$$

IV.2. Equations de conservation de l'énergie

Prenant l'écoulement à travers le canal (k) comme volume de contrôle sur un parcours élémentaire dx , le bilan d'énergie s'établit comme suit :

$$\left(\begin{array}{l} \text{croissance d'enthalpie} \\ \text{du mélange gazeux} \\ \text{en écoulement} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{chaleur latente provenant} \\ \text{de la condensat. de la vapeur} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{Chaleur sensible} \\ \text{reçue à travers les parois solides} \end{array} \right)$$

Ce bilan se traduit par l'équation :

$$\sum_i (\dot{M}_i c_{p,i}) \frac{dT_k}{dx} = (H_{w,k}^v - H_{w,k}^l) \frac{dM_{w,k}^l}{dx} + Ua(T_s - T_a) \quad (IV.20)$$

avec :

U : Coefficient de transfert global.

$a = 2(h + d)$: surface de transfert par unité de longueur.

La chaleur latente d'évaporation (ou de condensation) $(H_{w,k}^v - H_{w,k}^l)$ est donnée en fonction de la température par la relation empirique suivante :

$$(H_{w,k}^v - H_{w,k}^l) = 45070 - 41.9T + 3.44 \cdot 10^{-3} T^2 + 2.54 \cdot 10^{-6} T^3 - 8.98 \cdot 10^{-10} T^4 \quad (IV.21)$$

IV.3. Potentiel de la pile

La tension de la pile (V_{cell}) s'obtient en retranchant de son potentiel d'équilibre V_{oc} la surtension cathodique $\eta(x)$ et la perte ohmique $(R_m(x).J(x))$ dans la membrane.

$$V_{cell} = V_{oc} - \eta(x) - R_m(x).J(x) \quad (IV.22)$$

Ou encore en utilisant la conductivité de la membrane :

$$\sigma_m(x) = \frac{l_m}{R_m(x)} \quad (\text{IV.23})$$

$$V_{cell} = V_{oc} - \eta(x) - \frac{J(x)l_m}{\sigma_m(x)} \quad (\text{IV.24})$$

Dans cette expression, la surtension cathodique d'activation est donnée par l'équation de Tafel :

$$\eta(x) = \frac{R(273 + T_s)}{0.5F} \ln \left(\frac{J(x)}{J^0 P_{O_2}(x)} \right) \quad (\text{IV.25})$$

avec :

J^0 : densité de courant d'échange à 1 atm d'oxygène.

P_{O_2} : pression partielle d'oxygène.

La dépendance du potentiel d'équilibre (V_{oc}) et de la densité de courant ($J(x)$) de la température sera négligée, car la température des parties solides de la pile est supposé constante.

La conductivité de la membrane est donnée en fonction de la teneur en eau à l'interface anodique de la membrane par la relation suivante :

$$\sigma_m(x) = \left(0.00514 \frac{M_{m,drv}}{\rho_{m,drv}} c_m(x) - 0.00326 \right) \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{273 + T_s} \right) \right] \quad (\text{IV.26})$$

On obtient finalement neuf équations principales pour neuf inconnues qui sont les sept débits le long des canaux (4 pour l'eau, un pour chacune des trois espèces) et les deux températures anodique et cathodique. Les neuf équations principales sont accompagnées par 17 équations pour le calcul simultané des paramètres utilisés.

Comme il a été mentionné auparavant, deux flux traversent la membrane, le drainage des molécules d'eau par les protons H^+ de l'anode vers la cathode et la rediffusion de l'eau de la cathode vers l'anode. Si le flux net résultant traverse la membrane dans le même sens que celui des molécules drainées, la membrane sera peu à peu déshydratée. En conséquence, sa résistance devient trop importante pour des densités de courant élevées. Afin de prévenir cette déshydratation, on introduit une quantité suffisante de vapeur d'eau à travers à travers l'anode en faisant passer le combustible (H_2) par un saturateur, la figure (IV.1) présente les différentes configurations d'humidificateurs utilisées.

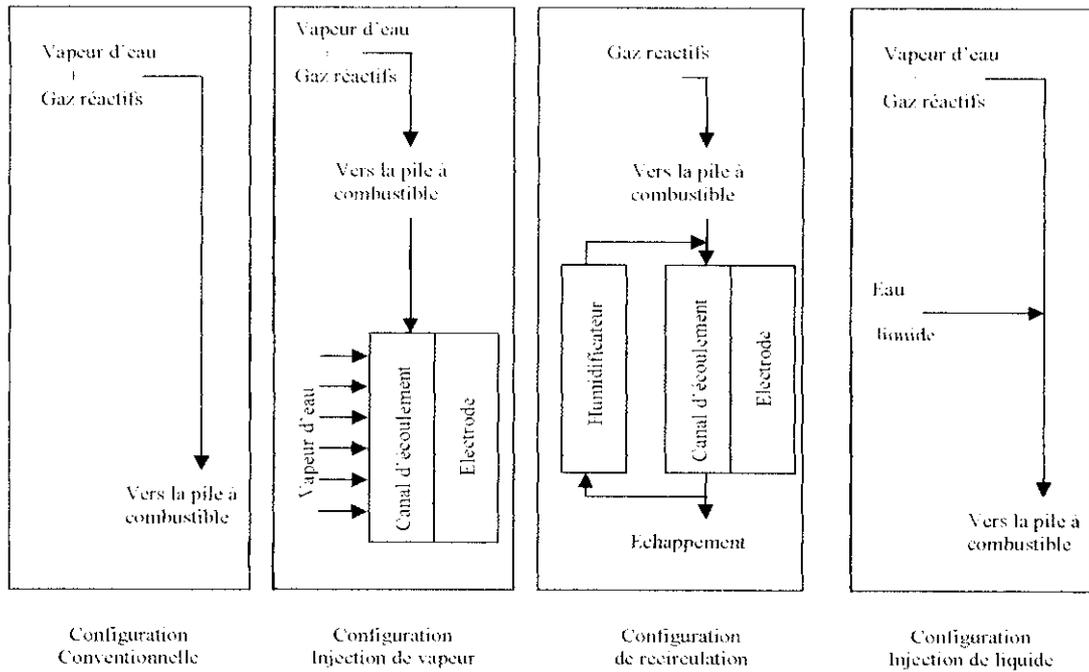


Figure IV.2 : Configurations d'humidification des piles à combustible

Dans la configuration conventionnelle, les gaz passent par un saturateur avant de traverser la pile. Dans le but de pouvoir accroître la quantité d'eau introduite dans la pile, la température de l'humidificateur utilisée est généralement de 10 à 15°C supérieure à celle de la pile, si le flux net d'eau à travers la membrane est trop important, ce qui correspond à des densités de courant élevées, la configuration « injection de vapeur » est utilisée; elle consiste à introduire la vapeur en plusieurs endroits du canal anodique pour compenser l'eau consommée par le flux net. Une autre configuration utilisée consiste à faire recycler rapidement l'écoulement gazeux sortant du canal anodique par un humidificateur externe pour le maintenir toujours en état de saturation. Ces deux approches ont été testées et trouvées parfaitement opérationnelles. Cependant, elles nécessitent l'utilisation d'électrodes et de systèmes de régulation des flux de conceptions complexes.

La quatrième configuration consiste en une modification de la configuration conventionnelle où une quantité d'eau liquide additionnelle est injectée directement dans la pile. Ainsi, l'eau injectée remplacera les molécules d'eau transportées par l'effet électro-osmotique et maintiendra la membrane hydratée. En outre, ce processus de refroidissement par vaporisation peut être exploité pour améliorer les performances de la pile.

On utilisera le modèle développé ici pour évaluer:

- 1- Les performances du système à injection de liquide par rapport à celle d'un système conventionnel.
- 2- Les problèmes d'humidification associées à l'utilisation de l'air.

V.4. Procédure de calcul

On fixe une valeur de la densité moyenne de courant J_{avg} , telle que :

$$J_{avg} = \frac{1}{L} \int_0^L J(x) dx \quad (IV.27)$$

avec :

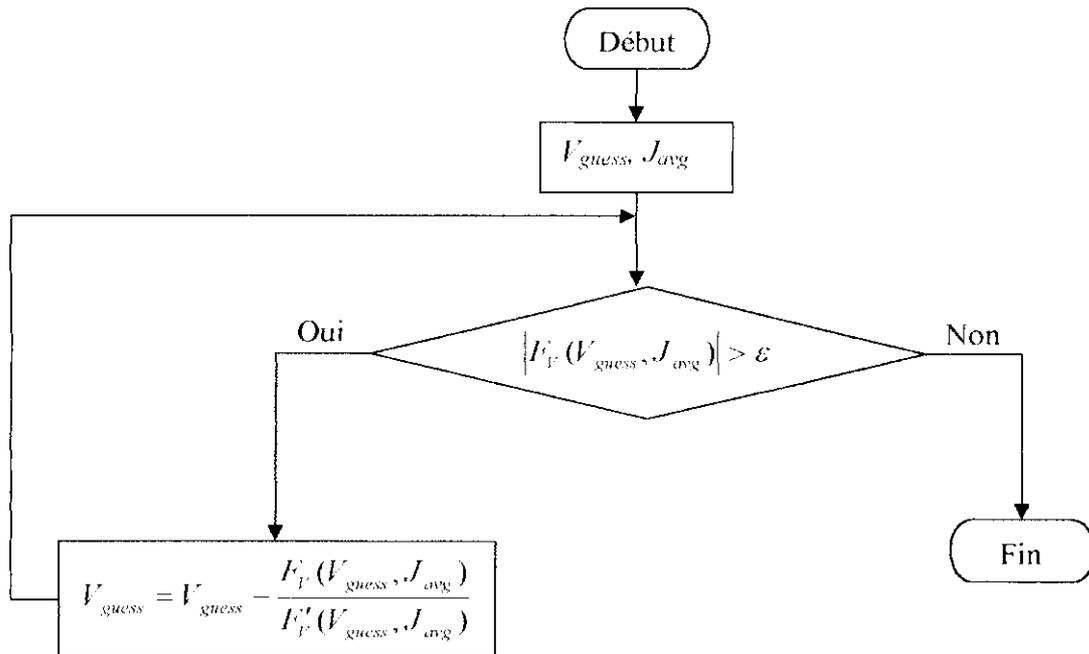
L : Longueur totale du canal.

et $J(x)$: densité locale de courant.

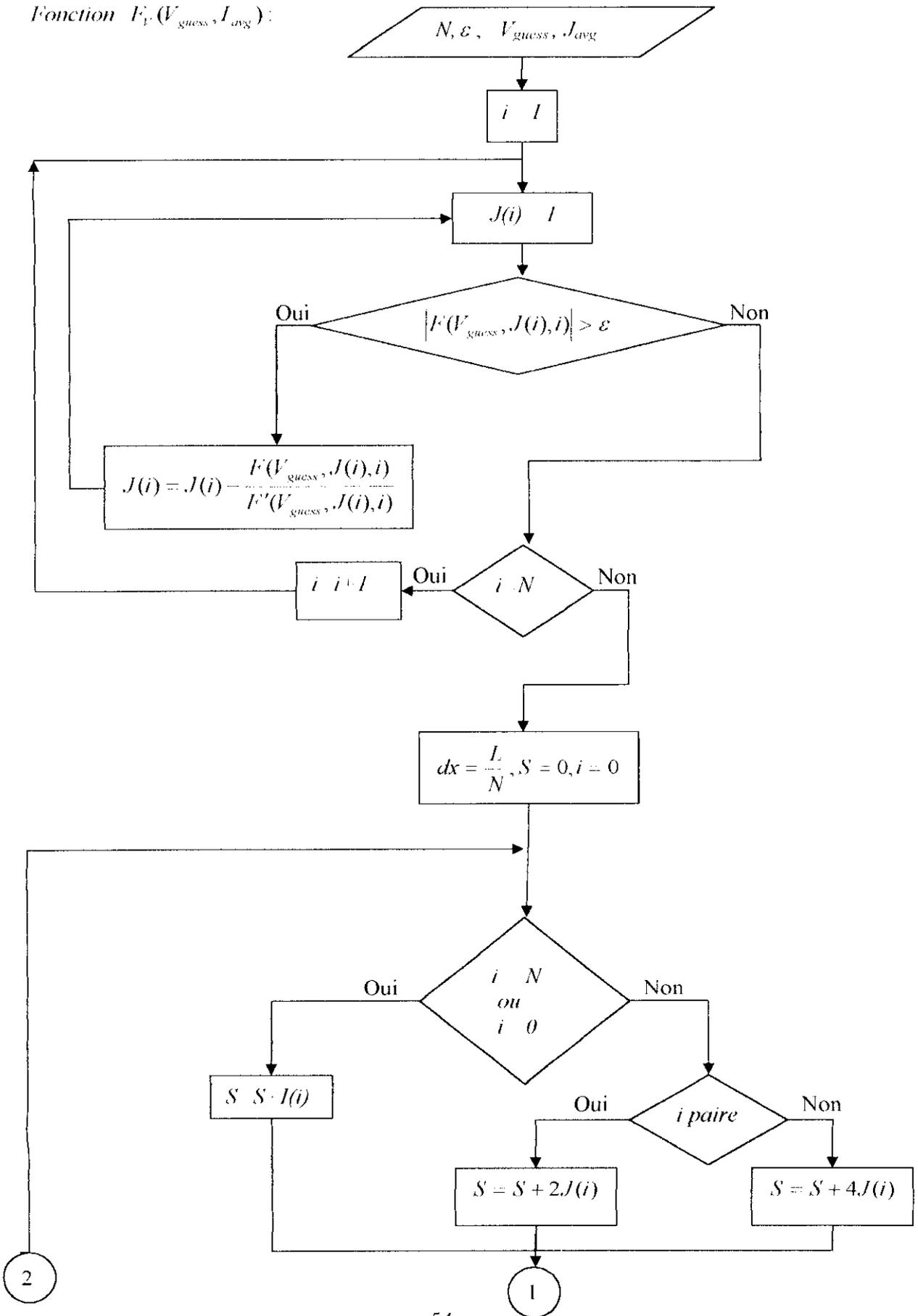
En se basant sur la valeur de J_{avg} , on déterminera les flux d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, d'eau liquide et vapeur. Ensuite, on se donne une valeur du potentiel de la pile (V_{guess}) et on résout les équations du modèle mathématique pour obtenir la densité de courant d'échange en tout point ($J(x)$) et la densité moyenne de courant correspondante J'_{avg} . Si la densité moyenne de courant calculée J'_{avg} est différente de la valeur fixée au départ (J_{avg}), on modifie la valeur du potentiel (V_{guess}) et on recommence; le processus est répété ainsi jusqu'à ce que J'_{avg} se rapproche de J_{avg} avec une précision de 0.001.

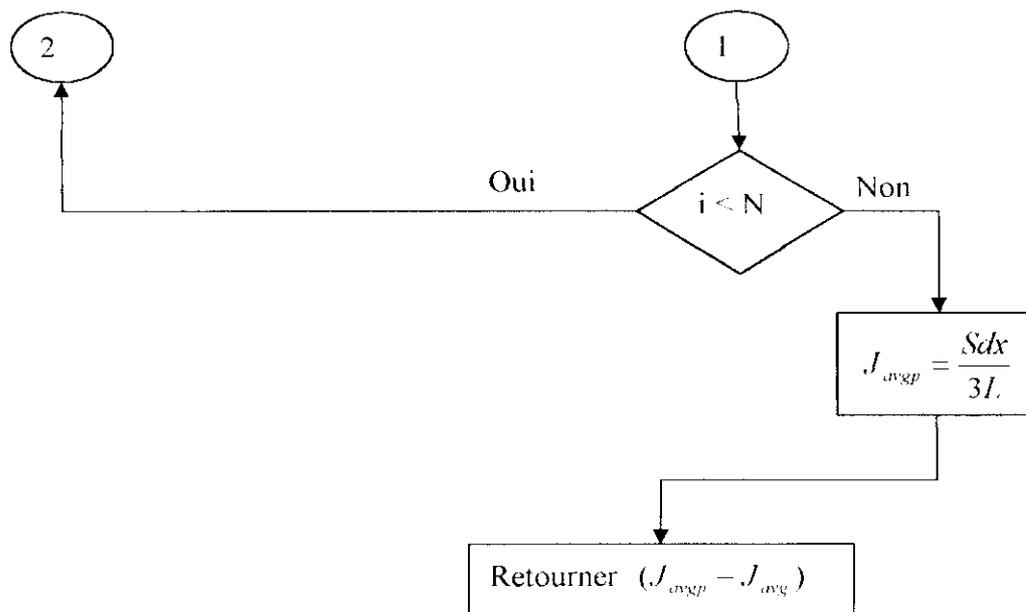
L'algorithme décrivant la procédure de calcul utilisée est présenté dans les pages suivantes. Le programme est exécuté en langage C++. Les résultats de la simulation sont présentés dans chapitre V.

Programme principale:

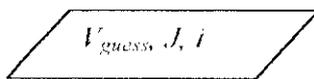


Fonction $F_V(V_{guess}, J_{avg})$:





Fonction $F(V_{guess}, J, i)$:



$$x(i) = dx$$

$$M_{H_2}(i) = M_{H_2}(0) - \frac{h \cdot J \cdot x(i)}{2F}$$

$$M_{O_2}(i) = M_{O_2}(0) - \frac{h \cdot J \cdot x(i)}{4F}$$

$$M_{N_2}(i) = M_{N_2}(0)$$

$$j = 1,6; k_{1j} = dx f_j(M_{wa}^v(i-1), M_{wa}^l(i-1), T_a(i-1), M_{wc}^v(i-1), M_{wc}^l(i-1), T_c(i-1), J, M_{H_2}(i), M_{O_2}(i), M_{N_2}(i))$$

$$j = 1,6; k_{2j} = dx f_j(M_{wa}^v(i-1) + \frac{1}{2}k_{11}, M_{wa}^l(i-1) + \frac{1}{2}k_{12}, \dots, T_c(i-1) + \frac{1}{2}k_{16}, J, M_{H_2}(i), M_{O_2}(i), M_{N_2}(i))$$

$$j = 1,6; k_{3j} = dx f_j(M_{wa}^v(i-1) + \frac{1}{2}k_{21}, M_{wa}^l(i-1) + \frac{1}{2}k_{22}, \dots, T_c(i-1) + \frac{1}{2}k_{26}, J, M_{H_2}(i), M_{O_2}(i), M_{N_2}(i))$$

$$j = 1,6; k_{4j} = dx f_j(M_{wa}^v(i-1) + \frac{1}{2}k_{31}, M_{wa}^l(i-1) + \frac{1}{2}k_{32}, \dots, T_c(i-1) + \frac{1}{2}k_{36}, J, M_{H_2}(i), M_{O_2}(i), M_{N_2}(i))$$

$$M_{wa}^v(i) = M_{wa}^v(i-1) + \left(\frac{k_{11} + 2k_{21} + 2k_{31} + k_{41}}{6} \right)$$

$$M_{wa}^l(i) = M_{wa}^l(i-1) + \left(\frac{k_{12} + 2k_{22} + 2k_{32} + k_{42}}{6} \right)$$

$$T_a(i) = T_a(i-1) + \left(\frac{k_{13} + 2k_{23} + 2k_{33} + k_{43}}{6} \right)$$

$$M_{wc}^v(i) = M_{wc}^v(i-1) + \left(\frac{k_{14} + 2k_{24} + 2k_{34} + k_{44}}{6} \right)$$

$$M_{wc}^l(i) = M_{wc}^l(i-1) + \left(\frac{k_{15} + 2k_{25} + 2k_{35} + k_{45}}{6} \right)$$

$$T_c(i) = T_c(i-1) + \left(\frac{k_{16} + 2k_{26} + 2k_{36} + k_{46}}{6} \right)$$

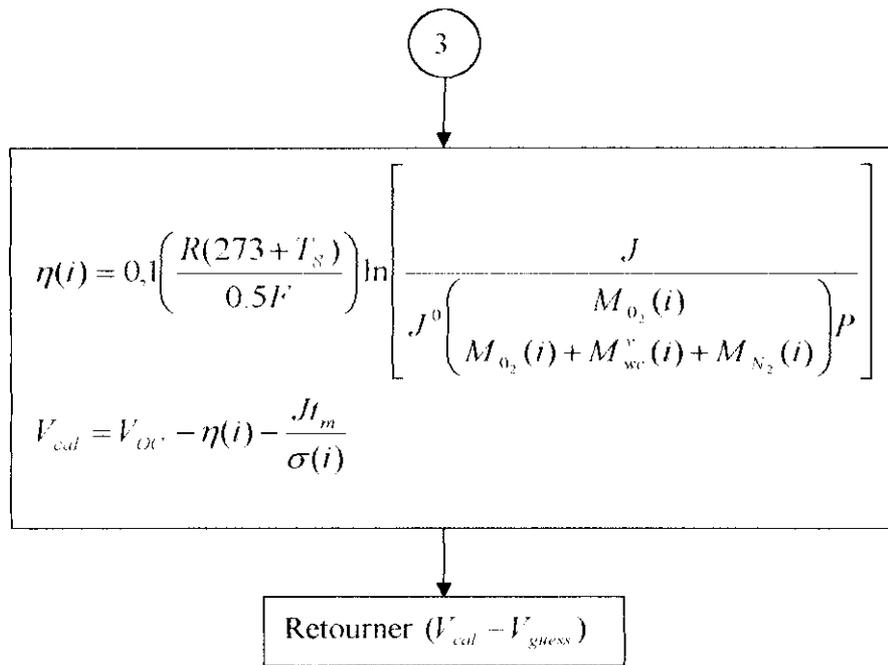
$$P_{wsat} = P_{sat}(T_a(i))$$

$$a_a(i) = \left(\frac{M_{wa}^v(i)}{M_{wa}^v(i) + M_{H_2}(i)} \right) \left(\frac{P}{P_{wsat}} \right)$$

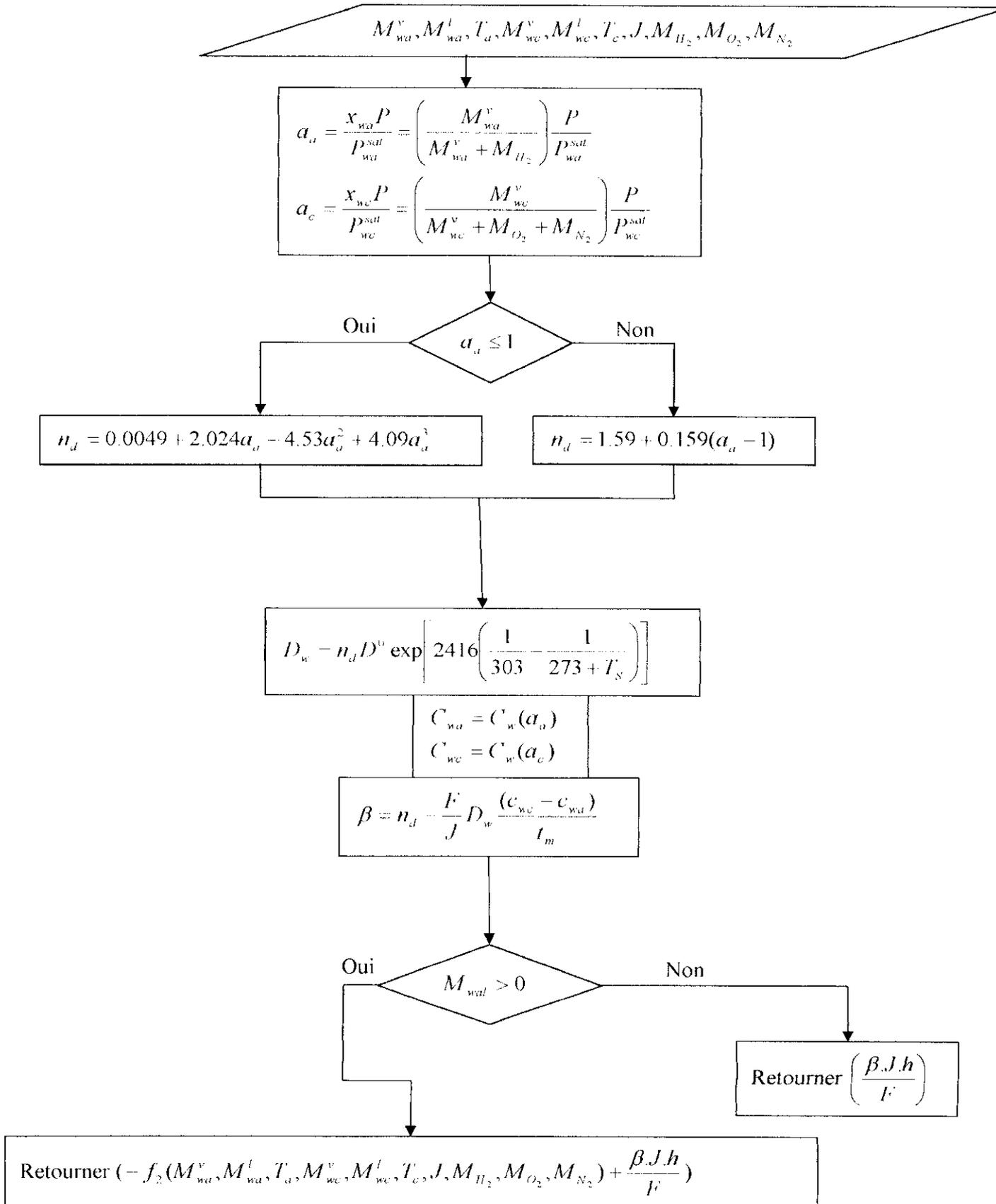
$$C_{wa}(i) = C_w(a_a(i))$$

$$\sigma_m(i) = (0.00514 \frac{M_{mix}}{\rho_{mix}} C_{wa}(i) - 0.00326) \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{273 + T_s} \right) \right]$$

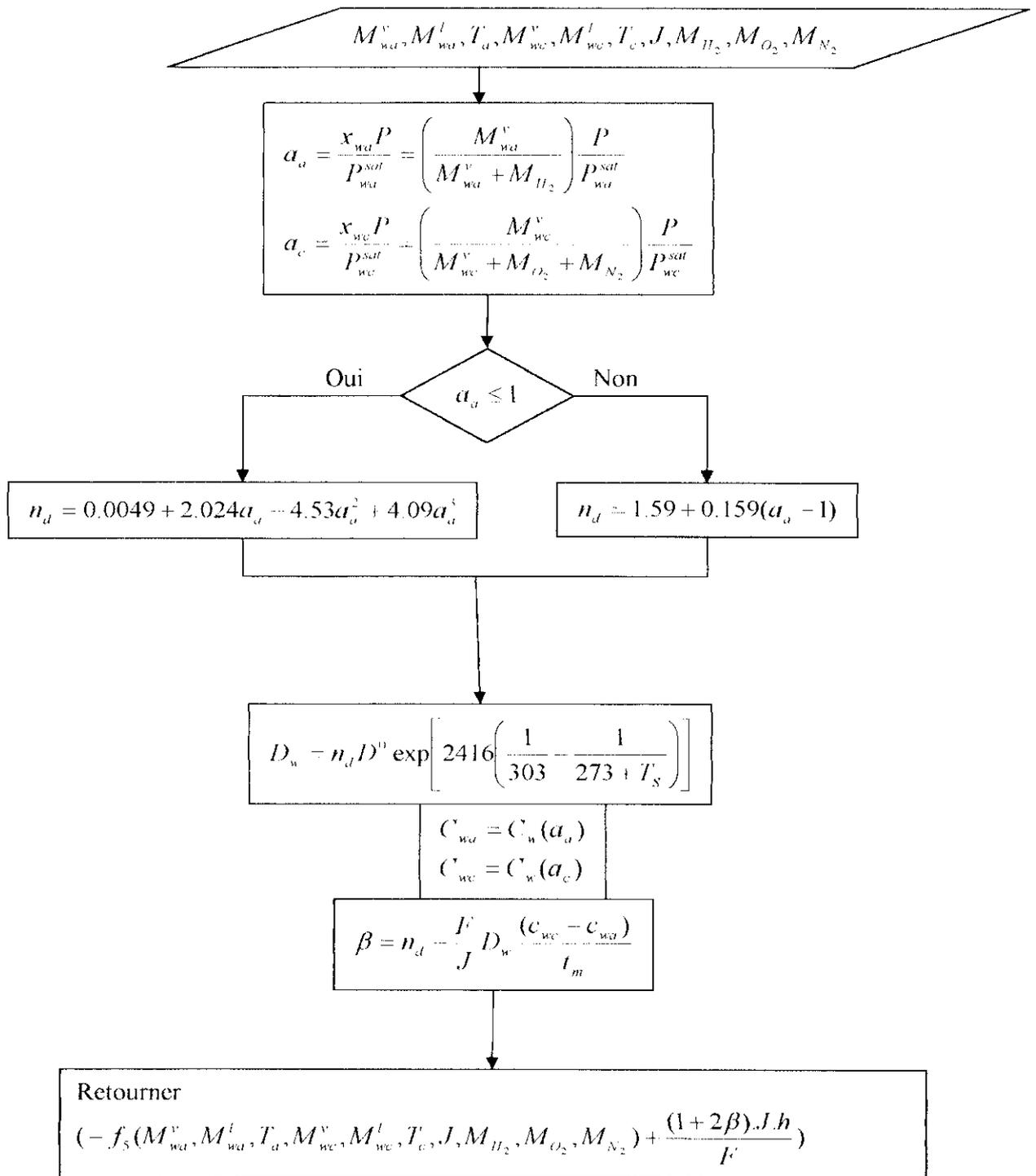




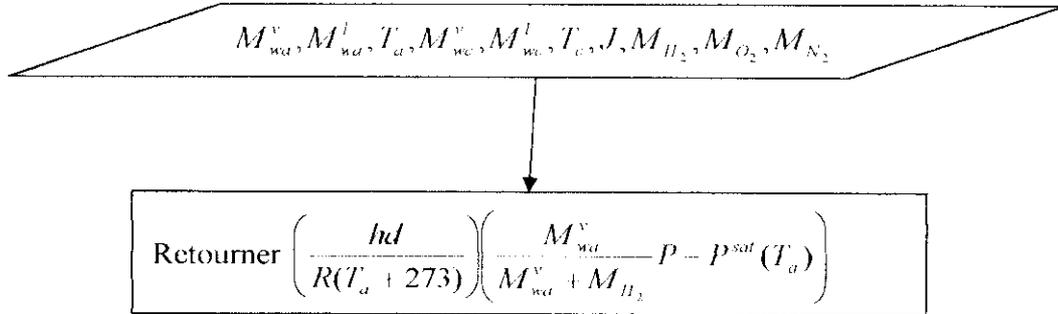
Fonction $f_1(M_{wa}^v, M_{wa}^l, T_a, M_{wc}^v, M_{wc}^l, T_c, J, M_{H_2}, M_{O_2}, M_{N_2}) :$



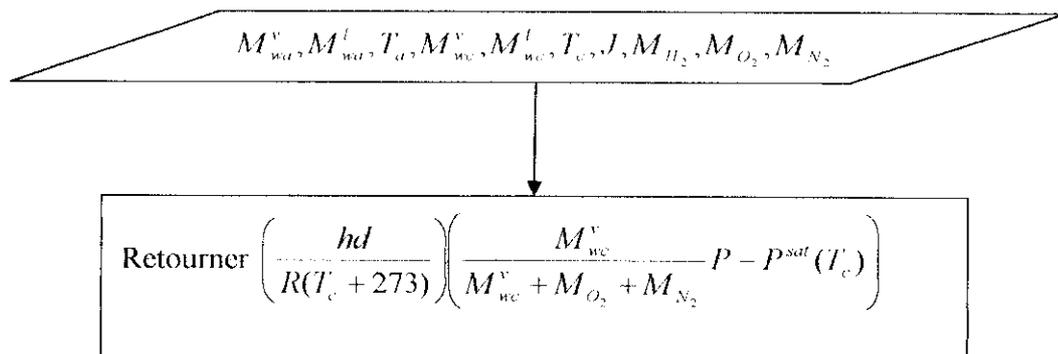
Fonction $f_4(M_{wa}^v, M_{wa}^l, T_a, M_{wc}^v, M_{wc}^l, T_c, J, M_{H_2}, M_{O_2}, M_{N_2})$:



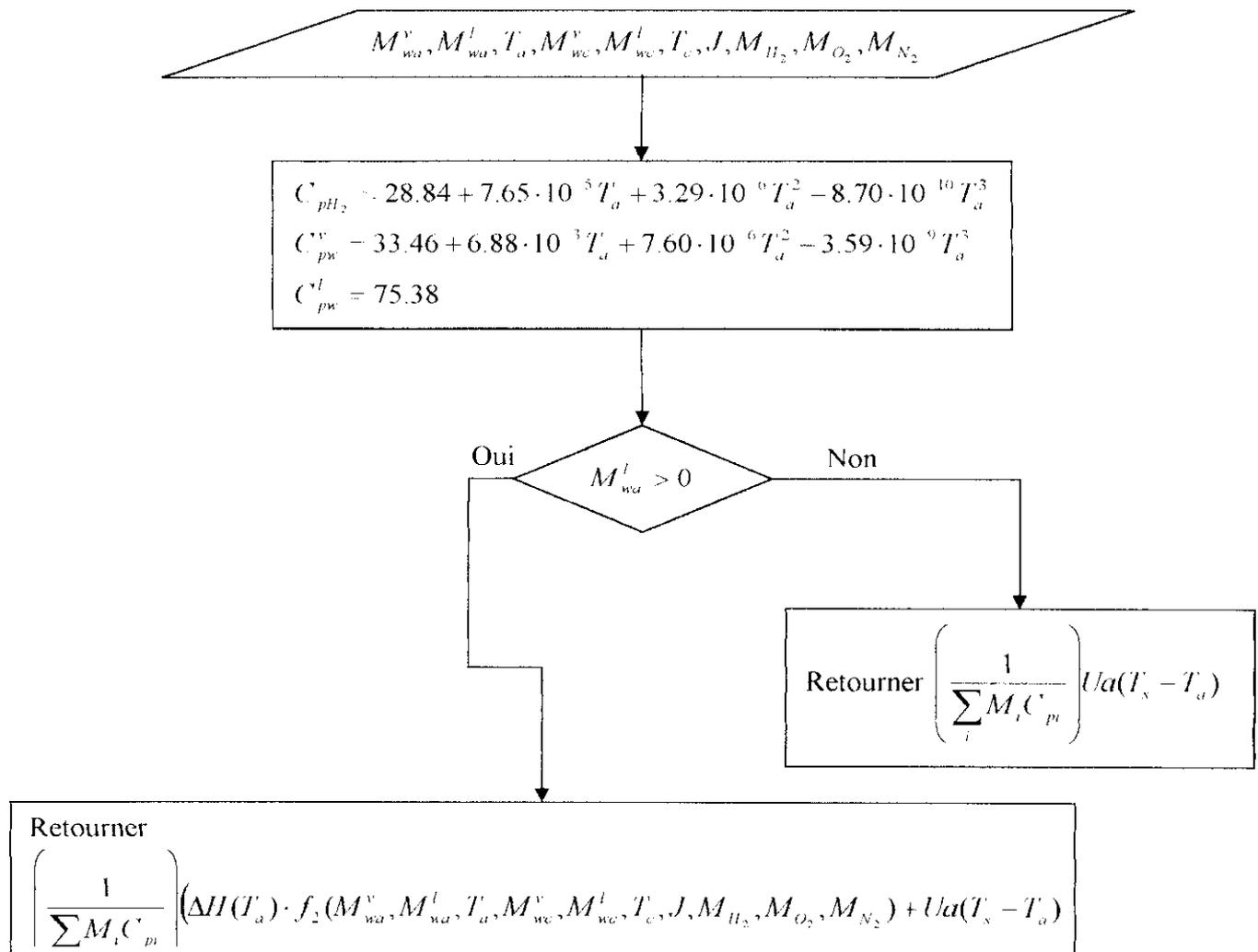
Fonction $f_2(M_{wa}^v, M_{wa}^l, T_a, M_{wc}^v, M_{wc}^l, T_c, J, M_{H_2}, M_{O_2}, M_{N_2}) :$



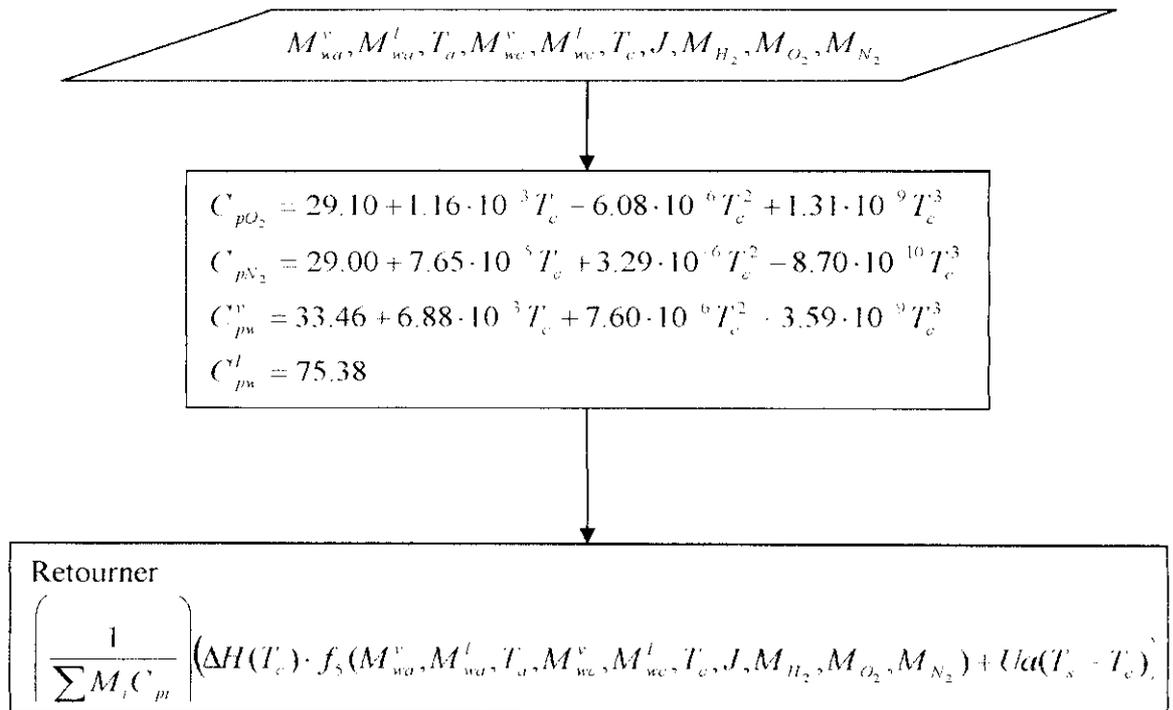
Fonction $f_3(M_{wa}^v, M_{wa}^l, T_a, M_{wc}^v, M_{wc}^l, T_c, J, M_{H_2}, M_{O_2}, M_{N_2}) :$



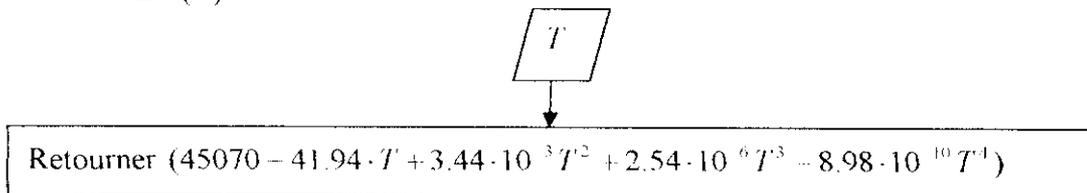
Fonction $f_3(M_{wa}^v, M_{wa}^l, T_a, M_{wc}^v, M_{wc}^l, T_c, J, M_{H_2}, M_{O_2}, M_{N_2})$:



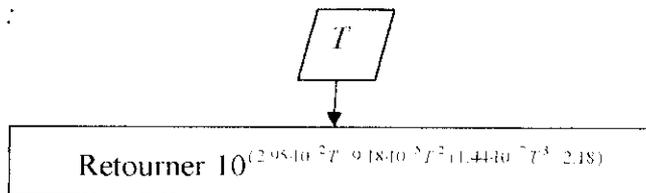
Fonction $f_6(M_{wa}^v, M_{wa}^l, T_a, M_{we}^v, M_{we}^l, T_c, J, M_{H_2}, M_{O_2}, M_{N_2})$:



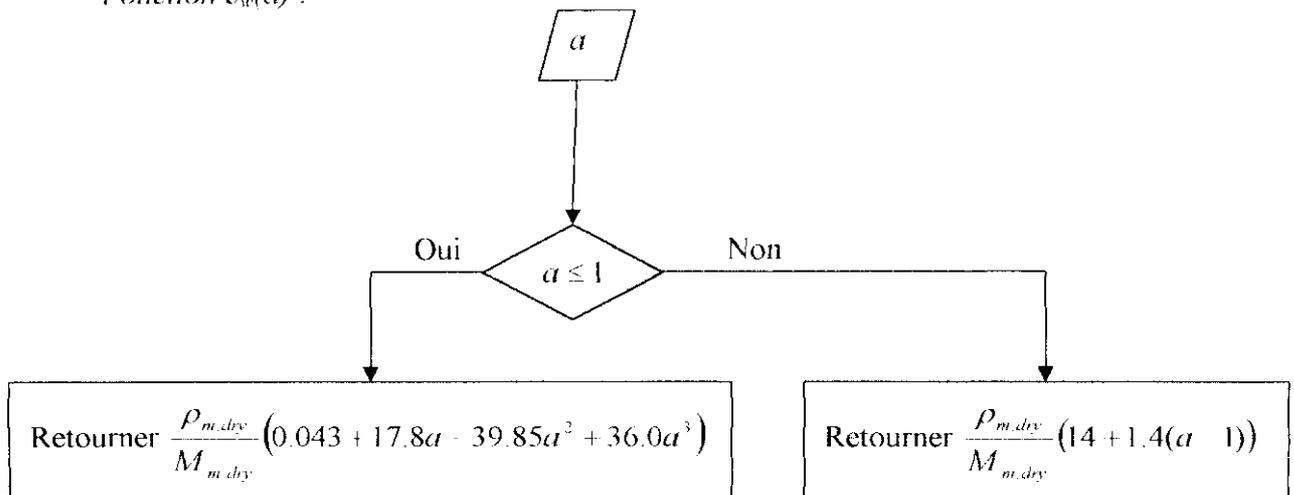
Fonction $\Delta H(T)$:



Fonction $P_{sat}(T)$:



Fonction $c_w(a)$:



CHAPITRE V : RESULTATS ET INTERPRETATIONS**V.1. Résultats relatifs à la simulation unidimensionnelle:**

Les résultats qui seront présentés ci-après jusqu'aux figures (V.6) concernent le premier modèle de simulation présenté au chapitre III. Notre modèle sera d'abord exploité avec les données de base figurant au tableau (V.1) ci-dessous. Sur ce tableau, nous avons porté aussi les valeurs de certaines variables calculées pour ce cas. Pour ce calcul de base, nous avons considéré que les courants gazeux anodique et cathodique sont saturés à l'entrée de la pile. Leur humidité relative diminue dans le canal anodique ($x_{w1} < x_{w1}^I$) suite à la diffusion de la vapeur d'eau vers la membrane et augmente dans le canal cathodique ($x_{w4} < x_{w4}^I$) suite à l'arrivée du flux d'eau net et du flux d'eau produite à travers la cathode.

Paramètres d'entrée	Variables calculées
$J = 0.5 A/cm^2$	$V_{cell} = 0.668V$
$j = 0.01 A/cm^2$	$R_m = 0.287 \Omega \cdot cm^2$
$v_{II} = 4$	$\alpha = 0.4$
$v_O = 6$	$\beta = 0.2 H_2O / H^+$
$P_A = 3 atm$	$x_{w1} = 0.1016$
$P_C = 3 atm$	$x_{w2} = 0.1012$
$t_A = 0.0365 cm$	$x_{w3} = 0.2366$
$t_C = 0.0365 cm$	$x_{w4} = 0.2265$
$t_m = 0.0175 cm$	$x_{O3} = 0.1354$
$T_{cell} = 80^\circ C$	$x_{O4} = 0.1403$
$T_{satA} = T_{satC} = 80^\circ C$	Humidité Relative1 = 0.6527
$V_{OC} = 1.1V$	Humidité Relative4 = 1.4550
$x_{ON} = 0.21 (air)$	
$x_{w1}^I = x_{w4}^I = 0.1558$	

Tableau V.1 : Paramètres et résultats du calcul de base.

Sur le figure (V.1) ci-dessous, nous avons porté le profil de la teneur en eau de la membrane en fonction de l'épaisseur relative de cette dernière en commençant du côté cathode, pour différentes valeurs de la densité de courant et pour une température de $80^\circ C$ de la pile et des fluides à l'entrée. Lorsque la teneur en eau à travers la membrane est uniforme, le flux d'eau net sera nul. Ce flux, qui se fait dans le sens d'un gradient de concentration croissant, c'est-à-dire de l'anode vers la cathode, sera d'autant plus élevé que ce gradient est plus important ; en d'autres termes, il croît en même temps que la teneur en eau sur l'interface 3 membrane/cathode, avec la densité de courant. Parallèlement, l'interface 2 anode/membrane s'appauvrit en eau à mesure que la densité de courant augmente.

Ainsi, côté cathode, la teneur en eau (λ) s'élève d'une valeur de 14.59 jusqu'à une valeur de 14.82 lorsque la densité de courant passe de 0.1 à $0.8 A/cm^2$. Parallèlement, la teneur en eau côté anode subit une chute autrement plus importante qui l'amène d'une valeur

de 10.49 à une valeur de 3.54. En fait, l'augmentation de la teneur en eau de la membrane avec la densité de courant est quasiment insignifiante et est localisée sur une couche qui ne représente que de 2 à 3% de l'épaisseur de la membrane et qui se trouve à l'interface 3. On peut donc affirmer que l'augmentation du gradient de concentration en eau à travers la membrane, accompagnant une augmentation de la densité de courant, est principalement associée à une déshydratation de celle-ci. Le gradient local de la teneur en eau de la membrane, représenté par la pente des courbes de la figure V.1, décroît en allant de la cathode vers l'anode, et ce, d'autant plus que la densité de courant est plus élevée. Ceci est principalement dû au fait que le flux de drainage d'eau est proportionnel à la teneur en eau. Par conséquent, le flux diffusionnel nécessaire au maintien de l'hydratation de la membrane est minimal au voisinage de l'interface anodique.

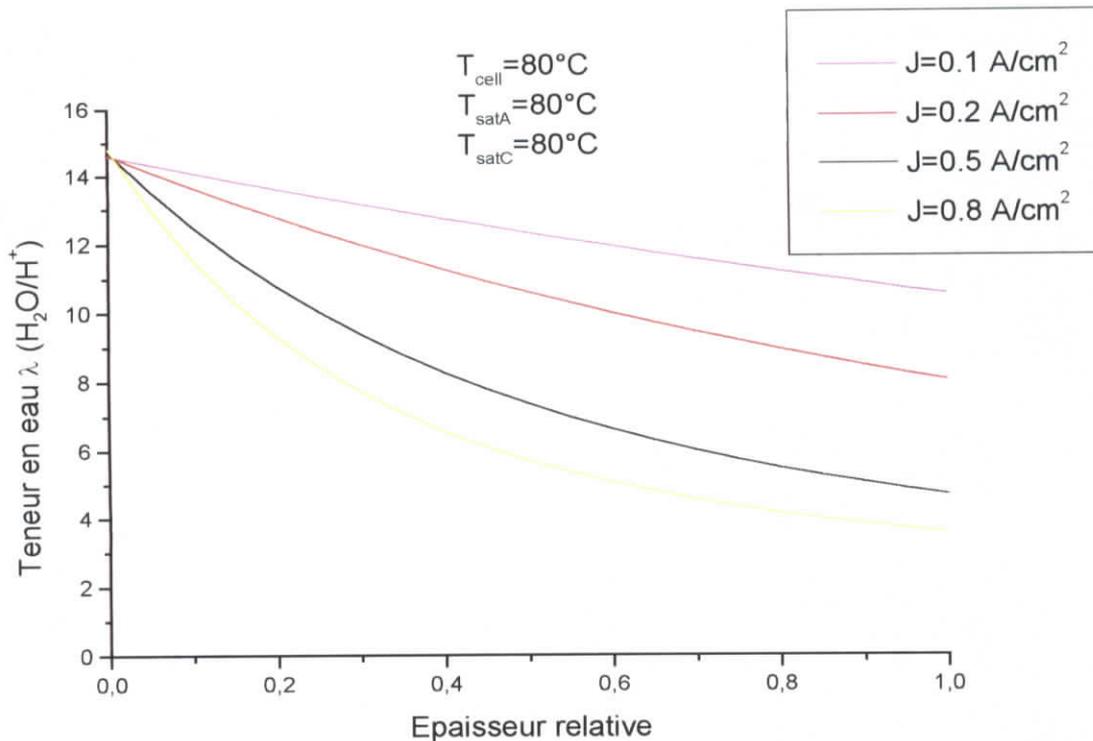


Figure V.1: Profil de la teneur en eau de la membrane en fonction de l'épaisseur relative.

L'examen des valeurs obtenues pour les fractions molaires d'eau et d'oxygène dans le calcul de base nous donne un petit aperçu sur les mécanismes de diffusion des gaz et de l'eau à travers les électrodes.

On sait que les flux gazeux à l'entrée des canaux anodique et cathodique sont saturés de vapeur d'eau à 3atm et 80°C ; ceci correspond à une fraction molaire de vapeur d'eau de 0.1558. Le flux de vapeur d'eau quittant le canal anodique et servant au drainage des protons à travers la membrane, amène une chute de la fraction molaire de la vapeur d'eau restante jusqu'à $x_{w1} = 0.1016$. Ce même flux de drainage s'ajoute au flux produit au niveau de la cathode pour amener une élévation de la fraction molaire de la vapeur d'eau dans la cathode et dans le canal cathodique.

La diffusion du mélange gazeux à travers l'anode n'affecte que très légèrement sa composition, en effet, la fraction molaire de la vapeur qui est de $x_{w1} = 0.1016$ à l'interface 1 passe à $x_{w2} = 0.1012$ seulement à l'interface 2. Ceci veut dire, qu'il n'y a pas vraiment de concurrence diffusionnelle entre la vapeur d'eau et l'hydrogène à travers l'anode. On pourrait donc considérer que les interfaces 1 et 2 sont équivalentes sans pour autant que cela n'affecte

les performances de la pile. A travers la cathode en revanche, la vapeur d'eau diffuse dans le sens opposé à l'oxygène ; l'interaction entre les molécules de ces deux espèces devient importante dans ces conditions, et le changement de la composition du gaz à travers la cathode ne peut plus être négligé.

Du fait que les écoulements cathodiques étaient initialement saturés de vapeur d'eau, l'apport supplémentaire en eau (dû au flux net provenant de la membrane et à la production réactionnelle) se présentera sous forme de très fines gouttelettes, qu'on supposera dispersées de façon homogène à travers la cathode et dans le canal cathodique où la fraction molaire d'eau liquide x_{liq4} vaut 0.071.

Une comparaison entre les fractions molaires x_{O3} et x_{O4} montre qu'il y a une chute de pression partielle de l'oxygène de l'ordre de 5% (pour $J=0.5A/cm^2$) à travers la cathode. A mesure que la densité de courant augmente, la fraction molaire d'oxygène sur l'interface 3 va s'établir à des valeurs de plus en plus faibles. Cette fraction s'annulera lorsque la densité de courant atteint exactement une valeur de $10A/cm^2$. Pour cette valeur limite de la densité de courant, le débit d'oxygène qui arrive à travers la cathode correspond exactement au débit d'oxygène nécessaire au mécanisme réactionnel. La réalisation d'une densité de courant supérieure à $10 A/cm^2$ sera impossible dans ces conditions, du fait qu'on ne peut alimenter la réaction avec un taux d'oxygène suffisant.

Si l'on porte la température de l'humidificateur anodique à $105^\circ C$ et celle de l'humidificateur cathodique à $20^\circ C$, tout en gardant la valeur de $80^\circ C$ pour la pile, et si en plus, on passe avec la stoechiométrie cathodique (ν_o) d'une valeur de 6 à une valeur de 8.4, le modèle prévoit de meilleures performances pour la pile, avec une présence négligeable d'eau en phase liquide sur l'interface 3 ($x_{liq3}=0.01$ au lieu de 0.081 pour le calcul de base), qui se transformera d'ailleurs en vapeur à travers la cathode avant d'atteindre l'interface 4, où l'humidité relative ne sera plus dans ce cas que de 0.921. En même temps, l'humidité relative dans le canal anodique s'élève, dans ce cas, à une valeur de 0.966, ce qui permet de maintenir la membrane dans un état d'hydratation favorable à un fonctionnement efficace de la pile.

Les figures (V.2) à (V.6) ci-après présentent l'évolution de trois grandeurs caractéristiques de la pile (le potentiel de la pile V_{cell} , la résistance de la membrane R_m , le rapport du flux d'eau net par proton β) en fonction de la densité de courant dans l'intervalle $0.1 - 2 A/cm^2$. Sauf mention explicite, les valeurs utilisées pour tous les paramètres sont celles du tableau (V.1) correspondant au calcul de base.

La figure (V.2.a) montre l'effet d'une variation de la stoechiométrie anodique sur les résultats du calcul de base. On voit sur cette figure que pour une valeur donnée de la densité de courant, lorsqu'on passe d'une valeur de ν_H inférieure à une valeur supérieure, ce qui est équivalent à une augmentation du flux d'hydrogène (et donc de vapeur d'eau) introduit dans la pile, la résistance de la pile subit une diminution suite à une meilleure hydratation de la membrane ; le potentiel de la pile augmente en conséquence.

La figure (V.3.a) montre l'effet d'une augmentation de la température de l'humidificateur anodique au dessus de celle de la pile. Dans le domaine des faibles densités de courant, le contenu en eau de la membrane se maintient au voisinage de 14 molécules d'eau/site de charge à travers toute son épaisseur, et la résistance tend vers une valeur de $0.15 \Omega.cm^2$. Un apport supplémentaire de vapeur d'eau par une élévation de la température de l'humidificateur améliore les performances de la pile en réduisant considérablement la résistance de la membrane. Ceci apparaît d'une façon évidente en comparant les courbes de résistance et de polarisation de la pile des figures (V.2.a) et (V.3.a).

Les figures (V.2.b) et (V.3.b) montrent que le rapport β du flux de vapeur d'eau par proton décroît avec ν_H , ce qui provoque la chute de la teneur en eau λ de la membrane. Ceci ralentit le processus de drainage électro-osmotique, mais aussi augmente la résistance.

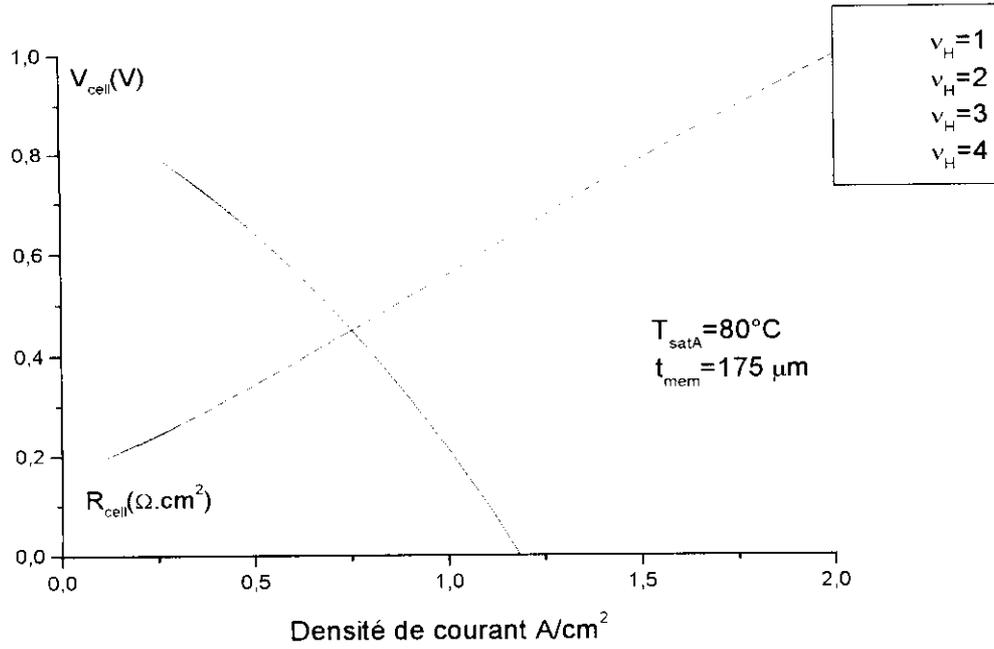


Figure V.2.a: Potentiel de la pile V_{cell} et résistance de la membrane R_m pour différentes valeurs de la stoechiométrie anodique v_H à $T_{satA} = 80^\circ\text{C}$.

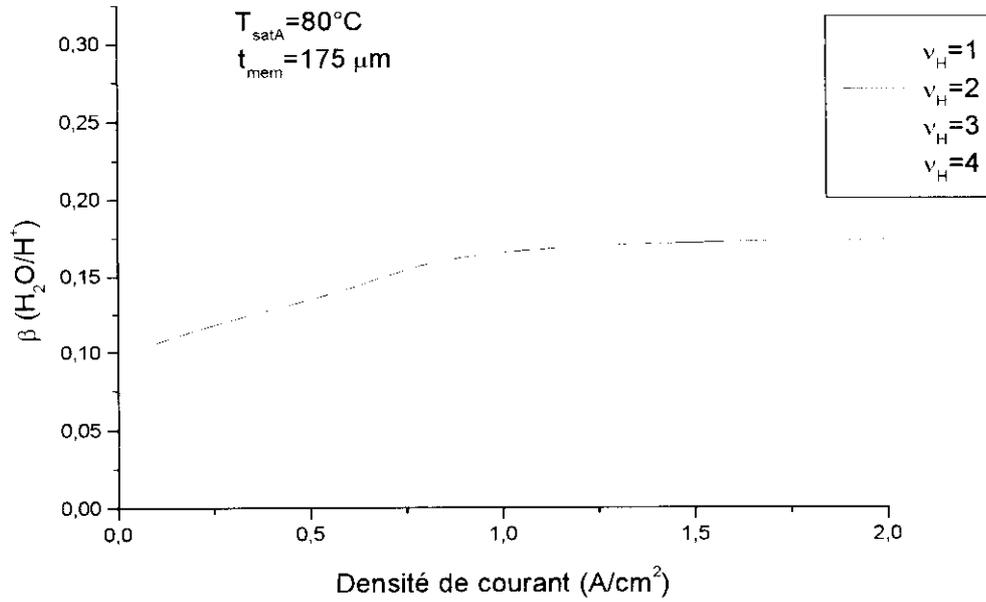


Figure V.2.b : Flux net d'eau par flux de protons ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$) en fonction de la densité de courant, pour différentes valeurs de la stoechiométrie anodique à $T_{satA} = 80^\circ\text{C}$.

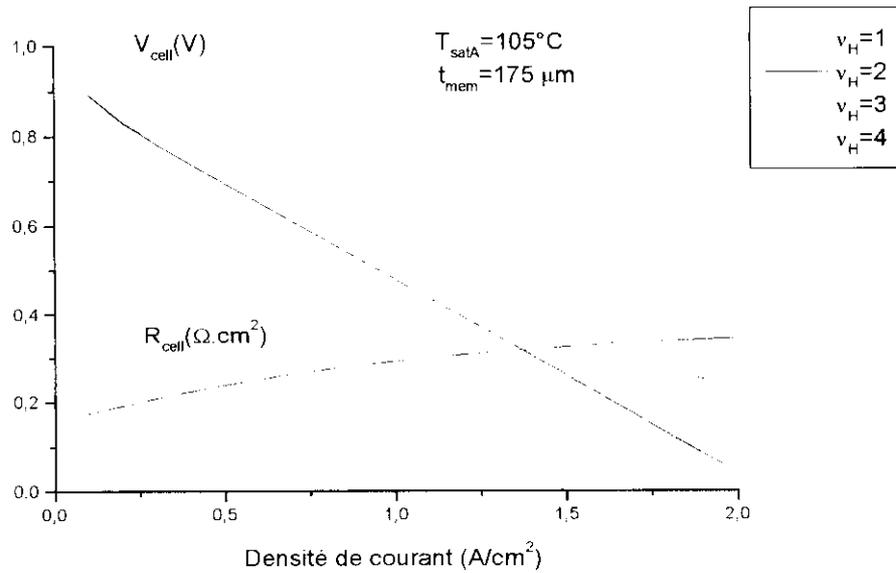


Figure V.3.a: Potentiel de la pile V_{cell} et résistance de la membrane R_m pour différentes valeurs de la stoechiométrie anodique v_H à $T_{satA} 105^\circ\text{C}$.

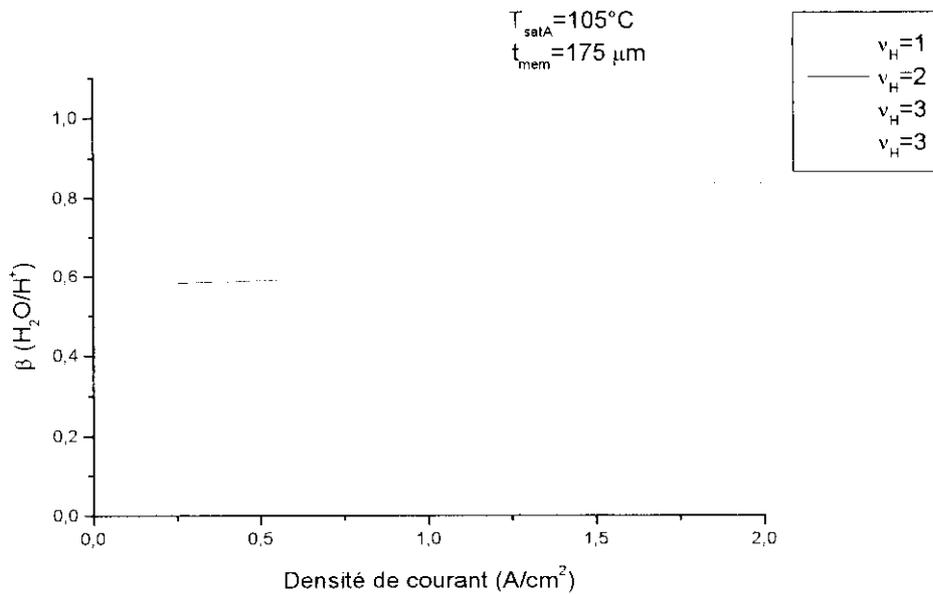


Figure V.3.b : Flux net d'eau par flux de protons ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$) en fonction de la densité de courant, pour différentes valeurs de la stoechiométrie anodique à $T_{satA} 105^\circ\text{C}$.

La figure (V.4.a) montre l'effet d'une variation de la température de l'humidificateur anodique T_{satA} sur les performances de la pile. On voit immédiatement ici que l'augmentation de la résistance avec la densité de courant est beaucoup plus importante que sur la figure (V.2.a), parce que la quantité d'eau disponible pour la membrane à partir de l'écoulement anodique est plus faible.

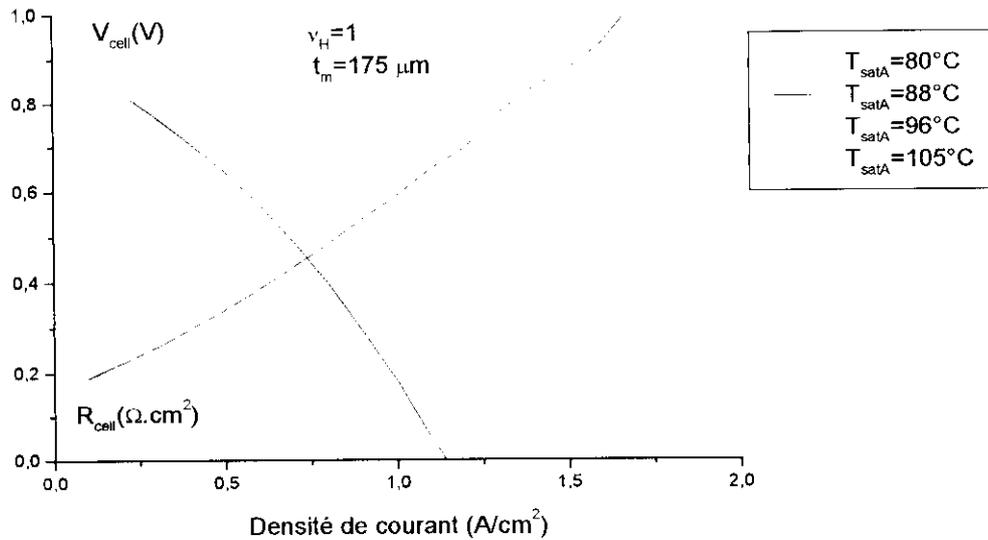


Figure V.4.a : Effet de la variation de la température de l’humidificateur sur les performances de la pile.

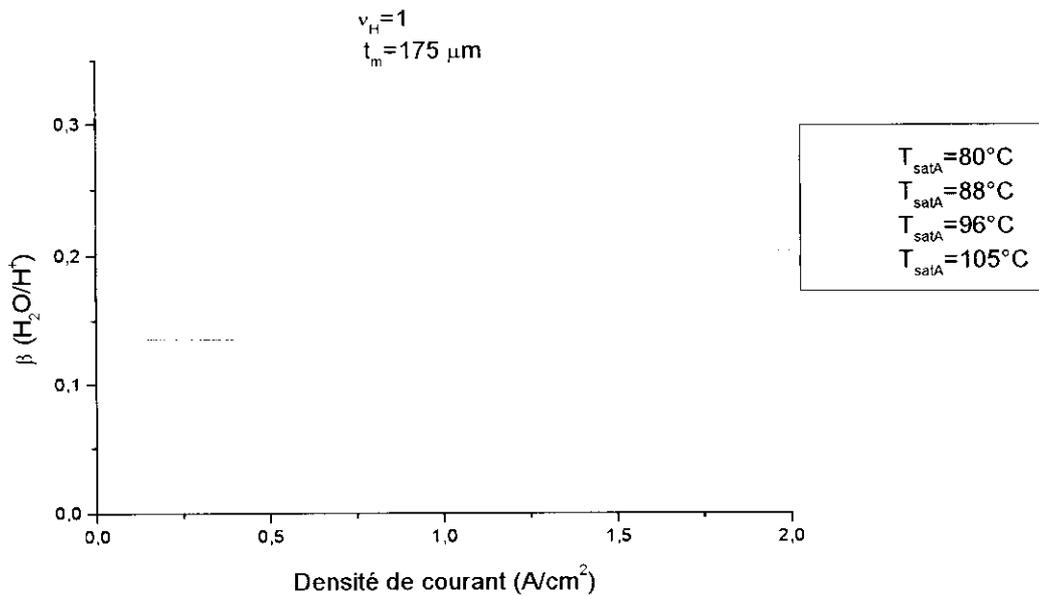


Figure V.4.b : Effet de la variation de la température de l’humidificateur sur le rapport du flux d’eau net par le flux de protons (H_2O/H^+).

Sur les figures (V.5.a) et (V.5.b), la température du saturateur anodique est fixée à $80^\circ C$ et les courbes sont tracées pour quatre valeurs de l’épaisseur de la membrane.

Quand on réduit l’épaisseur de la membrane, le flux net (β) diminue. On rappelle ici que ce flux qui se fait de l’anode vers la cathode résulte de la soustraction du flux de diffusion qui se fait de la cathode vers l’anode à partir du flux de drainage qui lui, se fait de l’anode vers la cathode. Par conséquent, le flux de drainage restant quasiment constant, la diminution du flux net (β) accompagnant une réduction de l’épaisseur de la membrane résulte d’une augmentation du flux de diffusion. Ainsi, l’effet d’une réduction de l’épaisseur de la membrane se manifeste essentiellement par une intensification de la diffusion de l’eau à

travers elle, qui est de nature à satisfaire partiellement ou totalement les besoins en eau de l'anode. Par ailleurs, une telle situation a, comparativement à celles décrites précédemment, l'avantage de ne pas présenter de risque de noyage de la cathode.

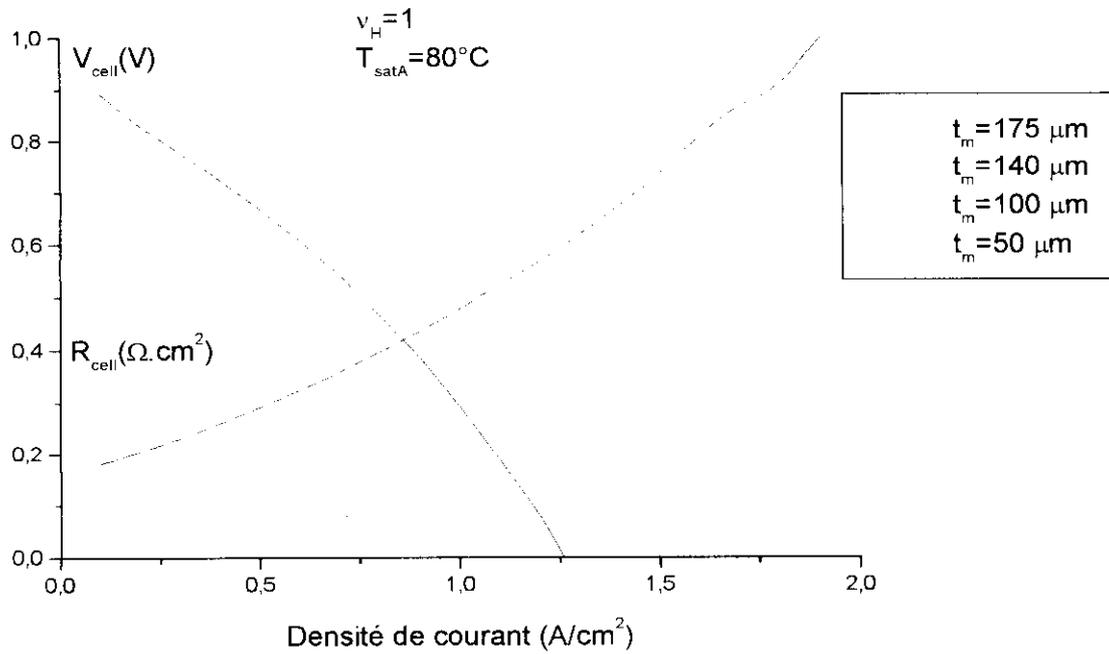


Figure V.5.a: Effet de la variation de l'épaisseur de la membrane sur les performances de la pile.

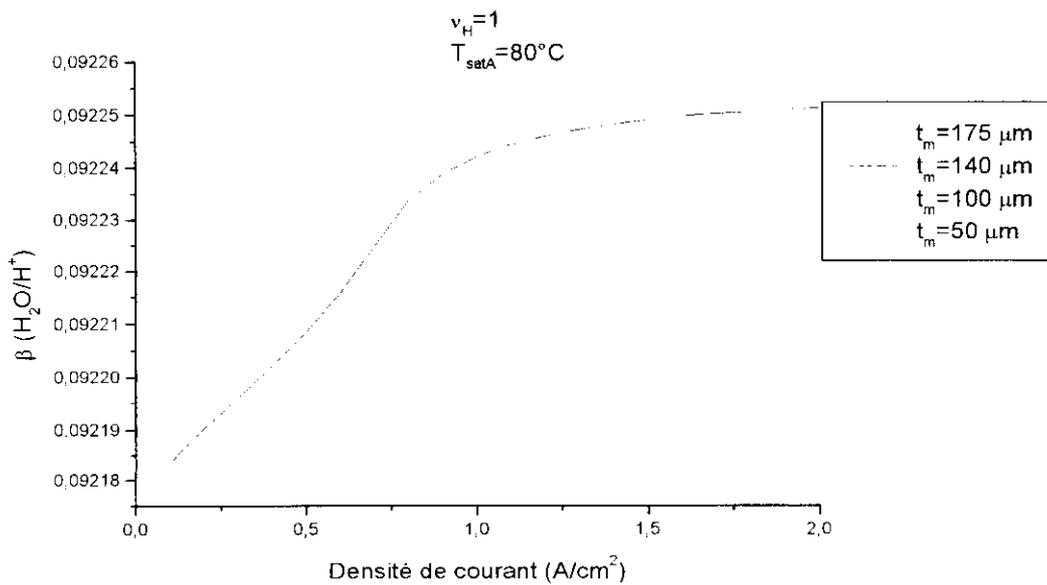


Figure V.5.b: Effet de la variation de l'épaisseur de la membrane sur le rapport du flux net d'eau par le flux de protons (H_2O/H^+).

Les courbes des figures (V.6.a) et (V.6.b) sont une illustration de la combinaison de deux effets: la réduction de l'épaisseur de la membrane et l'élévation de la température de l'humidificateur anodique. Dans ce cas, malgré la présence d'une diffusion intense, le flux de drainage est aussi important à cause d'une teneur anodique en eau importante ; la teneur en eau de la membrane reste élevée et sa résistance devient très faible, mais le risque de noyage de la cathode n'est pas négligeable dans ce cas.

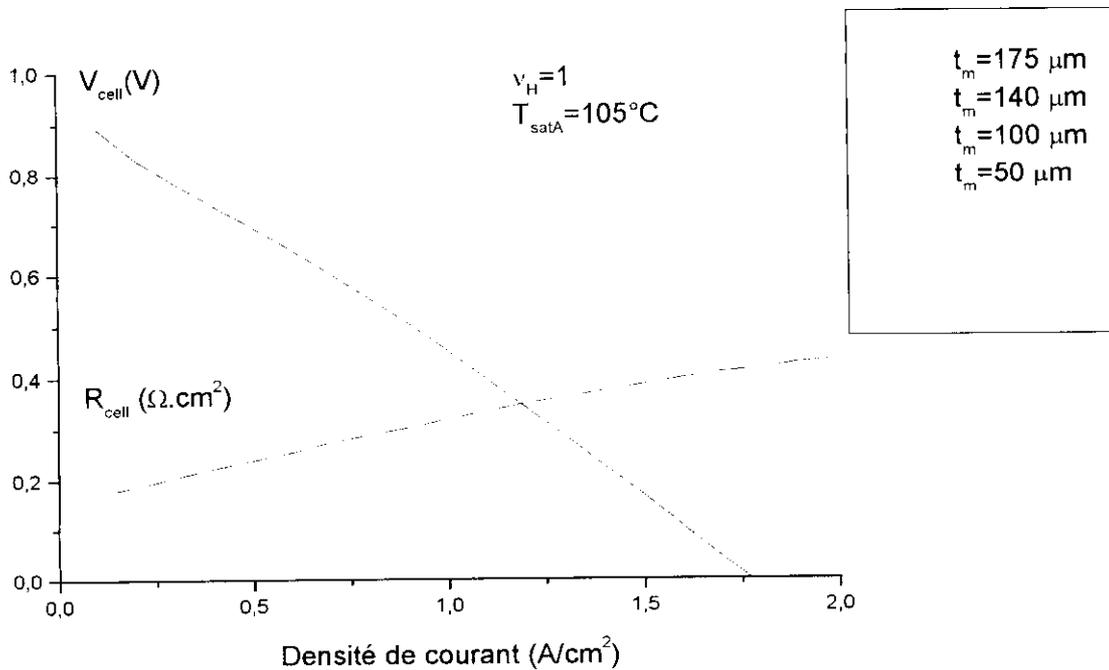


Figure V.6.a: Effet de la variation de l'épaisseur de la membrane sur les performances de la pile à $T_{satA} = 105^\circ C$.

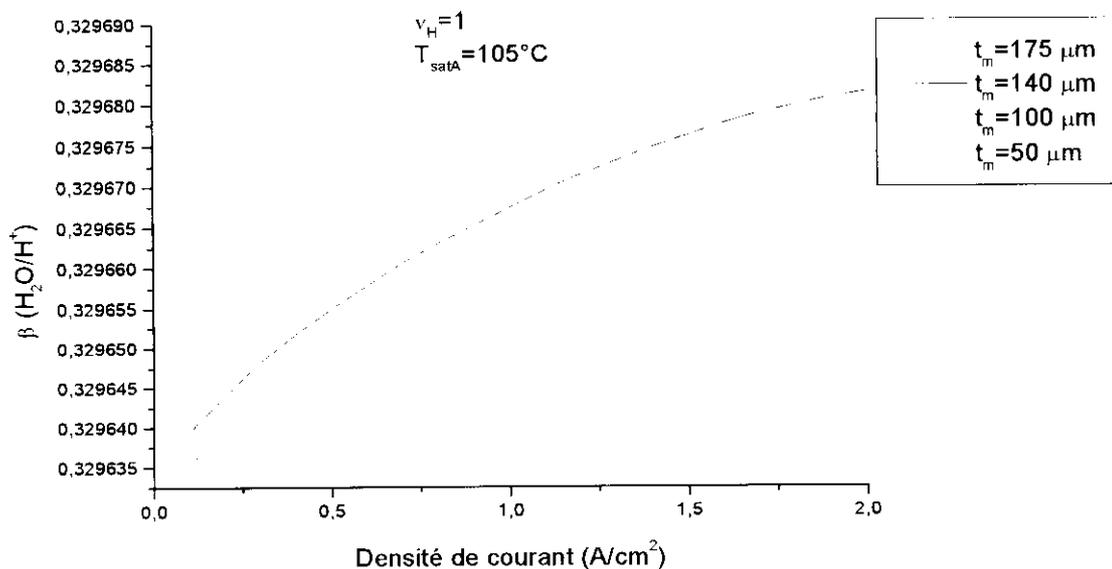


Figure V.6.b: Effet de la variation de l'épaisseur de la membrane sur le rapport du flux net d'eau par le flux de protons (H_2O/H^+) à $T_{satA} = 105^\circ C$.

V.2. Résultats relatifs à la simulation pseudo-bidimensionnelle :

A présent, seront présentés les résultats obtenus à l'aide du modèle de simulation du chapitre IV. Le programme de calcul sera d'abord exécuté pour un calcul de base correspondant à une pile utilisant de l'hydrogène et de l'oxygène purs sous une pression de 2 atm à une température de 90°C et avec une densité de courant de 1A/cm². Un humidificateur conventionnel à la température de la pile est utilisé pour saturer l'hydrogène. Les valeurs des propriétés physiques et de transport utilisées (équations IV.14 à 16) représentent celles d'une membrane en Nafion 1100. Les autres données utilisées dans le calcul de base sont présentées sur le tableau (V.2).

Largeur du canal (<i>h</i>)	0.2 cm
Hauteur du canal (<i>d</i>)	0.2 cm
Longueur du canal (<i>L</i>)	10 cm
Densité de courant (<i>I_{avg}</i>)	1 A/cm ²
Pression totale (P)	2 atm
Coefficient de transfert de chaleur (<i>U</i>)	0.0025J/s.cm ² .°C
Constante du taux de condensation (<i>k_c</i>)	1.0 s ⁻¹
Température de la phase solide (<i>T_s</i>)	90°C
Masse volumique de la membrane sèche (<i>ρ_{m,dry}</i>)	2.0 g/cm ³
Masse équivalente de la membrane sèche (<i>M_{m,dry}</i>)	1100
Epaisseur de la membrane (<i>t_m</i>)	0.01275 cm
Potentiel d'équilibre (<i>V_{oc}</i>)	1.1 V
Densité de courant d'échage pour l'oxygène (<i>I^o</i>)	0.01A/cm ²
<i>D^o</i>	5.5 × 10 ⁻⁷ cm ² / s
<i>Anode :</i>	
Température à l'entrée (<i>T_a</i>)	90°C
Flux molaire d'hydrogène (<i>M_{H₂}⁰</i>)	1.5 × <i>I_{avg}</i>
Flux molaire de la vapeur d'eau (<i>M_{w,a}^{v0}</i>)	Saturé
Flux molaire de l'eau liquide (<i>M_{w,a}^{l0}</i>)	0 × <i>M_{H₂}⁰</i>
<i>Cathode :</i>	
Température à l'entrée (<i>T_c</i>)	90°C
Flux molaire d'oxygène (<i>M_{O₂}⁰</i>)	2.0 × <i>I_{avg}</i>
Flux molaire d'azote (<i>M_{N₂}⁰</i>)	0
Flux molaire de la vapeur d'eau (<i>M_{w,c}^{v0}</i>)	Dry
Flux molaire de l'eau liquide (<i>M_{w,c}^{l0}</i>)	0 × (<i>M_{O₂}⁰</i> + <i>M_{N₂}⁰</i>)

Calcul de base :

Les résultats du calcul sont présentés sur les figure (V.7) à (V.11). Les pressions partielles de l'eau dans la figure (V.7) sont exprimées en atm, les autres grandeurs sont adimensionnées : les températures sont divisées par la température de la phase solide, les

masses d'eau liquide sont divisées par la masse totale des gaz à l'entrée de le l'électrode considérée.

La figure (V.7) montre que la pression partielle de la vapeur d'eau dans l'écoulement anodique décroît rapidement dans la première moitié de la longueur du canal avant de tendre vers une faible valeur. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'au voisinage de l'entrée du canal anodique, l'activité de l'eau étant importante, ce qui donne un coefficient électro-osmotique et une conductivité élevés (voir figure (V.8)) et donc une densité locale de courant élevée (voir figure (V.9)), le flux de drainage sera élevé.

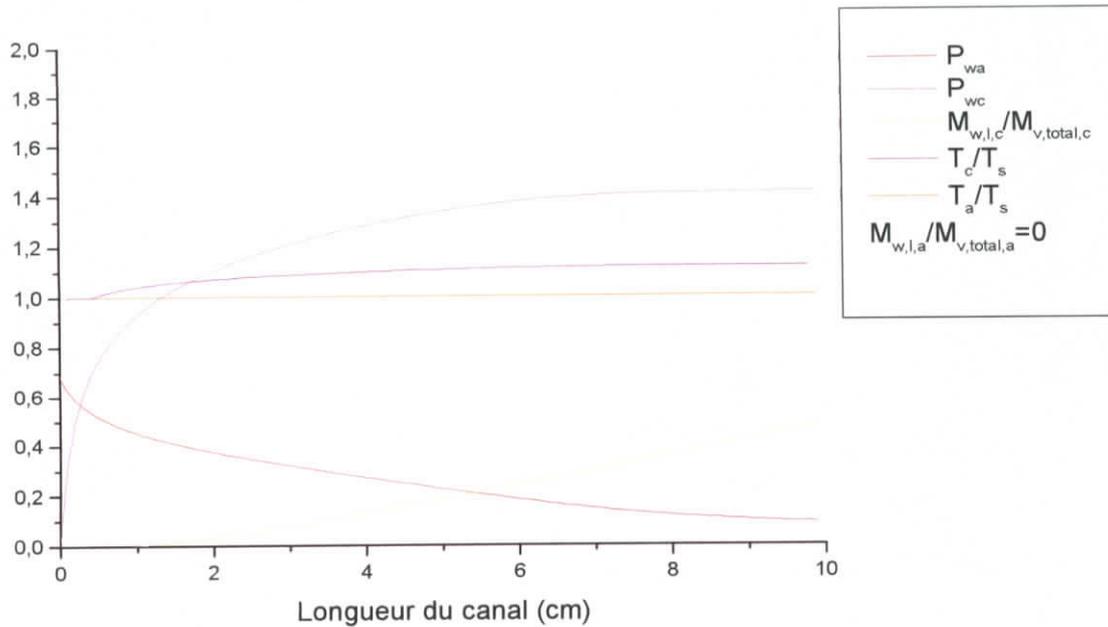


Figure V.7 : Profils d'eau et des températures le long du canal d'écoulement pour le calcul de base.

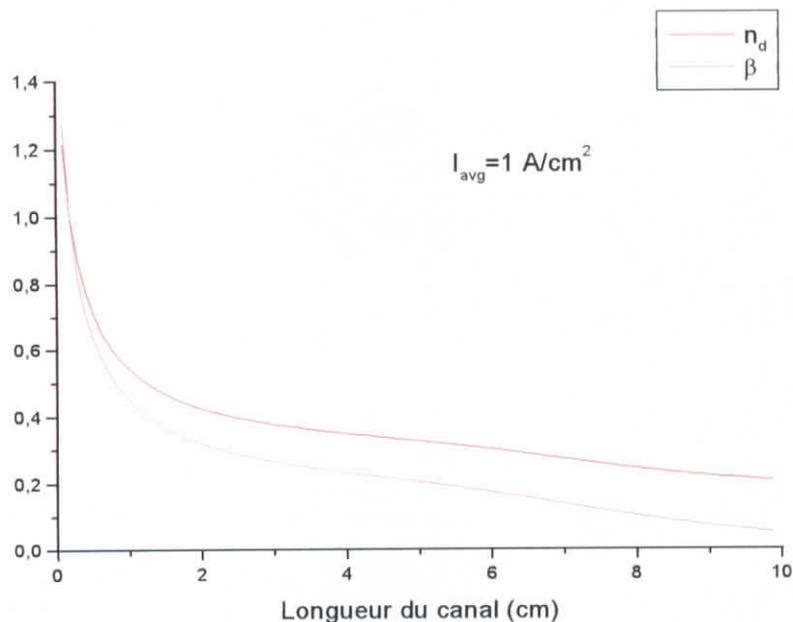


Figure V.8 : Comparaison entre le transport net d'eau par proton et le coefficient électro-osmotique le long des canaux d'écoulement.

Par ailleurs, l'écoulement d'oxygène à l'entrée de la cathode étant sec, le contenu en vapeur d'eau de la partie supérieure de la cathode sera très faible, conduisant à un faible flux de rediffusion de l'eau de la cathode vers l'anode. Ces processus ont la même conséquence, à savoir, une élévation du flux net, et par suite une intensification du mécanisme réactionnel dans cette partie de la pile qui se manifeste par l'évolution des pressions partielles de l'hydrogène et de l'oxygène représentées par les courbes de la figure (V.10).

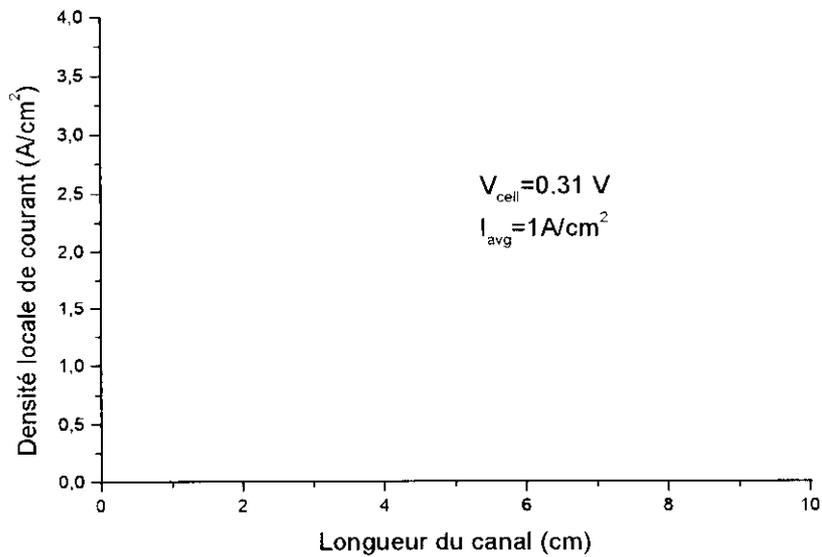


Figure V.9: Distribution de la densité locale de courant le long des canaux pour le calcul de base.

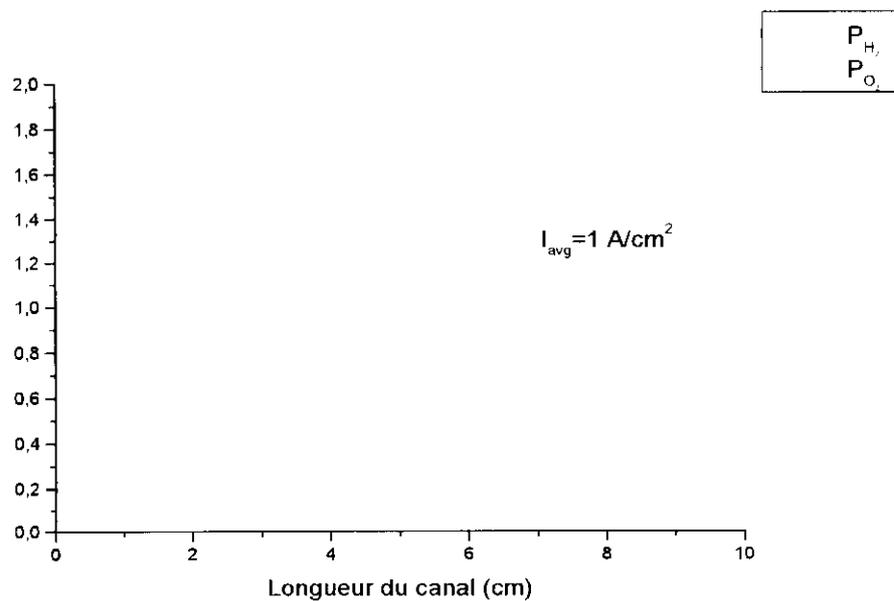


Figure V.10: Pressions partielles d'oxygène et d'hydrogène le long des canaux d'écoulement pour le calcul de base.

Dans la partie inférieure de la pile, la fraction de vapeur de l'écoulement anodique est très faible, ce qui se traduit par une faible teneur en eau de la membrane au voisinage de l'anode, un faible coefficient électro-osmotique, une faible conductivité de la membrane, et enfin de faibles valeurs de la densité locale de courant.

D'autre part, du côté cathodique, le contenu en vapeur d'eau est élevé, la rediffusion devient importante, le flux net réduit et le mécanisme réactionnel relativement lent (ceci se traduit par les pentes quasiment nulles des courbes des pressions d'oxygène et d'hydrogène dans la partie inférieure de la pile).

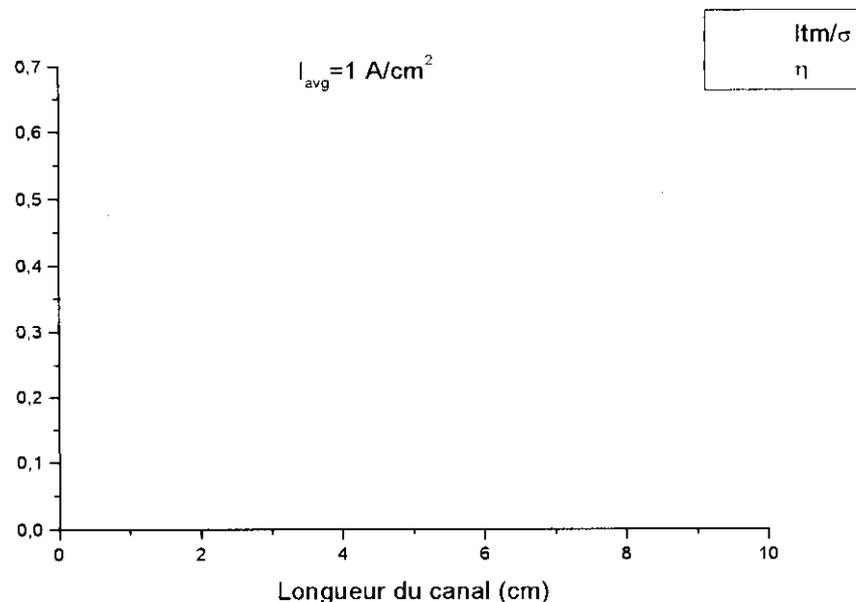


Figure V.11: Perte de potentiel due à la réaction de l'oxygène et à la résistance ohmique de la membrane pour le calcul de base.

On voit d'après la figure (V.7) que, dès que la valeur de la pression partielle de la vapeur d'eau à la cathode dépasse la pression de saturation, la vapeur commence à se condenser dans le canal, la chaleur latente libérée par ce phénomène provoque l'élévation de la température de l'écoulement cathodique. Notons que la température à l'anode reste constante vu que la température des gaz est égale à celle de la pile et qu'aucun changement de phase n'a lieu.

Pour la densité de courant considérée ($I=1\text{A/cm}^2$), la perte de potentiel due à la résistance de la membrane est plus importante que la surtension cathodique due à l'énergie d'activation (voir figure (V.11)).

Effet de l'augmentation de la température du saturateur :

Une solution au problème de la déshydratation de la membrane consiste à augmenter la température de l'humidificateur anodique. Cependant, à cause des contraintes thermiques que subit la membrane et du risque de noyage de la cathode, cette température est limitée à une valeur supérieure de 15°C à la température de la pile.

Nous allons examiner l'effet de l'utilisation d'une température d'humidificateur de 105°C sur la pile, on gardera pour les autres paramètres les valeurs correspondant au calcul de base. L'augmentation de la température du saturateur de 90°C à 105°C a pour effet d'augmenter la pression partielle de la vapeur d'eau à l'entrée du canal anodique de 0,7 à 1,2

atm, et donc d'accroître la quantité de vapeur d'eau introduite dans la pile, ce qui a pour effet d'améliorer l'hydratation de la membrane et d'élever la conductivité ionique et le potentiel de la pile (qui passe de 0.31V à 0.56V) pour une densité de courant moyenne fixée à $1\text{A}/\text{cm}^2$.

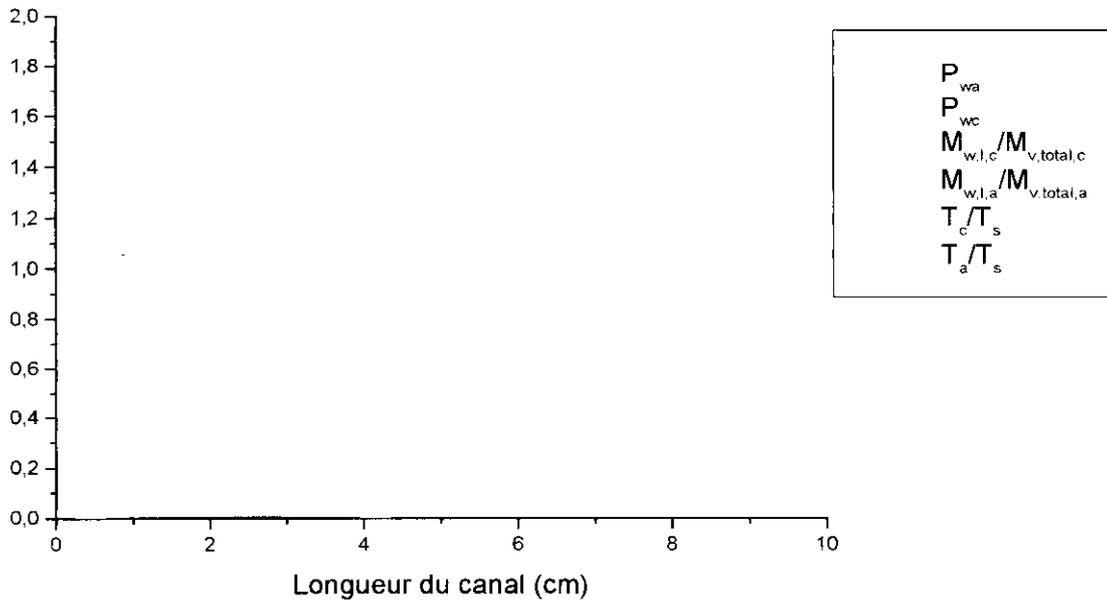


Figure V.12 : Profils d'eau et des températures le long du canal d'écoulement pour le cas $T_{sal} = 105^\circ\text{C}$.

La figure (V.12) ci-dessus montre que la pression partielle de la vapeur reste supérieure à celle qui correspond au calcul de base sur la totalité de la longueur du canal.

Au moment où les gaz chauds entrent dans le canal anodique, une faible quantité d'eau liquide se condense sur les parois solides du canal. A une certaine distance de l'entrée, la pression partielle de la vapeur d'eau diminue, ce qui conduit à une réévaporation de l'eau liquide condensée sur les parois. La chaleur latente nécessaire à cette évaporation fait descendre la température des gaz en dessous de celle de la pile. Quand l'eau liquide sera entièrement réévaporée, le transfert de chaleur qui a lieu entre la phase solide et les gaz stabilise la température du mélange à la température de la pile.

Effet de l'utilisation de la configuration à « injection de liquide » :

A présent, nous allons analyser l'effet de l'utilisation d'une injection de liquide sur le fonctionnement de la pile. Dans ce cas, le gaz combustible est saturé à 90°C et une quantité d'eau additionnelle (équivalente à 25% de la quantité d'hydrogène) est injectée dans le mélange gazeux en amont de la pile.

En analysant les résultats obtenus (figure (V.13) ci-dessous), on notera que la pression partielle de la vapeur d'eau dans le canal anodique se stabilise après environ un parcours de 40% de la longueur du canal. Ceci s'explique par le fait que, dans la partie restante du canal, l'eau liquide se réévapore et compense la vapeur d'eau transportée par le flux net à travers la membrane.

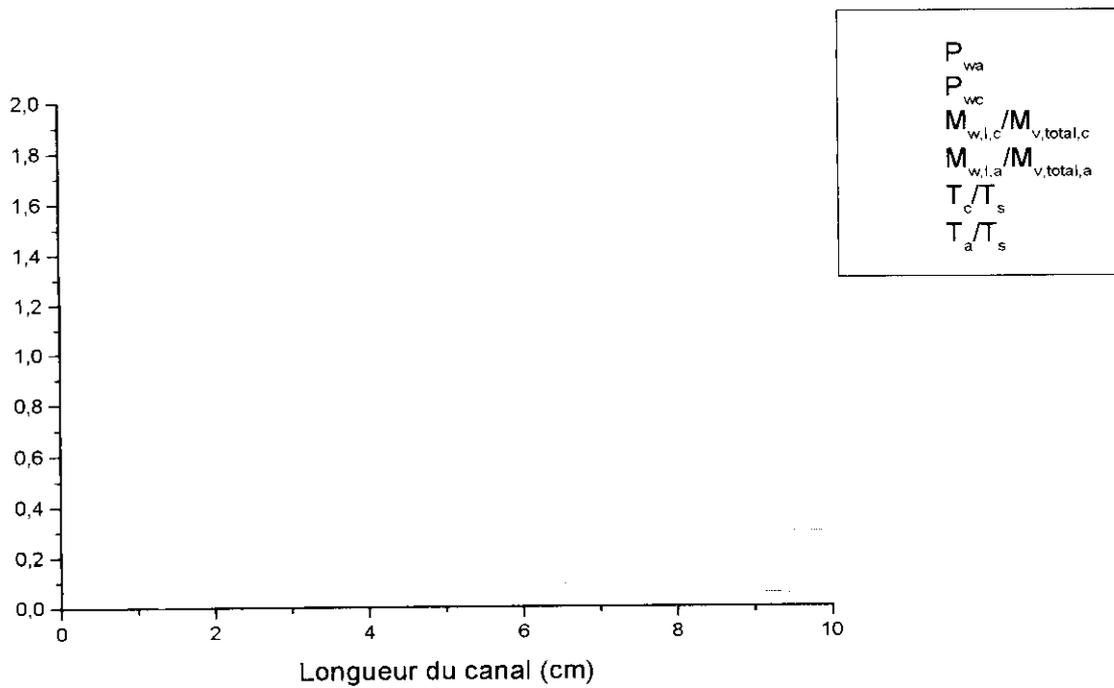


Figure V.13 : Profils d'eau et des températures le long du canal d'écoulement dans la configuration injection de liquide et $T_{sat} = 90^{\circ}\text{C}$.

Les pressions partielles de la vapeur d'eau à travers la pile et le potentiel de cette dernière restent inférieurs à ceux obtenus en utilisant un humidificateur opérant à 105°C . ceci s'explique par la baisse de la température à l'anode qui est due à l'évaporation qui nécessite une quantité de chaleur supérieure à celle résultante du transfert sensible que les gaz reçoivent des parties solides de la pile. Les performances de la pile peuvent être améliorées si on augmente l'échange de chaleur entre la phase solide et les gaz du canal anodique.

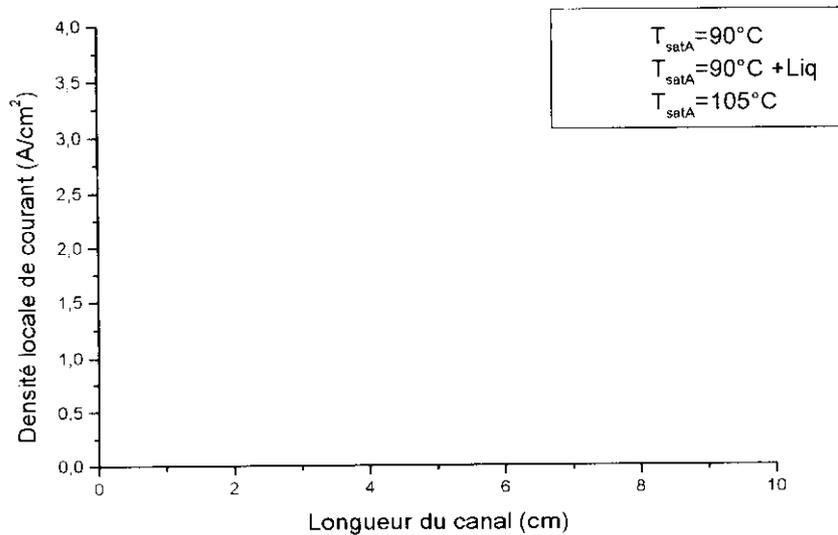


Figure V.14: Distribution de la densité de courant le long du canal d'écoulement dans les trois configurations d'humidification.

La figure (V.14) ci-dessus montre la distribution de la densité de courant le long du canal, dans les trois configurations présentées précédemment. Notons d'abord que la non uniformité de la distribution à travers la pile représente une contrainte qui se répercute négativement sur les performances de la pile. On peut affirmer la même chose à propos des contraintes thermiques quand elles sont présentes

Sur la base des courbes de la figure (V.14), on peut constater que, concernant l'uniformité de la distribution de la densité de courant, il y a un léger avantage pour la configuration à injection de liquide, suivie par la configuration conventionnelle avec humidificateur à 105°C.

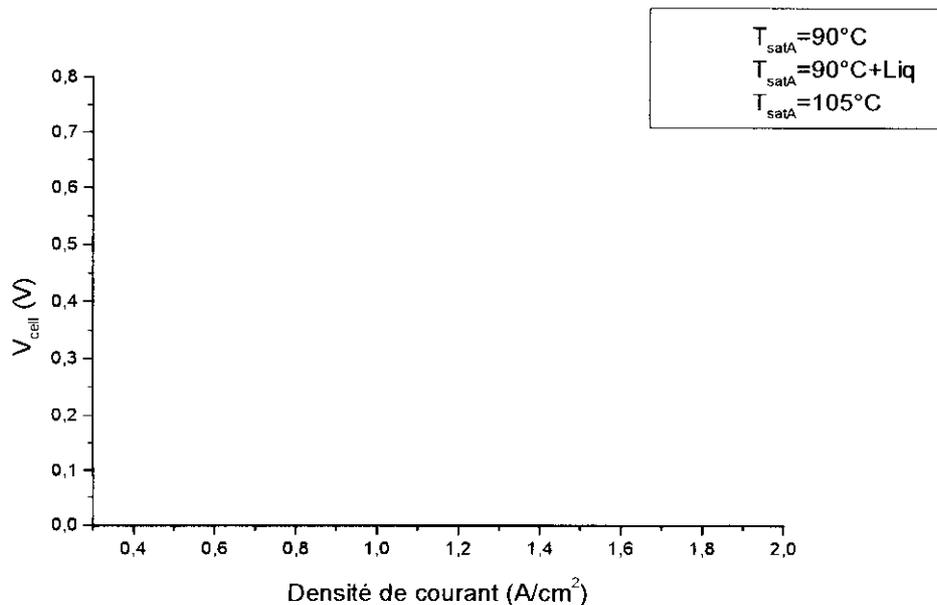


Figure V.15: Effet des configurations d'humidification sur les performances de la pile.

Sur la figure (V.15) ci-dessus sont présentées les courbes de polarisation qui correspondent aux trois configurations considérées. Pour de faibles densités de courant, les petits écarts constatés entre les trois courbes du potentiel s'expliquent par le fait que la perte de potentiel due à la résistance de la membrane est sensiblement inférieure à celle due à l'énergie d'activation à la cathode. Mais à mesure que l'on augmente la densité de courant, la perte de potentiel due à la résistance de la membrane devient plus importante. Ainsi, on obtiendra le potentiel le plus élevé pour la membrane la plus humide, qui présente la résistance la plus faible.

Sur les figures (V.16.a),(V.16.b) et (V.16.c) sont représentées les courbes des valeurs moyennes des coefficients α et n_d en fonction de la densité de courant ; α étant le nombre de molécules d'eau net transportées par proton et n_d le nombre de molécules d'eau drainées par proton. Pour de faibles densités de courant, le coefficient de drainage n_d est nettement supérieur à α , parce qu'alors la diffusion de la cathode vers l'anode est importante, mais à mesure que la densité de courant augmente, la rediffusion diminue, et la différence entre α et n_d diminue à son tour. En conséquence, le flux d'eau drainé se rapproche du flux net qui traverse la membrane de l'anode vers la cathode.

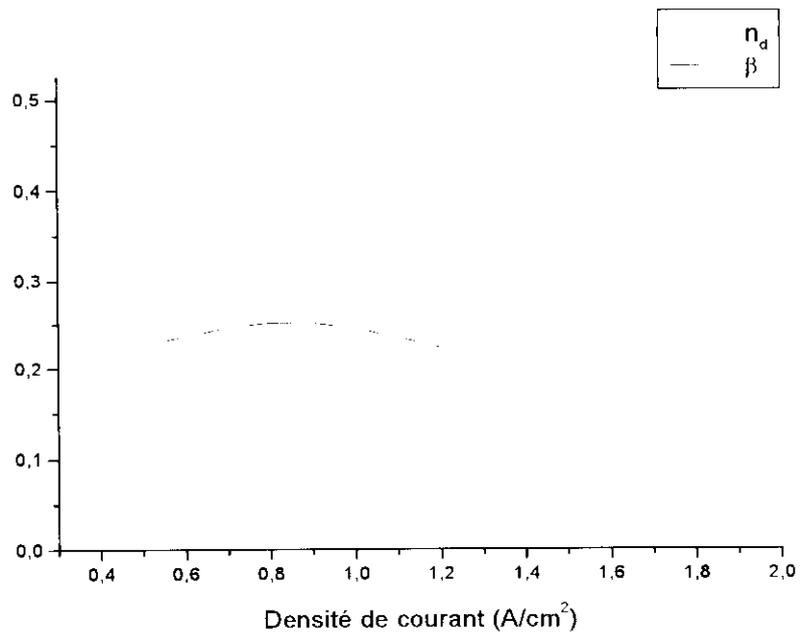


Figure V.16.a : Valeurs moyennes des coefficients α et n_d pour une humidification conventionnelle à T_{sat} 90°C.

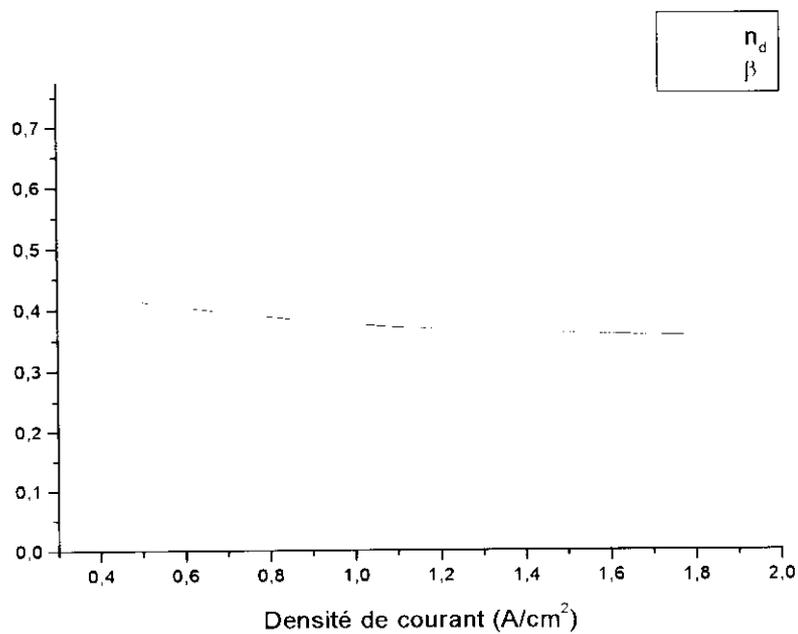


Figure V.16.b : Valeurs moyennes des coefficients α et n_d pour une humidification conventionnelle à T_{sat} 105°C.

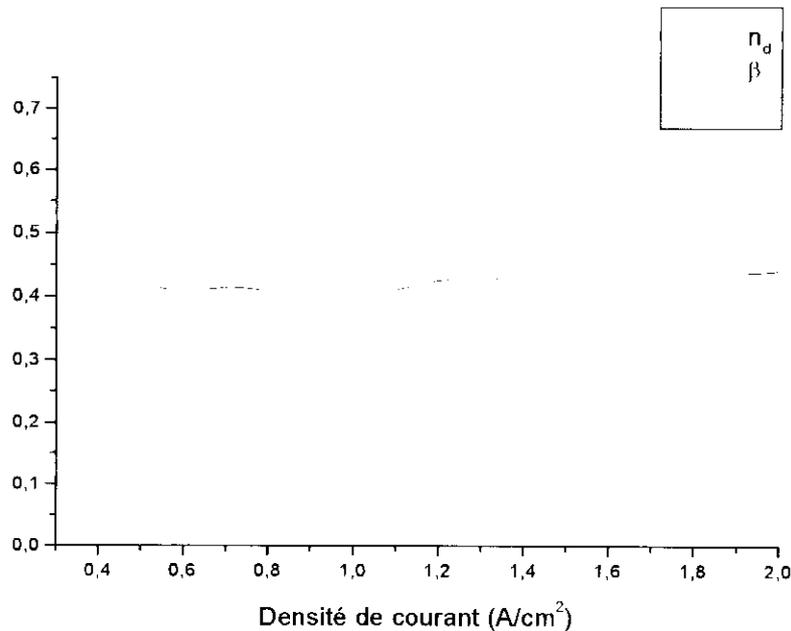


Figure V.16.c : Valeurs moyennes des coefficients α et n_d pour une humidification à injection de liquide et T_{sat} 90°C.

Effet de l'utilisation de l'air :

Dans les applications des piles à combustibles dans le domaine des véhicules automobiles, l'utilisation de l'oxygène pur présente des contraintes importantes dont le poids et l'encombrement des réservoirs ne sont pas des moindres. L'air pourrait alors être utilisé comme comburant. Dans ce qui suit nous allons considérer l'effet de l'utilisation de l'air sec puis saturé sur les performances de la pile.

Dans cette simulation, nous adoptons pour l'anode une configuration à « injection de liquide » et nous garderons pour les autres paramètres les valeurs correspondant au calcul de base.

La figure (V.17) montre que l'utilisation de l'air sec à la place de l'oxygène affecte les performances de la pile, et donne, pour une même densité de courant, un potentiel plus faible. Cependant, ces performances peuvent être améliorées en saturant l'air. La baisse de performances de la pile lors de l'utilisation de l'air sec est principalement due au faible pourcentage d'oxygène dans l'air (21%). Pour introduire une quantité d'oxygène suffisante dans la pile, on utilisera un flux d'air 4 fois supérieur à celui de l'oxygène pur correspondant. Ceci va conduire à une chute de la pression partielle de la vapeur d'eau dans le canal cathodique et la diffusion à travers la membrane se fera dans le même sens que celui du drainage, c'est-à-dire de l'anode vers la cathode ; le flux net sera donc supérieur au flux électro-osmotique, ce qui conduit à une forte déshydratation de la membrane et donc à une augmentation de sa résistance.

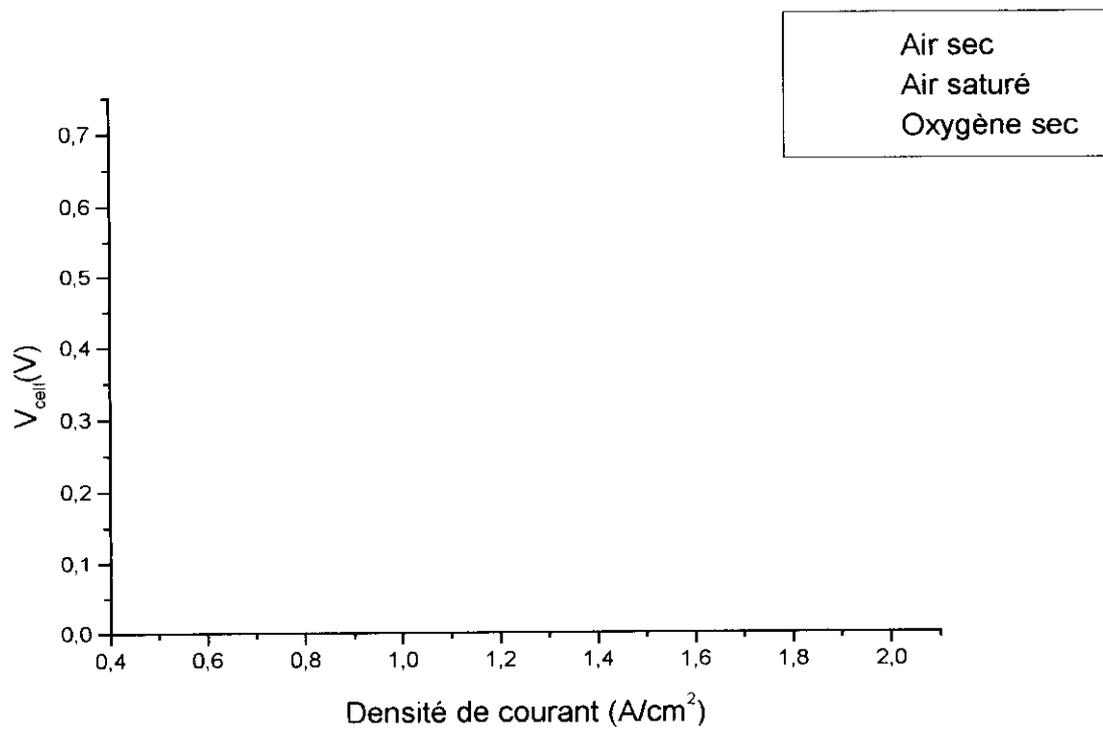


Figure V.17: Effet de l'utilisation de l'air sec et de l'air saturé sur la performance de la pile PEM.

CONCLUSION

Les deux modèles considérés ici nous ont permis d'acquérir une connaissance pratique très utile sur les mécanismes de transfert de l'eau au sein d'une pile PEM et leur effet sur les performances de cette dernière.

Dans le premier modèle, nous avons appliqué les conditions qui régissent l'équilibre, en régime permanent, entre la teneur en eau de la membrane et la teneur en eau des électrodes sur leurs interfaces avec la membrane ; et nous avons considéré les gradients du drainage électro-osmotique et de diffusion de l'eau à travers la membrane, d'un côté, et les gradients de diffusion de la vapeur d'eau et des autres réactifs gazeux à travers les électrodes, d'un autre côté, pour obtenir les bilans massiques à travers la pile. Le modèle suppose que la pile est isotherme et que l'eau des électrodes se présente exclusivement en phase vapeur, mais il peut s'accommoder d'une présence de fines gouttelettes dispersées uniformément dans les mélanges gazeux.

Le deuxième modèle, en supprimant l'hypothèse d'une pile isotherme et en tenant compte du phénomène de condensation-évaporation de l'eau, rend possible la prise en charge des transferts de chaleur à travers la pile et permet ainsi d'établir les bilans d'énergie tout en affinant les bilans massiques, pour obtenir la composition des gaz et leur température le long des canaux cathodique et anodique. Les possibilités simulatoires de ce deuxième modèle sont plus larges et permettent de mieux préciser les mécanismes opératoires de la pile. Le modèle a été utilisé pour évaluer l'efficacité de trois techniques d'humidification et l'effet d'un fonctionnement de la pile avec l'air comme comburant. Les résultats obtenus montrent que la rediffusion de l'eau de la cathode vers l'anode ne suffit pas au maintien de la membrane dans un état d'hydratation satisfaisant, lorsque la pile est appelée à opérer dans des conditions de densités de puissance élevées avec des rendements énergétiques élevés. Par conséquent, l'écoulement anodique doit être humidifié et de manière efficace. Les résultats montrent également que, lorsque l'air est adopté comme comburant l'écoulement cathodique nécessite à son tour une humidification.

Ce modèle pourrait être utilisé comme outil de conception dans la simulation du fonctionnement d'une pile sous des conditions très variées dans le but de faire des prévisions sur l'évolution des performances de la pile en fonction des divers paramètres impliqués dans le modèle. Les résultats ainsi obtenus, pourraient aider à orienter le choix d'une pile pour une application spécifique.

Bibliographie:

- 1- K. Agbossou, R.Chahine, J. Hamelin, F. Laurencelle, A. Anouar, J.M. St-Arnaud, T.K. Bose, *Renewable energy systems based on hydrogen for remote applications*, Journal of Power Sources (2000) 168-172.
- 2- Sukkee Um, C.Y. Wang, et K.S. Chen, *Computational Fluid Dynamics Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, J.Electrochem. Soc,147,4485 (2000).
- 3- T.V. Nguyen an R.E. White. *A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells*, J.Electrochem. Soc,140,2178 (1993).
- 4- IFP, *Les piles à combustible* (1965).
- 5- Philippe Stevens, *Piles à combustible*, Techniques de l'ingénieur, article D3340.
- 6- J.H.Hirchenhofer, D.B. Stauffer, R.R. Engleman, et M.G. Klett. *Fuel Cell Handbook*, Fourth Edition, November 1998.
- 7- F.Barbir, *Technical Challenges in PEM Fuel Cell Development*, Energy Partners, Inc. 151 Northpoint Pkwy., #102 West Palm Beach, FL 33407, USA.
- 8- T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, et S. Gottesfeld. *Polymer Electrolyte Fuel Cell Model*, J.Electrochem. Soc, 136, 2334 (1991).
- 9- Brandon M.Eaton, *One dimensional, Transient Model of Heat, Mass, and Charge Transfert in a Proton Exchange Membrane*, Thèse de Master, Université de Virginie (Mai 2001).
- 10- R.L.Burden, J.D. Faires, A.Reynolds,*Numerical Analysis* (1978).