

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Hassiba Benbouali de Chlef
Faculté de Technologie
Département de mécanique
Laboratoire de Mécanique et Energétique



Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de
Doctorat ès Sciences

Thème

**Contribution à l'étude des transferts couplés dans une
pile à combustible à basse température**

Présenté par : Bilal ABDEREZZAK
Soutenu publiquement le 28 / 04 / 2015

Devant le jury :

LOUKARFI Larbi	Président du jury	Professeur	UHB Chlef
TAHAR ABBES Miloud	Directeur de Thèse	Professeur	UHB Chlef
KHELIDJ Benyoucef	Co-directeur de Thèse	Maitre de conférences	UDB Khemis - Miliana
KHELLAF Abdellah	Examineur	Directeur de Recherche	CDER Bouzaréah
LOUNIS Mourad	Examineur	Professeur	UDB Khemis - Miliana
OUAGUED Abdallah	Examineur	Professeur	UHB Chlef

Année Universitaire 2014/2015

Dédicaces

*Pour celle qui m'a encouragé tout au long de ma vie par son amour
inconditionnel et son soutien constant, ma très chère et bien aimée mère.*

A ma compagne,

A ma famille,

A mes amis,

A mes collègues,

et à tous ceux qui m'ont soutenu.

Remerciements

Je tiens de prime abord à remercier l'ensemble du personnel de l'université de Hassiba Benbouali de Chlef qui n'a pas hésité à mettre à ma propre disposition tous les moyens pédagogiques contribuant à la réussite de ce modeste travail de recherche.

*Une sincère et totale gratitude et une profonde reconnaissance est dédiée à mon directeur de thèse monsieur **TAHAR ABBES Miloud**, professeur à l'Université de Hassiba Benbouali de Chlef, encore pour sa bonne humeur, son dynamisme quotidien et aussi pour sa convivialité au laboratoire de mécanique et énergétique où mes travaux de thèse ont eu lieu.*

*Je remercie infiniment mon co-directeur de thèse, le docteur **KHELIDJ Benyoucef**, enseignant chercheur à l'Université de Khemis – Miliana, de l'honneur qu'il m'a fait en m'acceptant d'être sous sa tutelle. Il était l'artisan de la mise en œuvre de la problématique de ce travail de thèse. Par son souci de précision et de clarté, il m'a aidé à structurer et à formuler ma pensée. Sa bonne humeur communicative et ses conseils judicieux m'ont permis d'atteindre ce résultat.*

*Je remercie le professeur **LOUKARFI Larbi** de l'université de Chlef d'avoir bien voulu présider le jury de soutenance qu'il trouve ici toute ma gratitude.*

*Je remercie également les professeurs **OUAGUED Abdallah** de l'université Hassiba BenBouali de Chlef et le directeur de recherche Mr **KHELLAF AbdAllah** ainsi que le professeur **LOUNIS Mourad** d'avoir bien voulu accepter d'être membres de ce jury.*

En dernier lieu, je remercie tout l'ensemble des intervenants qui ont participé à l'enrichissement de ma thèse.

Tables des matières

	<i>Page</i>
Introduction générale	<u>01</u>
Chapitre I – L’hydrogène et les piles à combustibles	<u>04</u>
Introduction	05
1. L’hydrogène	05
1.1. L’hydrogène comme vecteur énergétique	05
1.2. La filière technologique de l’hydrogène	06
1.3. Les technologies de stockage de l’hydrogène	07
1.3.1. <i>Stockage sous forme liquide</i>	07
1.3.2. <i>Stockage gazeux sous haute pression</i>	07
1.3.3. <i>Stockage sous basse pression</i>	08
1.4. Les réseaux de distribution	08
1.5. Les aspects de sécurité de l’hydrogène en tant que combustible	08
1.5.1. <i>Risque de fuite</i>	08
1.5.2. <i>Risque d’inflammabilité</i>	08
1.5.3. <i>Risque de formation d’une nappe explosive</i>	09
1.6. Les avantages et les inconvénients de l’utilisation de l’hydrogène	09
2. Les piles à combustible	09
2.1. Types des piles à combustible	10
2.2. Applications des piles à combustible	11
2.2.1. <i>Secteur du stationnaire</i>	11
2.2.2. <i>Marché des transports</i>	12
2.2.3. <i>Secteur portable</i>	12
2.3. Les avantages et les problèmes à résoudre	12
3. Technologie de la Pile PEM	13
3.1. Principe d’une pile PEM	14
3.2. Caractéristiques de fonctionnement	15
3.3. Avantages et inconvénients	15
3.4. Vieillessement	16
3.5. La PEMFC comme dispositif électrochimique	16
3.6. Structure élémentaire de la Pile	17
3.6.1. <i>La couche d’électrolyte</i>	17
3.6.1.1. <i>Les types des membranes</i>	17
3.6.1.2. <i>La notion du poids équivalent</i>	18
3.6.1.3. <i>La teneur en eau de la membrane</i>	19
3.6.1.4. <i>Le modèle structurel du NafionTM</i>	19
3.6.2. <i>La couche catalytique</i>	20
3.6.3. <i>Les couches de diffusion des gaz</i>	21
3.6.4. <i>Les plaques bipolaires</i>	21
3.7. Conception et configuration des PEMFC	22
3.8. Les systèmes auxiliaires dans le fonctionnement de la pile PEMFC	23
3.8.1. <i>Le système d’approvisionnement</i>	24
3.8.2. <i>Le système de contrôle</i>	24

3.8.3.	<i>Le convertisseur statique</i>	24
3.8.4.	<i>Le circuit de refroidissement</i>	24
3.8.5.	<i>Le circuit d'humidification</i>	25
3.9.	Avantages et inconvénients de la PEMFC	25
	Conclusion	26
	<i>Chapitre II – Les phénomènes de transfert de charges</i>	<u>26</u>
	Introduction	27
1.	Fondements Théoriques sur la Pile PEM	27
1.1.	Thermodynamiques et chimie de la pile	27
1.1.1.	<i>La réaction de base</i>	27
1.1.2.	<i>La chaleur de réaction</i>	28
1.1.3.	<i>Le travail électrique</i>	28
1.1.4.	<i>La tension à vide</i>	29
1.1.5.	<i>Effet de la Pression</i>	30
1.1.6.	<i>Effet de la température</i>	31
1.1.7.	<i>Efficacité théorique</i>	33
1.2.	Les débits des réactifs et des produits	35
1.2.1.	<i>Débit d'oxygène</i>	35
1.2.2.	<i>Débit d'hydrogène</i>	36
1.2.3.	<i>La quantité d'eau produite</i>	36
1.3.	Electrochimie de la pile	36
1.3.1.	<i>La cinétique des électrodes</i>	37
1.3.2.	<i>Energie d'activation</i>	37
1.3.3.	<i>Vitesse de réaction</i>	37
1.3.4.	<i>Courant d'échange</i>	38
1.3.5.	<i>Densité de courant</i>	39
1.4.	Phénomènes de polarisation	40
1.4.1.	<i>Polarisation d'activation</i>	40
1.4.2.	<i>Polarisation ohmique</i>	41
1.4.3.	<i>Polarisation de concentration</i>	42
1.4.4.	<i>Tension réelle</i>	44
1.4.5.	<i>Courbe de polarisation</i>	44
1.4.6.	<i>Plage optimale de fonctionnement</i>	46
2.	Modélisation du transfert de charge	46
2.1.	Aperçu sur les modèles analytiques	46
2.1.1.	<i>Les modèles analytiques simples</i>	46
2.1.2.	<i>Les modèles analytiques complexes</i>	47
2.2.	Les modèles empiriques	47
2.3.	Transport de courant et conservation de charge	47
	Conclusion	48
	<i>Chapitre III – Les phénomènes de transfert de masse</i>	<u>49</u>
	Introduction	50
1.	Détermination des flux de matière	50
2.	Le transport de masse par convection	53
3.	Le transport de masse dans les diffuseurs poreux	55
3.1.	La conservation de la masse	55
3.2.	La conservation des espèces	56

3.3. Lois paramétriques	59
3.3.1. <i>Pression de saturation</i>	59
3.3.2. <i>Coefficient de diffusion binaire du mélange gazeux</i>	60
3.3.3. <i>Isotherme de sorption</i>	60
4. Transport de masse dans les couches de réaction (électrodes)	62
4.1. Modèle à faible courant (Butler – Volmer)	62
4.2. Modèle d’agglomérat à fort courant	63
5. Transport de masse dans la membrane	64
5.1. Paradoxe de Schröder	65
5.2. Modèles de transport de masse dans la membrane	66
5.2.1. <i>Echelle microscopique</i>	66
5.2.1.1. <i>Mécanique statistique</i>	66
5.2.1.2. <i>Dynamique moléculaire</i>	66
5.2.2. <i>Echelle mésoscopique</i>	67
5.2.3. <i>Echelle Macroscopique</i>	69
5.2.3.1. <i>Modèle de transport de type milieu poreux</i>	69
5.2.3.2. <i>Modèle phénoménologique</i>	73
5.2.4. <i>Les lois paramétriques</i>	75
5.2.4.1. <i>La teneur en eau</i>	75
5.2.4.2. <i>La conductivité ionique de la membrane</i>	76
5.2.4.3. <i>Le coefficient de diffusion d’eau dans la membrane</i>	76
5.2.4.4. <i>Le coefficient électro – osmotique</i>	77
Conclusion	78
<i>Chapitre IV – Les phénomènes de transfert de chaleur</i>	<u>79</u>
Introduction	80
1. Les modèles thermiques existants	80
2. Bilan d’énergie pour une Pile à combustible PEMFC	81
2.1. Bilan d’énergie pour un stack	81
2.2. Bilan d’énergie pour les composants et pour les gaz	83
2.3. Bilan d’énergie pour la phase gazeuse	83
2.4. Bilan d’énergie pour la structure solide	84
3. Le flux de chaleur dans les différentes couches de la pile PEMFC	84
3.1. Transfert de chaleur par conduction	84
3.2. Dissipation de chaleur par convection naturel et par rayonnement	85
4. La gestion thermique d’une Pile PEMFC	86
4.1. Les systèmes de refroidissement	86
4.2. Refroidissement par convection du flux d’air à la cathode	86
4.3. Refroidissement avec des canaux d’air séparés	87
4.4. Refroidissement par un liquide	87
4.5. Refroidissement par évaporation	87
4.6. Le refroidissement par dissipateur thermique intégré	88
4.7. Le refroidissement par des plaques	88
5. L’effet de la température sur la performance de la pile PEM	89
6. Les sources de chaleur dans une pile à combustible PEM	89
6.1. Les canaux de refroidissement	90
6.2. Localisation et quantification des sources de chaleur	91
6.2.1. <i>Dans la membrane polymère</i>	91
6.2.2. <i>Dans les électrodes</i>	91

6.2.3.	<i>Flux de chaleur de la réaction</i>	92
6.2.4.	<i>Flux de chaleur d'activation électrochimique des réactions</i>	92
6.2.5.	<i>Dans les GDL</i>	93
6.2.6.	<i>Evaporation et condensation de l'eau</i>	94
7.	Distribution de la température entre deux cathodes : Etude de cas	96
	Conclusion	100
	<i>Chapitre V – Le couplage des phénomènes de transfert</i>	<u>101</u>
	Introduction	102
1.	Influence des conditions opératoires	102
1.1.	Mise en œuvre du modèle mathématique	102
1.2.	Conditions mises en jeu	104
1.3.	Effet du changement de la Température de la pile	104
1.4.	Effet du changement de pression	108
1.5.	Effet du changement de l'humidité relative de l'air	110
2.	Visualisation numérique des transferts couplés	114
2.1.	Visualisation du transfert de masse dans les GDE	114
2.2.	La mise en œuvre du modèle choisi	114
2.3.	Maillage et conditions aux limites	117
2.4.	Résultats obtenus	120
3.	Influence de la vitesse d'écoulement d'air : Etude d'optimisation	122
3.1.	Résultats et discussions	122
3.2.	Validation des résultats	126
	Conclusion	126
	<i>Conclusion générale</i>	<u>127</u>
	<i>Références bibliographiques</i>	<u>129</u>

Liste des figures

<i>Chapitre I – L'hydrogène et les piles à combustibles</i>			<i>Page</i>
Figure	I.1	: La filière technologique de l'hydrogène	06
Figure	I.2	: Schéma récapitulatif des différents types de piles à combustible	11
Figure	I.3	: Schéma de principe pour une pile PEM	14
Figure	I.4	: Schéma détaillé d'une cellule de la pile PEM	16
Figure	I.5	: Structure chimique du Nafion	18
Figure	I.6	: Le modèle structural du Nafion	19
Figure	I.7	: Le parcours du proton dans la structure membranaire du Nafion	20
Figure	I.8	: Les différentes dispositions de la plaque bipolaire	22
Figure	I.9	: Vue éclatée d'un Stack de pile PEM	22
Figure	I.10	: Configuration la plus courante d'une pile PEM	23
Figure	I.11	: Le système type de contrôle et de supervision d'une pile PEM	23
<i>Chapitre II – Les phénomènes de transfert de charges</i>			
Figure	II.1	: Bilan d'énergie pour une pile à combustible	33
Figure	II.2	: Courbe des rendements	34
Figure	II.3	: Schéma des flux de la pile à combustible	35
Figure	II.4	: Evolution des pertes par activation	41
Figure	II.5	: Evolution des pertes ohmiques	42
Figure	II.6	: Evolution des polarisations par concentration	43
Figure	II.7	: Les différentes pertes de tension dans une pile PEM	44
Figure	II.8	: Courbe de polarisation typique d'une PEMFC	45
<i>Chapitre III – Les phénomènes de transfert de masse</i>			
Figure	III.1	: Schéma descriptif du phénomène de transfert de masse dans une cellule de pile PEM	51
Figure	III.2	: Les différents flux de matières dans une cellule de pile PEM	51
Figure	III.3	: Transfert de masse du côté anodique	54
Figure	III.4	: Production d'eau à la cathode	55
Figure	III.5	: Les isothermes de sorption	61
<i>Chapitre IV – Les phénomènes de transfert de chaleur</i>			
Figure	IV.1	: Refroidissement par convection du flux d'air à la cathode	86
Figure	IV.2	: Refroidissement avec canaux d'air séparés	87
Figure	IV.3	: Refroidissement par un liquide de refroidissement	87
Figure	IV.4	: Refroidissement par évaporation	88
Figure	IV.5	: Refroidissement par dissipateur thermique intégré	88
Figure	IV.6	: Refroidissement par des plaques	89
Figure	IV.7	: Les expressions des sources de chaleur dans une cellule de pile PEM	95
Figure	IV.8	: La cellule élémentaire à étudier	96
Figure	IV.9	: Distribution de la température dans la cellule	99
<i>Chapitre V – Le couplage des phénomènes de transfert</i>			
Figure	V.1	: Influence du changement de température de fonctionnement sur la	104

		courbe de polarisation	
Figure	V.2	: Influence du changement de température de fonctionnement sur la courbe de puissance	105
Figure	V.3	: Représentation surfacique de la courbe de polarisation	105
Figure	V.4	: Evolution de la tension de la cellule en fonction de la température	106
Figure	V.5	: Evolution de la densité de puissance de la cellule en fonction de la température	106
Figure	V.6	: Evolution de la conductivité protonique en fonction de la température	107
Figure	V.7	: Influence du changement de pression sur la courbe de polarisation	108
Figure	V.8	: Influence du changement de pression sur la courbe de puissance	108
Figure	V.9	: Représentation surfacique de la courbe de polarisation	109
Figure	V.10	: Evolution de la tension de la cellule en fonction de la pression	109
Figure	V.11	: Evolution de la densité de puissance de la cellule en fonction de la pression	110
Figure	V.12	: Influence de l'humidité relative de l'air sur la courbe de polarisation	111
Figure	V.13	: Influence de l'humidité relative de l'air sur la courbe de puissance	111
Figure	V.14	: Représentation surfacique de la courbe de polarisation	112
Figure	V.15	: Evolution de la tension de la cellule en fonction de l'humidité relative	112
Figure	V.16	: Evolution de la densité de puissance en fonction de l'humidité relative	113
Figure	V.17	: Schéma descriptif de l'élément de la cellule à étudier	116
Figure	V.18	: Maillage de l'élément à étudier	117
Figure	V.19 - a)	: Concentration molaire de l'hydrogène à l'anode à $V_{cell} = 0,4$ V	121
Figure	V.19 - b)	: Concentration molaire de l'oxygène à la cathode à $V_{cell} = 0,4$ V	121
Figure	V.20 - a)	: Concentration molaire de l'eau à l'anode à $V_{cell} = 0,4$ V	121
Figure	V.20 - b)	: Concentration molaire de l'eau à la cathode à $V_{cell} = 0,4$ V	121
Figure	V.21	: Concentration molaire de l'oxygène à la cathode à $V_{air} = 0,2$ m/s	122
Figure	V.22	: Concentration molaire de l'oxygène à la cathode à $V_{air} = 0,5$ m/s	122
Figure	V.23	: Concentration molaire de l'oxygène à la cathode à $V_{air} = 1$ m/s	123
Figure	V.24	: Concentration molaire de l'oxygène à la cathode à $V_{air} = 1,2$ m/s	123
Figure	V.25 - a)	: Concentration molaire de l'eau à la cathode à $V_{air} = 0,2$ m/s	123
Figure	V.25 - b)	: Concentration molaire de l'eau à l'interface GDL/canal de flux à $V_{air} = 0,2$ m/s	123
Figure	V.26 - a)	: Concentration molaire de l'eau à la cathode à $V_{air} = 0,5$ m/s	124
Figure	V.26 - b)	: Concentration molaire de l'eau à l'interface GDL/canal de flux à $V_{air} = 0,5$ m/s	124
Figure	V.27 - a)	: Concentration molaire de l'eau à la cathode à $V_{air} = 1$ m/s	124
Figure	V.27 - b)	: Concentration molaire de l'eau à l'interface GDL/canal de flux à $V_{air} = 1$ m/s	124
Figure	V.28 - a)	: Concentration molaire de l'eau à la cathode à $V_{air} = 1,2$ m/s	125
Figure	V.28 - b)	: Concentration molaire de l'eau à l'interface GDL/canal de flux à $V_{air} = 1,2$ m/s	125

Liste des tableaux

		<i>Page</i>
<i>Chapitre I – L'hydrogène et les piles à combustibles</i>		
Tableau I.1	: Comparaison des combustibles	06
Tableau I.2	: Comparaison des piles à combustible	10
Tableau I.3	: Les domaines potentiels d'utilisation des piles à combustible	12
Tableau I.4	: Les performances d'une pile PEM	15
<i>Chapitre II – Les phénomènes de transfert de charges</i>		
Tableau II.2	: Les valeurs d'enthalpies et d'entropies de formation	29
Tableau II.3	: Les valeurs numériques des coefficients empiriques	32
Tableau II.4	: Les valeurs des densités de courant	38
<i>Chapitre III – Les phénomènes de transfert de masse</i>		
Tableau III.5	: Le rôle du transfert de masse dans une cellule de pile PEM	50
Tableau III.6	: Les valeurs des coefficients de diffusion binaires	60
<i>Chapitre IV – Les phénomènes de transfert de chaleur</i>		
Tableau IV.7	: Valeurs numériques de la simulation	97
Tableau IV.8	: Les conditions aux limites du modèle	98
Tableau IV.9	: Les résistances thermiques de différents éléments du modèle	98
Tableau IV.10	: Récapitulatif des températures interfaciales	98
Tableau IV.11	: Récapitulatif des équations donnant les profils des températures	99
<i>Chapitre V – Le couplage des phénomènes de transfert</i>		
Tableau V.12	: Récapitulatif des équations du modèle utilisé	115
Tableau V.13	: Données numériques de la simulation	116

Nomenclature

Notations associées à l'alphabet romain

<i>Symbole</i>	<i>Désignation</i>	<i>Unité</i>
a	Activité de l'eau	-
A	Surface	[cm ²]
A _{ac}	Coefficient empirique	[V]
b	Coefficient empirique	[A.cm ⁻²]
c	Concentration molaire	[mol. m ⁻³]
C _p	Capacité calorifique	[J. kg ⁻¹ .K ⁻¹]
D	Coefficient de diffusion	[m ² .s ⁻¹]
E	Tension réversible	[V]
EW	Poids équivalent	[g.mol ⁻¹]
F	Constante de Faraday	[C. mol ⁻¹]
h	Coefficient de convection	[W.m ⁻² .K ⁻¹]
J	Courant	[A]
j	Densité de courant	[A.cm ⁻²]
j ₀	Densité de courant d'échange	[A.cm ⁻²]
k	Conductivité thermique	[W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
L	Longueur	[μm]
m	Coefficient empirique	[V]
n	Coefficient empirique	[cm ² .A ⁻¹]
n _e	Nombre d'électrons transféré	-
P	Pression	[atm]
Q	Quantité de chaleur	[J]
Q̇	Flux de chaleur	[W]
q	Charge électrique	[Coulombs . mol ⁻¹]
q̇	Densité de flux de chaleur	[W /m ²]
R	Constante des gaz parfait	[J K ⁻¹ mol ⁻¹]
r	Résistance spécifique	[Ω .cm ²]

T	Température	[K]
V	Tension	[V]
V _{cell}	Tension de la cellule	[V]
We	Travail électrique	[J]
x	Fraction massique	-

Notations associées à l'alphabet grec

<i>Symbole</i>	<i>Désignation</i>	<i>Unité</i>
α	Coefficient de transfert de charge	
ΔH	Variation d'enthalpie	[J. mol ⁻¹]
ΔG	Energie libre de Gibbs	[J. mol ⁻¹]
η	Pertes de tension	[V]
ζ_{air}	Stœchiométrie de l'air	-
λ	Teneur en eau	-
σ	Conductivité de la membrane	[S.cm ⁻¹]
ρ	Masse volumique	[Kg.m ⁻³]

Indices et exposants

<i>Symbole</i>	<i>Désignation</i>
a	Anode
ac	Anode Cathode
ACL	Couche catalytique coté anode
act	Activation
c	Cathode
conc	Concentration
H ⁺	Proton
m	Membrane
max	Maximum (courant)
ohm	Ohmique
Sorp	Sorption
sys	Système
th	Théorique
tot	Totale

Introduction générale

Introduction générale

La production mondiale d'énergie est réalisée à 74 % à partir de combustibles fossiles (pétrole, charbon et gaz), à 20 % par les énergies renouvelables (hydraulique, biomasse, solaire, éolien) et à 6 % par le nucléaire [1]. Une éventuelle consommation de 18,2 giga tonne équivalente de pétrole (Gtep) est prévu d'ici 2030, et un doublement de la consommation à l'horizon 2050. La première réflexion contre l'épuisement sans cesse des sources d'énergies fossiles, est d'estimer la durée de vie (espérance de vie) de réserves naturelles avant même de penser à les remplacer. Un rapport de l'US Energy Information Administration de 2011 prévoit une espérance de vie de 230 ans pour le charbon, quant au pétrole et au gaz naturel, on pourra continuer à les utiliser pour les prochaines quarante et soixante années respectivement. En outre, la problématique des émissions de gaz à effet de serre dans le monde, revient principalement à l'utilisation de ces sources d'énergies fossile.

En 2007, la synthèse du 4ème rapport du Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC) indique qu'entre 1970 et 2004 les émissions mondiales de gaz à effet de serre (GES) anthropiques (imputables aux activités humaines) ont augmenté d'environ 70%, et dont la partie majoritaire (77%) émise est le dioxyde de carbone (CO₂) [2]. La pollution dû aux émissions des moyens de transport en zones d'agglomération est devenu de plus en plus inacceptable par les gens qui habitent, visitent ou travaillent dans ces zones. Les demandes de véhicules à zéro émission ont été exprimées, et l'industrie automobile a été confrontée aux critiques pour ne pas aborder le problème.

La dégradation de l'environnement, la hausse du coût de l'énergie fossile et la baisse des réserves, ont fait apparaitre combien il est urgent de trouver de nouvelles sources énergétiques. Plusieurs pays ont pris conscience des problèmes de fond de la situation énergétique et ont mis en œuvre des politiques visant à mieux utiliser l'énergie et à recourir à toutes les sources d'énergies susceptibles de se substituer au pétrole. Ainsi, le développement des énergies renouvelables : éolienne, photovoltaïque, solaire thermique, hydraulique, biomasse solide, géothermie, hélio thermodynamique, énergie marine, biocarburants et le biogaz [3], et compte tenu du potentiel considérable qu'elles offrent et de leurs qualités écologiques intrinsèques, paraît incontournable pour être une voie alternative pour les énergies fossiles. Ces ressources renouvelables sont donc variées et inépuisables.

Leur conversion en énergie thermique, chimique ou électrique présente peu de dangers humains et écologiques. De plus, la production peut être centralisée ou décentralisée. Mais, ces énergies se caractérisent généralement par un rendement relativement faible, un coût important et surtout une intermittence de la source.

Des systèmes utilisant l'énergie solaire, éolienne, hydraulique ainsi que la biomasse fonctionnent dans de nombreuses régions du monde. Ils deviennent de plus en plus efficaces et rentables. Par ailleurs, l'utilisation des ressources renouvelables, en dehors des grands hydrauliques, reste généralement limitée aux sites isolés où le coût des systèmes renouvelables devient compétitif par rapport aux autres moyens de production d'électricité du fait de l'acheminement très coûteux de l'électricité, [4]. Ainsi, ce développement est encore freiné par ces problèmes liés à leur nature répartie, à faible densité énergétique et à production irrégulière. Un autre paramètre apparaît comme un réel handicap pour l'utilisation de ces sources, il s'agit du stockage d'énergie. Pour la plupart des énergies renouvelables, le stockage se fait à court terme. En effet, dans le cas du photovoltaïque, le stockage d'énergie électrique dans des batteries ne peut durer que quelques heures ; quant à l'éolien, l'excès de vent pourra être emmagasiné sous forme de volant d'inertie, l'excès de l'énergie électrique pourra aussi être utilisé pour comprimer de l'air afin de l'utiliser en cas de faible vitesse de vent. En période de faible consommation, l'énergie produite par l'éolienne pourra être utilisée dans la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau par un électrolyseur qui pourra être à son tour stocké puis utilisé comme combustible dans une pile à combustible pour produire de l'électricité lorsque la demande est forte ou par manque de vent, un tel projet existe déjà sur l'île d'Utsira en Norvège, [5]. L'hydrogène se présente comme un très bon candidat à cette fonction pour le futur, car sa capacité de stockage de 30 kWh.kg^{-1} est trois fois plus élevée que celle de l'essence et une utilisation bien maîtrisée ne présente que peu de risques, tout comme celle du gaz naturel, [6].

Cependant, l'une des applications prometteuse de la filière hydrogène est la pile à combustible, tant par son aspect énergétique que par son aspect environnementale.

Ce convertisseur électrochimique fonctionnant selon le principe inverse de l'électrolyse de l'eau, peut jouer le rôle d'un élément de diversification des ressources énergétiques.

La thématique de cette thèse porte sur l'étude des transferts couplés charge, masse et chaleur au cœur d'une pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC) ou pile PEM. L'objectif de cette thèse est de mettre en évidence les équations gouvernantes de chaque type de transfert ainsi que de faire une étude de sensibilité sur les paramètres ayant une forte influence sur les performances et sur la durée de vie de la pile.

Cette thèse comporte cinq chapitres dont le premier est une introduction au domaine de l'hydrogène et des piles à combustibles. Nous présentons dans un premier temps la filière technologique de l'hydrogène en décrivant les méthodes utilisées pour sa production et les applications existantes. Nous présentons aussi les types, les principes de fonctionnement et les

applications des piles à combustibles. Une dernière partie dans ce chapitre est dédiée à la technologie des PEMFC en passant par sa structure élémentaire et les systèmes auxiliaires.

Dans le deuxième chapitre, la thermodynamique, la chimie et l'électrochimie de la pile PEM sont présentées dans la partie « Fondements théoriques ». Aussi, ce chapitre est consacré à la description des phénomènes de transfert de charge dans une pile PEM. En effet, cette partie de transfert de charge comporte une synthèse bibliographique sur les modèles utilisés pour décrire ce type de transfert, en plus de la partie descriptive des phénomènes de polarisation, de la détermination de la tension réelle et de la courbe de polarisation.

La description des phénomènes de transfert de masse au cœur d'une cellule de la PEMFC fera l'objet du troisième chapitre. Les différentes parties de ce chapitre regrouperont toutes les équations gouvernantes du transfert par convection dans les canaux de flux, par diffusion binaire et ternaire dans les couches de diffusion, ainsi que le transfert de l'eau dans la membrane.

Le quatrième chapitre concerne la partie du transfert de chaleur où nous présentons dans un premier temps les modèles thermiques existants, ensuite un aperçu sur le bilan énergétique en passant par une description des différentes sources et puits de chaleur dans l'épaisseur de la cellule. Une partie qui concerne la gestion thermique et les différents systèmes de refroidissement sera aussi incluse. Nous présenterons en dernière partie de ce chapitre une étude de cas visant le calcul et la représentation graphique de la distribution de la température le long d'une cellule de la pile PEM, une confrontation des résultats théoriques avec les recommandations expérimentales sera présentée.

Le cinquième et dernier chapitre sera dédié au couplage des trois phénomènes de transferts déjà décrit dans les chapitres précédents. En premier lieu, une étude qui concerne l'influence des conditions opératoires, (température, pression et humidité de l'air à la cathode), sur les performances de la pile PEM est menée et les résultats sont présentés. En deuxième lieu, la visualisation du transfert de masse sur un élément 3D d'une cellule de la pile PEM situé dans la partie allant du canal de flux jusqu'à l'électrode, est présentée. En dernier lieu, une étude d'optimisation de la vitesse d'écoulement d'air dans le canal de flux cathodique est proposée pour l'élément 3D choisi, les résultats théoriques obtenus par simulation numérique ont fait par la suite l'objet d'une comparaison avec des résultats expérimentaux, et une acceptable conformité a été trouvée.

Une conclusion générale, à la fin de ce manuscrit, vient récapituler les résultats et constatations trouvées.

Chapitre I

L'hydrogène et les piles à combustibles

Chapitre I

L'hydrogène et les piles à combustibles

Introduction

1 - L'Hydrogène

L'hydrogène comme vecteur énergétique

La filière technologique de l'hydrogène

Les technologies de stockage de l'hydrogène

Stockage sous forme liquide

Stockage gazeux sous haute pression

Stockage sous basse pression

Les réseaux de distribution

Les aspects de sécurité de l'hydrogène en tant que combustible

Risque de fuite

Risque d'inflammabilité

Risque de formation d'une nappe explosive

Les avantages et les inconvénients de l'utilisation de l'hydrogène

2 – Les piles à combustibles

Types des piles à combustible

Applications des piles à combustible

Secteur du stationnaire

Marché des transports

Secteur portable

Les avantages et les problèmes à résoudre

3 – Technologie de la Pile PEM

Principe d'une pile PEM

Caractéristiques de fonctionnement

Avantages et inconvénients

Vieillessement

La PEMFC comme dispositif électrochimique

Structure élémentaire de la Pile

La couche d'électrolyte

Les types de membranes

La notion du poids équivalent

La teneur en eau de la membrane

Le modèle structurel du NafionTM

La couche catalytique

Les couches de diffusion des gaz

Les plaques bipolaires

Conception et configuration des PEMFC

Les systèmes auxiliaires dans le fonctionnement de la pile PEMFC

Le système d'approvisionnement

Le système de contrôle

Le convertisseur statique

Le circuit de refroidissement

Le circuit d'humidification

Avantages et inconvénients de la PEMFC

Conclusion

Introduction

L'hydrogène apparaît comme une alternative intéressante au pétrole ou aux combustibles actuellement utilisés pour produire une énergie qui respecte l'environnement. Il est considéré comme un vecteur énergétique qui permet de stocker et de transporter de l'énergie.

L'hydrogène peut être stocké (et/ou) transporté sous différentes formes. La principale méthode utilisée actuellement pour transporter l'hydrogène entre les lieux de production et d'utilisation consiste à utiliser de l'hydrogène liquide circulant dans des pipelines. La méthode de stockage la plus discutée actuellement concerne l'utilisation de l'hydrogène dans les applications embarquées.

En gardant toujours son caractère non polluant, il permet aussi de produire de l'énergie thermique, mécanique et de l'électricité. Cependant, les moyens de conversion de l'hydrogène en énergie font l'objet de plusieurs études et recherches. Dans ce chapitre, nous présenterons la filière énergétique de l'hydrogène, un intérêt spécial sera dédié à la technologie de la pile PEM.

1. L'hydrogène

L'hydrogène est l'élément le plus léger et le plus abondant dans l'univers. Mélangé à l'oxygène, il peut brûler en libérant de l'énergie. Il possède une grande quantité d'énergie par unité de poids, mais il contient une petite quantité d'énergie par unité de volume à température ambiante et à pression atmosphérique. Il n'existe pratiquement pas à l'état naturel sur terre et il est presque toujours combiné à d'autres éléments. C'est pourquoi il doit être produit par électrolyse, par reformage de vapeurs ou de gaz naturel, par gazéification de biomasse, ou par oxydation et reformage d'hydrocarbures ou de biomasse.

1.1. L'hydrogène comme vecteur énergétique

L'hydrogène représente le bon choix comme future source d'énergie non polluante pour de nombreuses raisons. En voici quelques-unes de ces raisons :

- L'hydrogène peut être produit à l'aide de plusieurs sources. Il est tout à fait renouvelable car l'élément de départ le plus abondant et le plus propre pour produire de l'hydrogène est l'eau ;
- L'hydrogène peut être stocké à l'état gazeux, à l'état liquide, ou à l'état solide. Il peut aussi être stocké dans différentes substances chimiques telles que le méthanol, l'éthanol, ou les hydrures métalliques ;
- Il peut être produit par le biais d'un convertisseur électrochimique ou converti en électricité avec un bon rendement ;
- Il peut être transporté et stocké avec autant de sécurité que les combustibles utilisés de nos jours.

Comparé à d'autre combustible, l'hydrogène est désormais un bon concurrent. Le tableau suivant présente quelques éléments de comparaison [7], [8].

Tableau I.1 : Comparaison des combustibles

Propriétés	Hydrogène	Méthane	Méthanol	Ethanol	Propane	Esence
Masse Moléculaire (g/mol)	2,016	16,043	32,04	46,06	44,1	~107
Masse volumique (kg/m ³) à 20°C	0,08375	0,6682	791	789	1,865	751
Point d'ébullition (°C)	-252,8	-161,5	64	78,5	-42,1	27-225
Point d'éclair (°C)	<-253	-188	11	13	-104	-43
Limites d'inflammabilité dans l'air (%volume)	4,0 - 75,0	5,0 - 15,0	6,7 - 36,0	3,3 - 19	2,1 - 10,1	1,0 -7,6
CO ₂ produit par unité d'énergie	0	1	1,5			180
Température d'auto-inflammation dans l'air (°C)	585	540	385	423	490	230 - 480
Pouvoir calorifique supérieur (MJ/kg)	142	55,5	22,9	29,8	50,2	47,3
Pouvoir calorifique inférieur (MJ/kg)	120	50	20,1	27	46,3	44

1.2. La filière technologique de l'hydrogène

La filière hydrogène ou autrement dit, la production et les applications de ce vecteur énergétique très important est composée de plusieurs variantes. La figure I.1 présente cette filière. Nous pouvons constater trois domaines d'applications. En effet, dans le domaine du transport, l'hydrogène peut être utilisé dans les moteurs à combustion interne et dans les moteurs électriques alimentés par des piles à combustible. Le secteur bâtiment bénéficie aussi de l'hydrogène vu qu'il existe des piles à hydrogène adaptées aux usages bâtiments commerciaux, résidentiels ou même tertiaires.

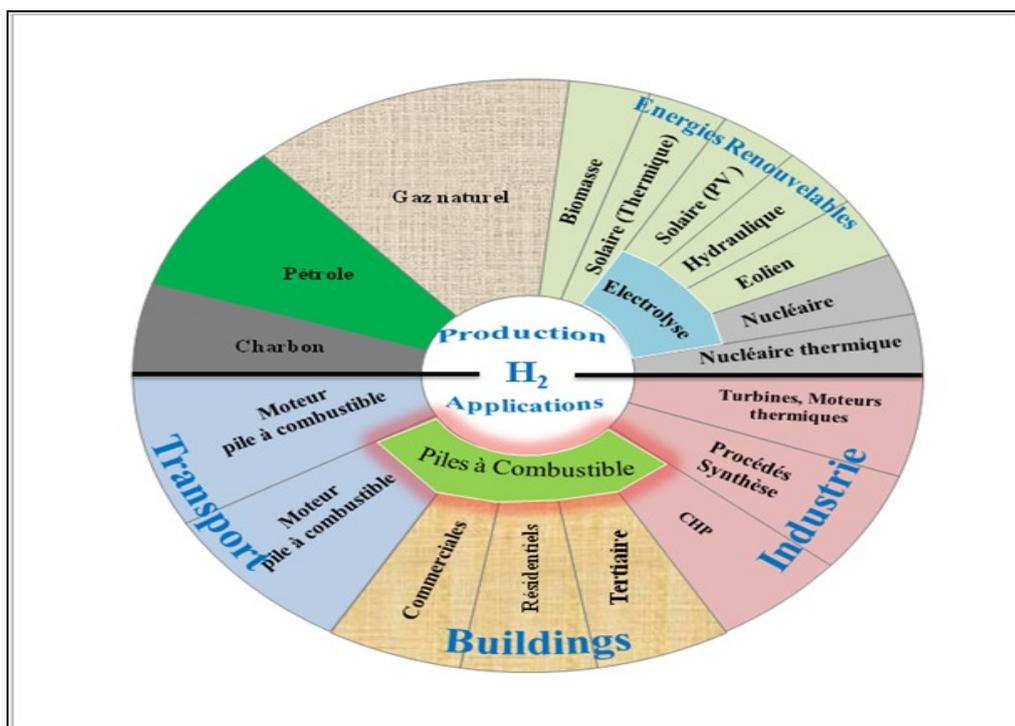


Figure I.1 : La filière technologique de l'hydrogène

En industrie, l'hydrogène peut servir comme le vecteur énergétique de plusieurs applications telles que la cogénération par des piles à hydrogène, des turbines ou même des moteurs à combustion interne, son application dans des procédés de synthèse demeure aussi possible.

L'hydrogène peut donc fournir de l'énergie pour tous les secteurs de l'économie : l'industrie, les habitations, les transports, les appareils portables. Il peut remplacer les carburants à base de pétrole pour les véhicules et représente une source d'électricité intéressante pour les communautés. L'un des principaux avantages de l'hydrogène comparé aux combustibles fossiles est son avantage par rapport à l'environnement. Sa consommation, (par combustion ou par conversion électrochimique), ne produit aucun polluant, aucune émission de carbone.

Actuellement l'hydrogène est produit à partir de différents combustibles fossiles, tels que le pétrole, le gaz naturel, le charbon. La plus grande partie est produite à partir de gaz naturel (48%) et est utilisée par les industriels pour ses propriétés chimiques, en particulier dans les usines d'ammoniac (50% de la consommation mondiale) et dans les raffineries de pétrole (désulfuration d'essence et de gazole, production de méthanol, etc.), [9].

1.3. Les technologies de stockage de l'hydrogène

Pour stocker l'hydrogène, il va falloir concevoir des réservoirs à la fois compacts, légers, sûrs et peu coûteux est déterminant puisque c'est précisément cette possibilité de stockage qui rend l'hydrogène particulièrement attractif par rapport à l'électricité, [10].

1.3.1. Stockage sous forme liquide

Le conditionnement de l'hydrogène sous forme liquide est une solution a priori attrayante, et c'est d'ailleurs sous cette forme qu'il est utilisé dans le domaine spatial. Mais l'hydrogène est, après l'hélium, le gaz le plus difficile à liquéfier. Cette solution entraîne une dépense énergétique importante et des coûts élevés, ce qui rendent son application plus difficile pour le grand public.

1.3.2. Stockage gazeux sous haute pression

Le conditionnement de l'hydrogène sous forme gazeuse est une option prometteuse. Les contraintes sont toutefois nombreuses. Léger et volumineux, l'hydrogène doit être comprimé au maximum pour réduire l'encombrement des réservoirs. Des progrès ont été faits : de 200 bars, pression des bouteilles distribuées dans l'industrie, la pression est passée à 350 bars aujourd'hui, et les développements concernent maintenant des réservoirs pouvant résister à des pressions de 700 bars. Mais cette compression à un coût, même comprimé à 700 bars, 4,6 litres d'hydrogène sont encore nécessaires pour produire autant d'énergie qu'avec 1 litre d'essence. Le risque de fuite d'hydrogène doit être également pris en considération compte tenu du caractère inflammable et explosif de ce gaz dans certaines conditions. Or, en raison de la petite taille de sa molécule, l'hydrogène est capable de traverser de nombreux matériaux, y compris certains métaux. Il en fragilise, de plus, certains en les rendant cassants. L'étude du stockage haute pression consiste donc, pour l'essentiel, à éprouver la résistance des matériaux à l'hydrogène sous pression. Ces matériaux doivent être résistants mais relativement légers (mobilité oblige). Les réservoirs métalliques, utilisés actuellement, se révèlent encore coûteux et lourds au regard de la quantité de gaz qu'ils peuvent emporter. Des réservoirs non métalliques mais en matériaux polymères sont en cours d'élaboration pour répondre à ces contraintes.

1.3.3. Stockage sous basse pression

Une alternative à l'utilisation de réservoirs sous pression gazeuse consisterait à stocker l'hydrogène dans certains matériaux carbonés ou dans certains alliages métalliques capables d'absorber l'hydrogène et de le restituer lorsque cela est nécessaire. Ce mode de stockage fait actuellement l'objet de nombreuses études.

1.4. Les réseaux de distribution

Actuellement, la logique de distribution industrielle utilisée est de produire l'hydrogène dans des unités centralisées, puis l'utiliser sur site ou le transporter par pipelines.

Le transport gazeux par pipelines permet de connecter les principales sources de production aux principaux points de son utilisation. Des réseaux de distribution d'hydrogène par pipelines existent déjà dans différents pays pour approvisionner les industries chimiques et pétrochimiques. La réalisation de ces infrastructures industrielles démontre que l'on dispose d'une bonne maîtrise de la génération et du transport d'hydrogène.

Un bémol cependant : le coût du transport est environ 50 % plus cher que celui du gaz naturel et une unité de volume d'hydrogène transporte trois fois moins d'énergie qu'une unité de volume de gaz naturel.

Pour distribuer l'hydrogène, des infrastructures de ravitaillement devront être développées. La mise au point de stations-service ne semble pas poser de problèmes techniques particuliers. Une quarantaine de stations pilotes existent d'ailleurs déjà dans le monde, en particulier aux États-Unis, au Japon, en Allemagne et en Islande. Il faudra cependant du temps pour que ces stations-service couvrent tout le territoire sollicitant ce combustible, ce qui risque de freiner son développement dans les transports. Pour pallier cette difficulté, certains constructeurs automobiles envisagent d'utiliser des carburants qui contiennent de l'hydrogène plutôt que l'hydrogène lui-même. Dans ce cas, l'étape de reformage a lieu à bord du véhicule. L'intérêt du procédé est alors réduit puisque le reformage produit du dioxyde de carbone, principal responsable de l'effet de serre, [10].

1.5. Les aspects de sécurité de l'hydrogène en tant que combustible

L'idée reçue est que « L'hydrogène est plus dangereux que les carburants traditionnels », ce postulat est à nuancer. Certes, comme tout combustible, l'hydrogène peut s'enflammer et/ou exploser en cas de fuite. Néanmoins, pour comparer les niveaux de dangerosité entre les carburants traditionnels et l'hydrogène, il convient de discerner la nature du risque évalué, [11].

1.5.1. Risque de fuite

La petite taille de la molécule d'hydrogène lui permet de s'échapper à travers des ouvertures de taille extrêmement faible. Le risque de fuite est donc plus élevé avec l'hydrogène qu'avec les autres combustibles.

1.5.2. Risque d'inflammabilité

Lorsqu'une nappe d'hydrogène se forme, le risque d'inflammabilité est nettement plus élevé que pour une nappe d'essence ou de gaz. L'énergie requise pour l'enflammer est environ 10 fois plus faible que pour le gaz naturel.

1.5.3. Risque de formation d'une nappe explosive

L'hydrogène se disperse plus rapidement que les carburants traditionnels. Il se dilue 4 fois plus vite dans l'air que le gaz naturel et 12 fois plus vite que les vapeurs d'essence. Cette volatilité est un facteur protecteur limitant la formation de nappes d'hydrogène.

Rappelons que l'hydrogène est utilisé dans l'industrie. Des moyens de prévention permettent d'en limiter les risques, comme par exemple l'ajout d'un gaz inerte (tel que le CO₂) pour diminuer l'inflammabilité de l'hydrogène.

L'utilisation d'un système de ventilation et l'inflammation délibérée de l'hydrogène évitent aussi la formation d'une nappe explosive. Si une réglementation est appliquée en milieu industriel, elle reste encore à définir pour les applications grand public de l'hydrogène.

Des mesures de sécurité en garantiraient l'utilisation, notamment dans le cas des véhicules à hydrogène et des infrastructures de distribution.

1.6. Les avantages et les inconvénients de l'utilisation de l'hydrogène

Voici quelques avantages et quelques inconvénients pour l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique [12].

Les avantages :

- Molécule très énergétique, (120 MJ/kg contre 50 MJ/kg pour le méthane) ;
- Ni polluant ni toxique ;
- Sa combustion dans l'air ne génère que de l'eau ;
- C'est le plus léger des gaz (grande diffusion dans l'air = sécurité) ;
- Son transport est aisé (pipes) ;
- Selon son mode de production : réduction des émissions, en particulier le CO₂.

Les inconvénients :

- Pas présent à l'état naturel ;
- Sa légèreté implique que sa densité énergétique volumique est moins favorable au stockage et au transport sous forme gazeuse, comparé au gaz naturel (10,8 MJ/m³ contre 39,8 MJ/m³ pour le méthane) ;
- Limite d'inflammabilité et de détonation avec l'air plus large que pour le gaz naturel (4,1% - 72,5vol.% et 5,1% - 13,5vol.% pour le méthane) ;
- Energie minimale à fournir pour l'enflammer (10 fois inférieure à celle d'hydrocarbures classiques) ;
- Flamme presque invisible ;
- Image dans le public, acceptabilité non acquise.

2. Les piles à combustible

Le développement de la filière hydrogène repose en grande partie sur la technologie de la pile à combustible. Son principe n'est pas nouveau, puisqu'il fut découvert dès 1839 par William R. Grove qui inventa la première pile à combustible. À l'époque, cet avocat anglais, chercheur amateur en électrochimie, constate qu'en recombinant de l'hydrogène et de l'oxygène, il est possible de créer simultanément de l'eau, de la chaleur et de l'électricité et c'est ainsi que la pile à combustible est née.

En 1953, l'ingénieur Francis T. Bacon a réalisé le premier prototype industriel de puissance notable (de l'ordre du 6 kW) [13]. Seule la NASA l'a exploité cette technologie dans les années, soixante pour fournir en électricité certains de ses vaisseaux comme Gemini et Apollo. Si le principe de la pile à combustible paraît simple, sa mise en œuvre est complexe et coûteuse, ce qui interdisait jusqu'alors sa diffusion dans le grand public. Aujourd'hui, des progrès ont été réalisés et les applications envisageables sont nombreuses. De la micro pile à combustible, qui ne produit que quelques watts nécessaires à l'alimentation d'un téléphone mobile, à la pile capable de produire 1 MW pour fournir de l'électricité à un immeuble collectif, en passant par la pile destinée aux applications embarquées, dans le secteur des transports, il existe désormais toute une gamme de pile à combustible. Le principe de fonctionnement est toujours le même, mais différentes technologies sont en développement [10]. Les piles à combustible constitueront l'un des éléments essentiels de la future économie de l'hydrogène, ils ont la capacité de subvenir à tous nos besoins en énergie tout en offrant un haut rendement et une technologie à très faible degré de pollution.

2.1. Types des piles à combustible

Plusieurs types de piles à combustible sont actuellement en cours de recherche. La classification des piles à combustible se fait généralement selon la nature de l'électrolyte car celui-ci détermine, d'une part, la température à laquelle la pile fonctionne et, d'autre part, le type d'ion assurant la conduction ionique [14]. On retrouve ainsi :

- La pile à membrane échangeuse de proton (PEMFC, Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell ou bien Proton Exchange Membrane Fuel Cell ~80°C) ;
- La pile à méthanol (DMFC, Direct Methanol Fuel Cell ~60 -100°C) ;
- La pile à combustible alcaline (AFC, Alkaline Fuel Cell ~100°C) ;
- La pile à acide phosphorique (PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cell ~200°C) ;
- La pile à Carbonates Fondus (MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell ~700°C) ;
- La pile à électrolyte solide (SOFC, Solide Oxyde Fuel Cell ~800 _1000°C).

Les détails concernant le fonctionnement de ces différentes piles à combustible figurent dans les paragraphes suivants. Le tableau I.2 présente le type de l'électrolyte et les domaines d'applications des piles à combustibles [15].

Tableau I.2 : Comparaison des piles à combustible

Type de Pile	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolyte	Solution KOH	Membrane polymère conductrice de proton	Membrane polymère conductrice de proton	Acide phosphorique	Li ₂ CO ₃ ; KCO ₃ fondu dans LiAlO ₂	ZrO ₂ et Y ₂ O ₃
Ions dans l'électrolyte	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Température	60-80°C	60-100°C	60-100°C	180-220°C	600-660°C	700-1000°C
Combustible	H ₂	H ₂ (pur ou reformé)	Méthanol	H ₂ (pur ou reformé)	H ₂ (pur ou reformé)	H ₂ (pur ou reformé)
Domaines d'application	Spatial	Automobile, portable, cogénération et maritime	Portable	Cogénération	Cogénération centralisée maritime	production d'électricité,

La pile à membrane échangeuse de protons (PEMFC) fonctionne à 80 °C avec un électrolyte en polymère. C'est la plus prometteuse pour les transports. Une variante, la pile à méthanol direct (DMFC) ou à éthanol direct (DEFC), consomme directement l'hydrogène contenu dans l'alcool. Très compacte, elle est promise à l'alimentation de la micro-électronique et de l'outillage portatif. La pile à oxyde solide (SOFC) est séduisante pour les applications stationnaires, car sa température de fonctionnement très élevée (de l'ordre de 800 °C) permet d'utiliser directement le gaz naturel sans reformage. De plus, la chaleur résiduelle peut être exploitée à son tour directement, ou servir à produire de l'électricité par le biais d'une turbine à gaz. Dans ce cas, le rendement global pourrait atteindre 80 %. La figure I.2 récapitule les différents types des piles à combustible.

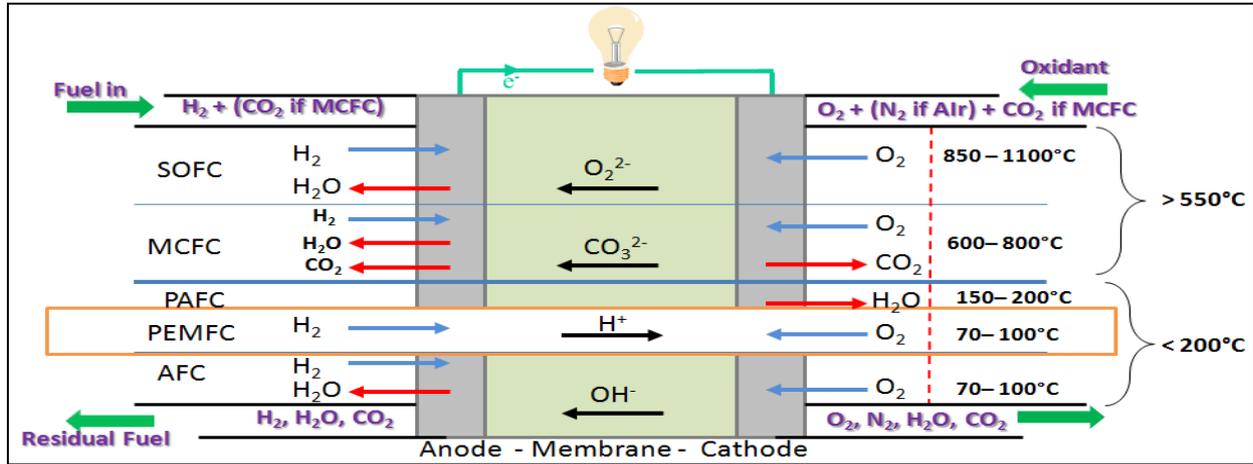


Figure I.2 : Schéma récapitulatif des différents types de piles à combustible

2.2. Applications des piles à combustible

Les piles à combustible représenteraient un complément très utile au choix des énergies à disposition car elles fournissent de l'énergie électrique pour des utilisations actuellement limitées en capacité énergétique. Par exemple, l'une des choses les plus monotones concerne les ordinateurs portables. Il s'agit de leur limitation en réserve d'énergie puisqu'ils ont une autonomie de 2 heures seulement. Des piles à combustible existantes aujourd'hui donneraient aux « Laptop » une autonomie de 8 heures, après quoi, une rapide recharge de combustible chimique permettrait à l'utilisateur de poursuivre son travail. Chaque secteur nécessite des piles à combustible pour différentes raisons comme le décrivent les paragraphes suivants. Les piles à combustibles ont de multiples applications que l'on divise en plusieurs catégories :

- Automobile : véhicule particuliers, bus ...etc ;
- Stationnaire : génération de chaleur et d'électricité (résidentiel, bâtiments publics type piscine, hôpital, école, résidences, générateur de secours) ;
- Portable : téléphone, ordinateur portable, caméra, matériel de camping ou militaire ;
- Spatial, Bateaux et Sous-marin.

2.2.1. Secteur du stationnaire

Les grandes piles à combustible pour utilisation stationnaire fournissent suffisamment de puissance pour alimenter un immeuble ou des bureaux.

Ces piles à combustible peuvent aussi produire un supplément d'énergie électrique qui peut être injectée sur le réseau et vendue par le producteur.

Les piles à combustible à usage stationnaire sont surtout avantageuses pour les maisons isolées où le réseau électrique n'est pas disponible. De plus, les piles à combustible peuvent être associées à une éolienne ou une installation photovoltaïque pour constituer une solution hybride efficace d'approvisionnement en énergie électrique.

2.2.2. *Marché des transports*

Le domaine des transports va bénéficier des piles à combustible car les combustibles fossiles vont se raréfier, ce qui produira inévitablement une hausse de leur prix.

Les législations à travers le monde deviennent également de plus en plus exigeantes quant aux émissions de carbone et de polluants. Bien que des pays édictent des lois exigeant la réduction des émissions et imposent une certaine proportion de véhicules propres « zéro émission ».

Les véhicules mus par des piles à combustible offrent des rendements plus élevés que les véhicules conventionnels alimentés par d'autres carburants.

2.2.3. *Secteur portable*

L'un des principaux marchés pour les piles à combustible dans le futur sera le secteur des équipements portables. Le domaine militaire également a besoin d'alimentations électriques puissantes et de longue durée pour les troupes. Il existe de nombreux appareils portables dans le commerce, qui feront appel aux piles à combustible pour gagner en autonomie. Ces appareils comprennent notamment les ordinateurs portables, les téléphones portables, les lecteurs de DVD portables, les caméras vidéo, les stations de jeux, les iPods, etc. Une pile à combustible fera fonctionner un appareil aussi longtemps qu'elle sera alimentée en combustible. La tendance dans les appareils électroniques, la convergence des fonctions et la limitation réside dans la demande en énergie. C'est pourquoi une source d'énergie comme une pile à combustible qui est capable de fournir plus d'énergie et plus longtemps permet le développement d'appareils munis de plusieurs fonctions. Le tableau I.3 résume les domaines potentiels d'utilisation des piles à combustibles.

Tableau I.3 : Les domaines potentiels d'utilisation des piles à combustible

Application	Portable	Résidentiel	Transports	Centrale
Puissance	1 – 100 W	1 – 10 kW	10 – 100 kW	100kW – 10 MW
PEMFC				
DMFC				
PAFC				
AFC				
MCFC				
SOFC				

2.3. Les avantages et les problèmes à résoudre

Les piles à combustibles sont souvent présentées comme la solution du futur dans les domaines de production d'énergie électrique et de l'automobile. Ceci est justifié par leurs nombreux avantages, comme par exemple le fait qu'elles bénéficient d'une grande plage de conditions d'utilisation.

Ceci signifie que certaines piles à combustible peuvent être utilisées à température ambiante, tandis que d'autres peuvent fonctionner sous haute température lorsque ceci présente un avantage.

Le rendement des piles à combustible est déterminé en fonction de la pression, la température et l'humidité durant le fonctionnement. Le rendement peut souvent être amélioré (selon le type de pile à combustible) par une élévation de la température, de la pression, de l'humidité ou en optimisant certains paramètres variables de la pile.

La possibilité d'améliorer ces variables dépend de l'utilisation de la pile car des considérations de poids, d'encombrement ou de coût peuvent représenter un facteur de décision important. D'autres avantages peuvent se résumer dans ce qui suit :

- Des rendements énergétiques élevés même à charge partielle : de 40 à 70% électrique, plus de 85% en tout (électricité et chaleur) ;
- De faibles nuisances sonores ;
- Peu d'émissions (en particulier en termes de CO, NOx, CnHm et particules, mais elles dépendent du combustible utilisé et du type d'application) ;
- Elles sont de construction modulaire ;
- Diverses températures de fonctionnement : cela permet d'utiliser la chaleur en couplant avec une turbine ou pour des applications allant de l'eau chaude à la vapeur ;
- Pas de parties rotatives.

Tandis que les problèmes à optimiser sont les suivants :

- Le coût : le problème des piles, le prix des piles est bien supérieur à celui assurant la compétitivité. Les points clefs sont le catalyseur (Platine), membranes, plaques bipolaires, périphérie...
- Le poids et le volume : surtout si on veut l'intégrer dans un véhicule ;
- La durée de vie : elles doivent durer plus de 40000 h dans les applications stationnaires ;
- L'intégration thermique : entre valoriser la chaleur ou l'évacuer selon la pile et l'application.

3. Technologie de la Pile PEM

Parmi les différents types de piles à combustible couramment développées, c'est la filière dite « acide à polymère solide » qui a été retenue par presque tous les acteurs de programmes automobiles dans le monde. Généralement appelée PEMFC, elle intéresse également les industriels pour des applications stationnaires (centaines de kW), portables (jusqu'à 100W) et transportables (de l'ordre de 100kW). Cette technologie retient l'attention pour trois raisons essentielles. Sa température de fonctionnement, relativement basse (<100°C), laisse envisager une technologie simplifiée pour assurer un démarrage rapide et une évacuation aisée de la chaleur produite à température ambiante ; ce premier point est essentiel pour l'application automobile. Elle est ensuite insensible à la présence de CO₂ dans l'air, contrairement à la filière alcaline. Enfin, elle est de technologie toute solide et peut donc prétendre à la fois à des durées de vie sensiblement supérieure aux filières à électrolyte liquide, ainsi qu'à une industrialisation plus simple de la filière. Ceci permet d'envisager un coût prospectif compatible avec le marché visé, d'autant qu'elle offre une compacité sensiblement supérieure à celle des autres filières.

3.1. Principe d'une pile PEM

Ce type de pile fournit une haute densité de puissance et un poids moindre, un coût raisonnable et un faible volume. Une pile à combustible PEM comprend une électrode chargée négativement (anode) une électrode chargée positivement (cathode), et un électrolyte, (la membrane). L'hydrogène est introduit du côté de l'anode et l'oxygène est introduit du côté de la cathode. Les protons sont transportés de l'anode vers la cathode, à travers la membrane électrolytique et les électrons circulent par un circuit externe représenté par la charge [16], voir figure I.3. Ces piles travaillent à une température inférieure à 100°C pour un rendement de l'ordre de 50%. La faible température de fonctionnement leur confère une aptitude à démarrer relativement rapidement. Ces piles sont développées pour alimenter en énergie des véhicules et des installations fixes de petite ou moyenne taille. La gamme de puissance des piles PEMFC se situe de quelques dizaines de watts à une dizaine de mégawatts [14]. La technologie PEMFC concentre actuellement le plus gros effort de recherche et développement dans le monde. Les recherches visent essentiellement à augmenter les performances (en termes de rendement, compacité et masse) et à diminuer le coût (d'un facteur 5 à 100 selon le type d'application).

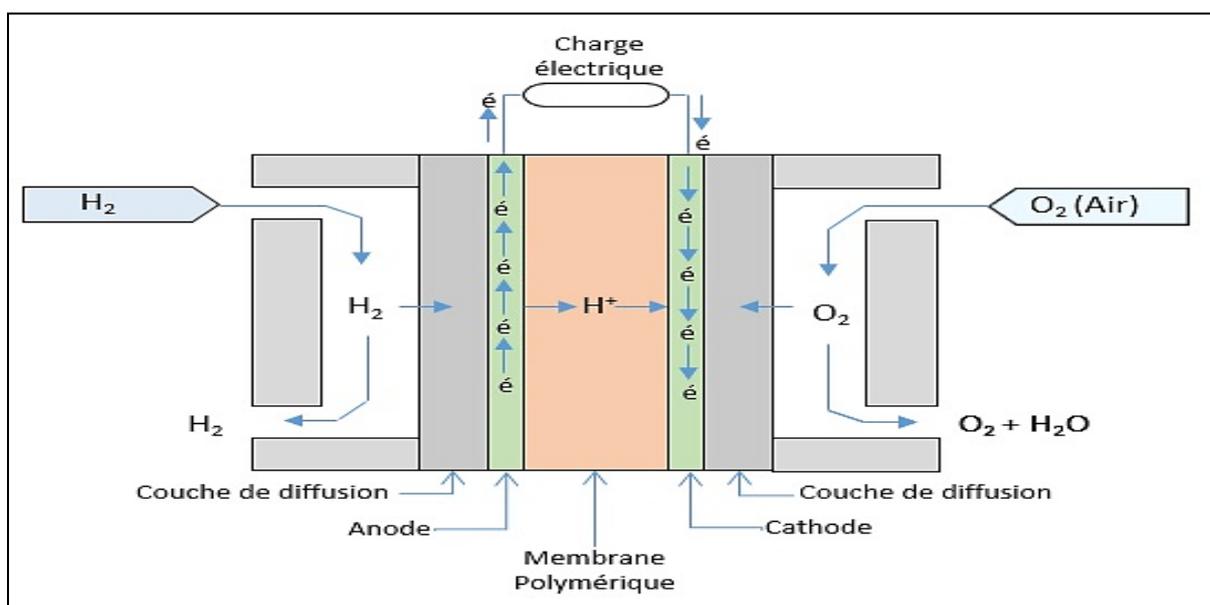


Figure I.3 : Schéma de principe pour une pile PEM

D'autre part, il est important de noter qu'un module de pile à combustible, doit pour fonctionner, être associé à des équipements auxiliaires qui assurent l'approvisionnement des réactifs (hydrogène et air), leur conditionnement (pression, hygrométrie et débit), la gestion des produits de la réaction (eau, chaleur, électricité). Ces annexes peuvent représenter jusqu'à 60% en masse et en volume du système et une dépense énergétique de l'ordre de 20%. Parmi elles, le stockage du combustible constitue un verrou technologique majeur, car il conditionne pour certaines applications l'autonomie du système.

La plupart des fabricants d'automobiles ont développé des modèles fonctionnant à l'aide d'une pile à combustible dans la dernière décennie et ils ont produit au minimum un prototype.

La meilleure raison de développer des véhicules à pile à combustible est leur rendement, ainsi que leurs émissions de polluants très réduite ou totalement absentes « zéro émission ». Les véhicules mus par des piles à combustible présentent un ou plusieurs de ces avantages :

- La pile à combustible produit toute l'énergie nécessaire au fonctionnement du véhicule ;
- Une batterie peut être utilisée pour le démarrage ;
- Une pile à combustible possède le meilleur rendement à puissance constante, c'est pourquoi pour les accélérations ou pour des pointes de puissance, des dispositifs tels que batteries ou des ultra capacités sont utilisés en complément ;
- Sur certains modèles de véhicules, la source primaire d'énergie peut être les batteries ; dans ce cas la pile à combustible devient la source secondaire dont la tâche est de recharger les batteries ;
- La pile à combustible peut alimenter en énergie l'ensemble ou une partie du véhicule.

La température de fonctionnement d'une pile à combustible pour voiture varie de 50 à 80 °C, une température supérieure à 100°C améliorerait le transfert de chaleur et simplifierait le refroidissement de la pile mais la plupart des véhicules utilisent des piles à combustible du type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) ou DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) dont la température de fonctionnement ne peut atteindre 100 °C, afin de faciliter la circulation de l'eau à l'intérieur de la pile, [17].

3.2. Caractéristiques de fonctionnement

Le tableau suivant résume les caractéristiques et les performances de la PEMFC, [18] :

Tableau I.4: Les performances d'une pile PEM

Caractéristiques et Performances	
Température de fonctionnement	60 à 80 °C
Pression de fonctionnement	1 à 3 bars
Rendement électrique	40 à 50 %
Tension réelle	0,6 à 0,95 V
Densité de courant	Jusqu'à plusieurs A/cm ²
Durée de vie	1000 à 2000 heures (valeur en 2005) Jusqu'à 4000 heures [HFC Consulting Group] Des essais actuelles pour atteindre les 8000 heures.(avec un temps de démarrage très rapide)

3.3. Avantages et inconvénients

Ces piles cumulent certains avantages, [14], [18] :

- Temps de démarrage très rapide ;
- Temps de réponse très rapide ;
- Compacité ;

- Insensible au CO₂ ;
- L'électrolyte est solide. Il n'y a donc pas de risque de fuite de l'électrolyte ;
- La température de fonctionnement est faible ;
- La puissance massique est élevée, la densité de puissance peut atteindre 1kW/kg.

Elles présentent cependant certains inconvénients :

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

3.4. Vieillessement

Dans une pile PEMFC, les composantes sont soumises à un vieillissement chimique ou mécanique dont les principales causes sont :

- Dégradation de la membrane sous l'effet de la température ;
- Perte d'activité catalytique ;
- Hétérogénéité des matériaux utilisés ;
- Humidité de la membrane non parfaitement contrôlée.

3.5. La PEMFC comme dispositif électrochimique

Une pile à combustible de type PEMFC est un dispositif électrochimique qui convertit l'énergie chimique d'une réaction directement en énergie électrique tout en dégageant de la chaleur et en produisant de l'eau.

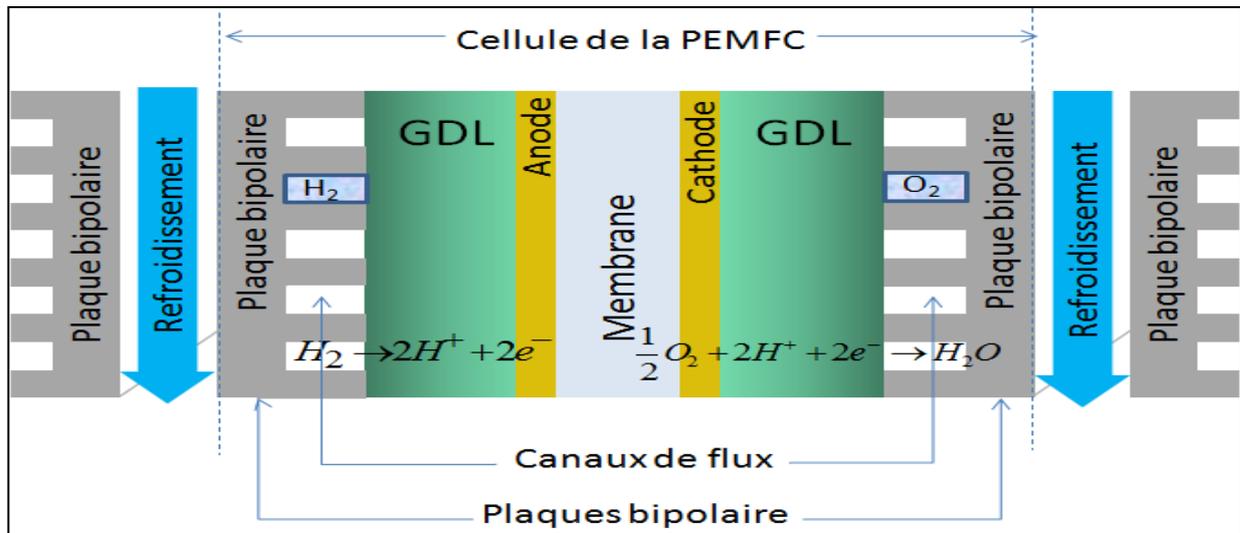


Figure I.4 : Schéma détaillé d'une cellule de la pile PEM

Elle est constituée essentiellement d'une électrode chargée négativement (anode), et d'une électrode chargée positivement (cathode), et d'un électrolyte (membrane polymère acide) qui autorise la conduction des protons et interdit le transport des électrons.

Cette membrane est positionnée entre les deux électrodes et on parle alors d'Assemblage Membrane-Électrode autrement noté (MEA : Membrane Electrodes Assembly), d'une épaisseur de 500 à 600 μm , voir figure I.4.

En effet, l'hydrogène est oxydé sur l'anode et l'oxygène est réduit sur la cathode. Les protons sont transportés de l'anode vers la cathode au travers de l'électrolyte et les électrons sont transportés vers la cathode par un circuit externe.

Les électrons circulent à travers un conducteur jusqu'à la charge si nécessaire. L'anode et la cathode comportent un catalyseur pour produire de l'électricité à partir de la réaction chimique.

La conversion de l'énergie chimique des réactants en énergie électrique, en chaleur et en eau se produit dans les couches du catalyseur (électrode avec un mélange de carbone et de platine). Le carburant (hydrogène) et l'oxydant (oxygène) se déplacent vers les couches de catalyseur où la réaction chimique se produit. L'eau et la chaleur résiduelle produite par la pile à combustible doivent être constamment évacuées car ces résidus peuvent présenter des risques pour la pile, [17].

3.6. Structure élémentaire de la Pile

Une cellule de la PEMFC se compose de cinq principaux éléments présentés dans la figure I.4. Pour son bon fonctionnement, une cellule de PEMFC nécessite différents systèmes auxiliaires. L'alimentation en gaz est contrôlée en débit et en pression. Généralement, l'hydrogène étant stocké à haute pression, une détente est nécessaire. En revanche, si l'oxygène est tiré de l'air, un compresseur est indispensable pour assurer son alimentation sous pression, cet auxiliaire peut avoir un coût énergétique plus ou moins important. Selon les matériaux composant l'AME (Assemblage Membrane Electrode), les gaz doivent éventuellement être injectés avec une certaine humidité, leur humidification peut se faire de manière active ou passive, [19]. Enfin, des accessoires de purification des gaz sont parfois nécessaires, surtout dans le cas d'hydrogène produit à partir du reformage d'hydrocarbures. Les principaux éléments d'une cellule de la PEMFC sont présentés dans les paragraphes suivants.

3.6.1. La couche d'électrolyte

La couche d'électrolyte, (membrane polymère électrolytique), est le cœur de la cellule de la pile à combustible. Elle permet de conduire les électrons de la manière exigée en attirant les protons et en leur permettant de la traverser tout en conservant leur état de protons.

En effet, la membrane se comporte comme une solution acide dans laquelle se trouvent des sites sulfoniques (SO_3^-) fixes chargés négativement. Ces sites dissocient les molécules d'eau pour créer des protons H^+ . La membrane assure le transport d'ions et d'eau par des effets de diffusion et d'entraînement osmotique (ils seront présentés en détail dans la partie Transfert de Masse). Les électrons circuleront à travers le circuit externe pour alimenter la charge en courant électrique. Les protons de l'hydrogène traversent donc la couche d'électrolyte pour rejoindre la cathode, puis ils se recombinaient avec l'oxygène pour former de l'eau. La membrane est un polymère complexe qui doit posséder de nombreuses propriétés, elle doit être à la fois un bon conducteur ionique, un isolant électronique, imperméable aux gaz et stable mécaniquement et chimiquement.

3.6.1.1. Les types des membranes

La membrane utilisée pour la PEMFC est composée d'un squelette fluoro-carboné, (à base de Perfluorocarbone – sulfonique acid ionomer PSA) similaire au Téflon (tétra fluoro –

éthylène TFE hydrophobe avec groupes sulfoniques (SO_3^-) hydrophiles), et même plusieurs monomère de perfluorosulfonate. Le nom le plus connu pour ces membranes est NafionTM et qui est sous la forme de Perfluoro – sulfonylfluorure ethyl – propyl – vinyl ether (PSEPVE). Elle a été développée dans les années 1970 par la société *DuPont* de Nemours. Elle est généralement caractérisée par sa concentration en charges fixes : plus elle est élevée, plus la conduction des protons est bonne. Sa structure chimique est donnée par la figure I.5, [20].

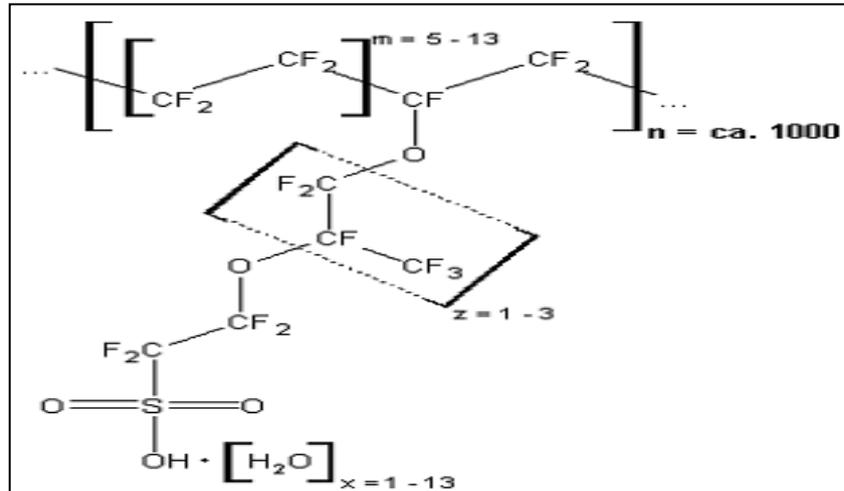


Figure I.5 : Structure chimique du Nafion

D'autres fournisseurs proposent aussi des membranes polymères : Dow Chemical (Dow Membrane avec une chaîne plus courte), Asahi Glas (Flemion), Asahi Chemical (Aciplex), Gore, Pemeas, etc. Ces polymères se présentent physiquement sous forme de feuilles, rouleaux ou en solution qui est coulée pour être mise en forme, [18]. Les membranes de Nafion sont disponibles sous différentes tailles et épaisseurs, ils sont généralement marqués par la lettre « N » suivie par 3 ou 4 chiffres dont les deux premiers représentent le poids équivalent (*EW* : Equivalent Weight) exprimé en $\text{g} \cdot \text{eq}^{-1}$, divisé par 100, le reste (des chiffres) représente l'épaisseur de la membrane exprimée en mills (1 mill = 1/1000 inch = 25,4 μm). Les épaisseurs usuellement disponibles des membranes NafionTM sont 2 ; 3,5 ; 5 ; 7 et 10 mills, soit 50 ; 89 ; 127 ; 178 et 254 μm respectivement. Par exemple, NafionTM N117 possède un poids équivalent de 1100 et une épaisseur de 7 mills (178 μm), [15].

Plus l'épaisseur est petite, plus la membrane est perméable aux gaz, mais plus les pertes liées à la conduction des protons sont faibles.

3.6.1.2. La notion du poids équivalent

Le poids équivalent (*EW*) est le poids de polymère par mole de sites actifs (SO_3^-). Il correspond à l'inverse de la capacité d'échange ionique (*IEC* : Ionic Exchange Capacity), qui représente la quantité de groupements sulfonates introduite par gramme de polymère, pour la pile à combustible, [15]. Il est exprimé comme suit :

$$\text{EW} = 100n + 446 \quad (\text{I-1})$$

Avec (*n*) le nombre de groupes de TFE par monomère de PSEPVE, [21], le poids équivalent optimum est généralement compris entre 900 et 1350 $\text{g} \cdot \text{eq}^{-1}$, on trouve généralement une valeur de 1100 $\text{g} \cdot \text{eq}^{-1}$ [16], [20]. Les membranes de NafionTM possèdent une bonne stabilité en milieu acide.

Elles ne peuvent pas fonctionner pour des températures supérieures à 100 °C, et elles nécessitent d'être maintenues dans un état d'hydratation suffisant afin de garantir une bonne conduction ionique. D'autres produits commencent à émerger pour se substituer aux membranes Nafion, mais leurs performances restent à valider.

3.6.1.3. La teneur en eau de la membrane

Il est à noter que lorsque ces membranes sont placées dans un environnement plus ou moins humide, elles adsorbent (ou désorbent) une certaine quantité d'eau et gonflent ou dégonflent dans toutes les directions jusqu'à atteindre un état d'équilibre [22].

L'hydratation de la membrane est généralement caractérisée par sa teneur en eau notée (λ_m), elle est cependant définie, aussi, comme étant le nombre de molécules d'eau contenues dans la membrane par site actif. La quantité d'eau adsorbée est d'autant plus importante que l'environnement est humide, la membrane adsorbe plus d'eau lorsqu'elle est plongée dans l'eau liquide que dans un environnement saturé en humidité, ce phénomène est appelé paradoxe de Schröder, [23].

3.6.1.4. Le modèle structurel du NafionTM

Un modèle structurel de membrane Nafion hydratée à température ambiante a été pensé par Gierke et al [24] et Hsu et Gierke [25] à la fin des années 1970. Il fut longtemps le plus répandu et une représentation est donnée sur la figure I.6. En effet, lorsque la membrane est humidifiée, des agrégats de sites ioniques solvates appelé (Cluster) d'environ 4 nanomètre (nm) de diamètre sont supposés se former dans la matrice du polymère.

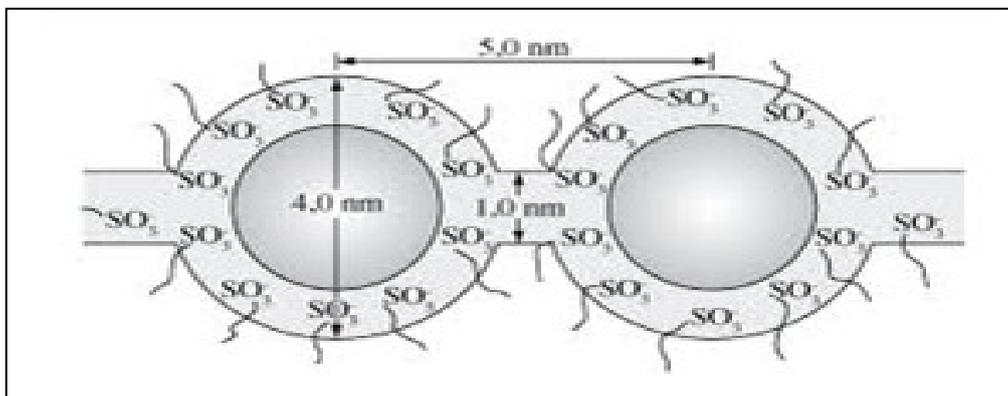


Figure I.6 : Le modèle structurel du Nafion

Au-delà d'un seuil de percolation, ces agrégats sont reliés entre eux par des canaux de 1 nm, permettant la diffusion des ions et des molécules d'eau au sein de la membrane. L'éventuel parcours pris par le proton au cœur de la membrane est présenté dans la figure I.7.

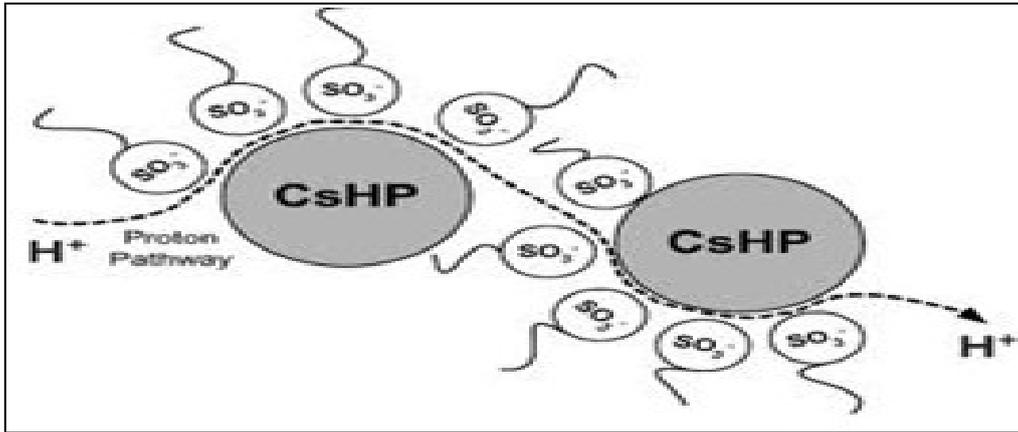


Figure I.7 : Le parcours du proton dans la structure membranaire du Nafion

D'autres travaux sur cette même thématique ont vu le jour portant sur l'étude structurale et elles semblent converger vers une structure poreuse du Nafion, dont les pores, chargés en surface, possèdent une taille caractéristique de quelques nanomètres.

3.6.2. La couche catalytique

La réaction de la pile à combustible se produit dans les couches catalytiques (Catalyst Layers : CL), et qui sont l'anode et la cathode. Dans l'anode on sépare les molécules d'hydrogène en électrons et en protons. Dans la cathode, l'oxygène se recombine avec les protons de l'hydrogène pour former de l'eau. Ces électrodes sont donc des couches actives et ce sont les lieux des demi-réactions électrochimiques. Lorsque la température de fonctionnement reste faible, typiquement $T < 100^{\circ}\text{C}$, les réactions sont lentes et l'ajout d'un catalyseur est indispensable, [26]. Dans les PEMFC, le platine reste le plus couramment utilisé, même s'il commence à exister des solutions alternatives, [27].

On trouve typiquement l'électrode qui se compose d'un mélange d'un ionomère et du platine noir suspendu sur les particules de carbone (Pt/C), la charge du catalyseur usuelle est entre $0,1$ et $0,4 \text{ mg.cm}^{-2}$ tant pour l'anode que pour la cathode, [28].

Les mécanismes réactionnels dans les couches actives sont relativement complexes. Ces couches catalytiques sont souvent les plus minces de la pile à combustible, avec une épaisseur de 5 à $30 \mu\text{m}$. Elles sont aussi les plus complexes car elles doivent contenir plusieurs types de gaz, de l'eau et faciliter les réactions chimiques. Ces couches catalytiques sont faites d'un matériau poreux de carbone, (matériaux poreux granulaire), de platine ou de platine / ruthénium, [29]. Les réactions qui se produisent dans la couche catalytique sont exothermiques ; il est donc nécessaire d'évacuer de la chaleur hors des cellules de la pile à combustible. La chaleur peut être évacuée par convection à travers les canaux, et par conduction dans la partie solide de la couche catalytique, de la couche de diffusion des gaz et des plaques bipolaires. Comme de l'eau est produite dans la PEMFC, la condensation et l'évaporation de cette eau affecte le transfert de chaleur. C'est pourquoi, le traitement de l'eau et le contrôle de température de la pile à combustible sont intimement liés, [30].

Dans tous les cas, ces couches dites aussi « actives », doivent toujours être accessibles aux gaz, mais également doivent pouvoir assurer le transfert des protons via la membrane et le transfert des électrons vers le circuit électrique externe depuis l'anode vers la cathode, la fabrication des électrodes doit conduire au meilleur compromis pour respecter ces règles de fonctionnement.

Avec le temps, on peut assister à une baisse d'activité des particules de catalyseurs qui, bien qu'elles ne soient pas consommées lors de la réaction, s'effritent progressivement et n'assurent plus le contact avec l'électrolyte. De plus, les électrodes sont très sensibles au monoxyde de carbone qui peut être un des produits du reformage de l'hydrogène. Quelques ppm de CO suffisent à empoisonner les sites actifs, avec pour conséquence une chute du potentiel, [13], [31]. Le fonctionnement en oxygène pur ou air enrichi en oxygène permet d'améliorer sensiblement les performances de la pile. La diffusion de l'oxygène dans les diffuseurs et surtout dans les pores de l'électrode est facilitée. Toutefois, ces progrès sont à comparer aux surcoûts et aux difficultés relatives à la complexité du système, [31].

3.6.3. Les couches de diffusion des gaz

Les couches de diffusion des gaz (Gas Diffusion Layer : GDL) est un milieu poreux fibreux qui possède deux fonctions principales : assurer une répartition uniforme des gaz réactifs sur la surface des électrodes, et le transport des électrons vers, ou depuis, le circuit électrique externe. Elles sont faites de minces fibres de carbone, matériau poreux et hydrophobe. L'épaisseur de ces fibres est comprise entre 250 et 400 μm , les perforations ou pores dont elles sont munies ont une dimension de 4 à 50 μm [13]. Ces couches de diffusion des gaz doivent aussi servir de support à l'électrolyte et sa structure doit faciliter l'évacuation de l'eau qui empêcherait la réaction de se produire.

3.6.4. Les plaques bipolaires

Les plaques bipolaires sont construites en graphite ou en métal, elles distribuent uniformément le combustible et l'oxydant vers les cellules de la pile à combustible. Elles recueillent aussi le courant électrique produit vers les bornes de sortie.

Dans une pile à combustible comportant une seule cellule, il n'y a pas de plaque bipolaire. On trouve une plaque à un seul côté qui assure le flux. Dans les piles à combustible qui comptent plus d'une cellule, il y a au moins une plaque bipolaire (le contrôle de flux existe des deux côtés de la plaque). Les plaques bipolaires assurent plusieurs fonctions dans la pile à combustible.

Parmi ses fonctions on trouve la distribution de combustible et de l'oxydant à l'intérieur des cellules, la séparation des différentes cellules entre elles, la collecte du courant électrique produit, l'évacuation de l'eau de chaque cellule, l'humidification des gaz et le refroidissement des cellules. Les plaques bipolaires comportent également des canaux permettant le passage du flux des réactants (combustible et oxydant) de chaque côté. Elles forment les compartiments de l'anode et de la cathode des côtés opposés de la plaque bipolaire. La conception des canaux de flux peut varier, ils peuvent être linéaires, en serpentins, en parallèle, de structures interdigitées (en forme de peigne) ou même à entretoises comme le montre la figure I.8.

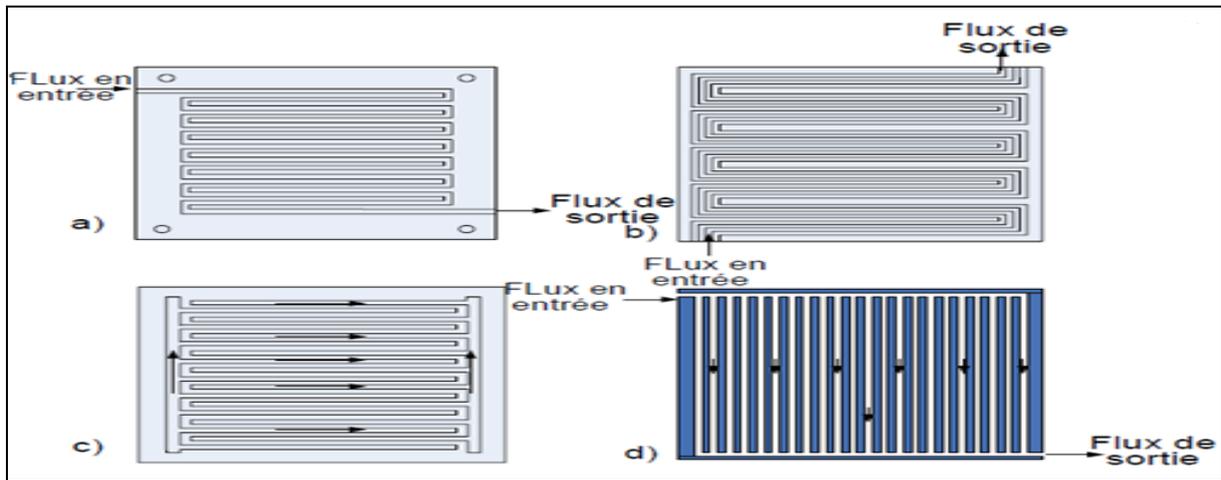


Figure I.8 : Les différentes dispositions de la plaque bipolaire

- (a) Canaux de flux en serpentins ; (b) Canaux de flux en serpentins multiples
- (c) Canaux de flux en parallèle ; (d) Canaux de flux de structures interdigitées

Les matériaux sont choisis sur la base de la compatibilité chimique, de leur résistance à la corrosion, du coût, de leur conductivité électrique, de leur aptitude à diffuser les gaz, de leur imperméabilité, de leur facilité d'usinage, de leur résistance mécanique et de leur conductivité thermique.

3.7. Conception et configuration des PEMFC

Vu que la plupart des appareils électriques nécessitent des niveaux de tension et des puissances qui ne peuvent être produits par une seule cellule, dans les piles à combustible on connecte en série un certain nombre de cellules qui constituent une « pile », [19].

Ces cellules toutes semblables sont séparées par des plaques permettant la circulation des fluides et forment ce qu'on peut appeler « Stack » ou empilement, voir figure I.9.

L'augmentation du nombre de cellules dans la pile augmente la tension produite alors que l'augmentation de la surface de chaque cellule permet d'augmenter le courant disponible. Dans la conception traditionnelle des piles bipolaires, les piles à combustible comportent de nombreuses cellules (ou éléments) connectées en série. La cathode d'une cellule est connectée à l'anode de la cellule suivante. Les MEA, les joints, les plaques bipolaires et les plaques terminales sont les couches typiques d'une pile à combustible. Ces cellules sont assemblées fermement.

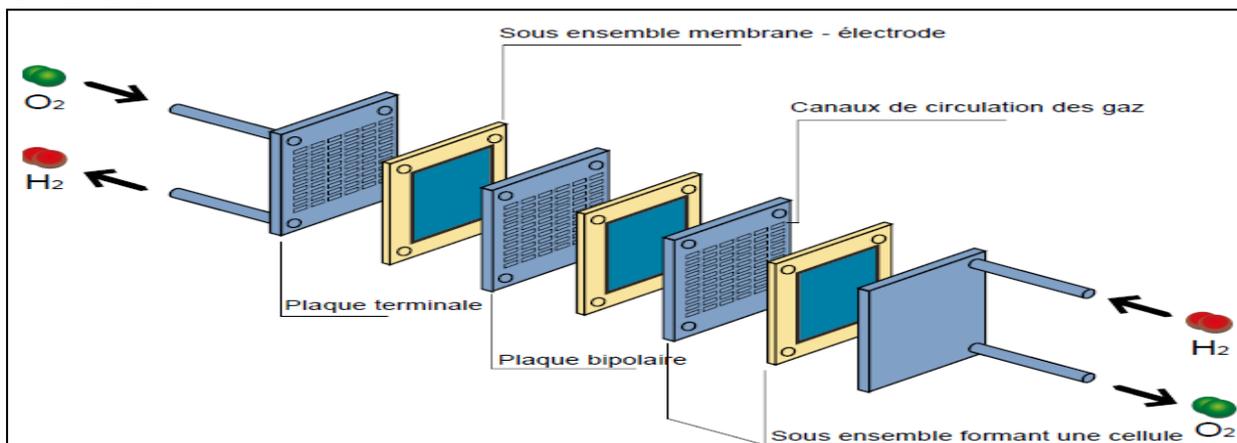


Figure I.9 : Vue éclatée d'un stack de pile PEM

La configuration la plus courante est schématisée par la figure I.10. Chaque cellule (MEA) est séparée par une plaque munie de canaux de flux afin de permettre la distribution du combustible et de l'oxydant. La plupart des piles à combustible ressemblent à cette configuration, quelle que soit leur taille, leur type ou le combustible utilisé.

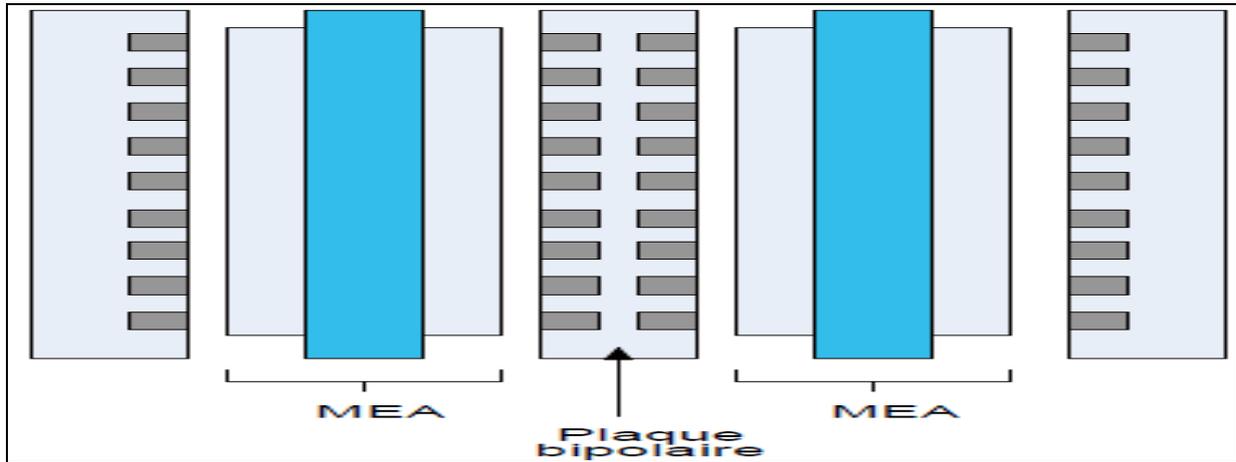


Figure I.10 : Configuration la plus courante d'une pile PEM

La performance des piles à combustible dépend du débit de flux des réactants et de la distribution irrégulière, ce qui cause un fonctionnement irrégulier entre les cellules. Les gaz réactants doivent être distribués vers toutes les cellules par les mêmes conduits principaux.

3.8. Les systèmes auxiliaires dans le fonctionnement de la pile PEMFC

Le bon fonctionnement de la pile PEMFC nécessite différents systèmes auxiliaires comme l'approvisionnement, l'humidification, le refroidissement, le contrôle et la régulation.

Le système global (cœur de pile et auxiliaires) est appelé « système pile à combustible », il est présenté dans la figure I.11, [14], [31].

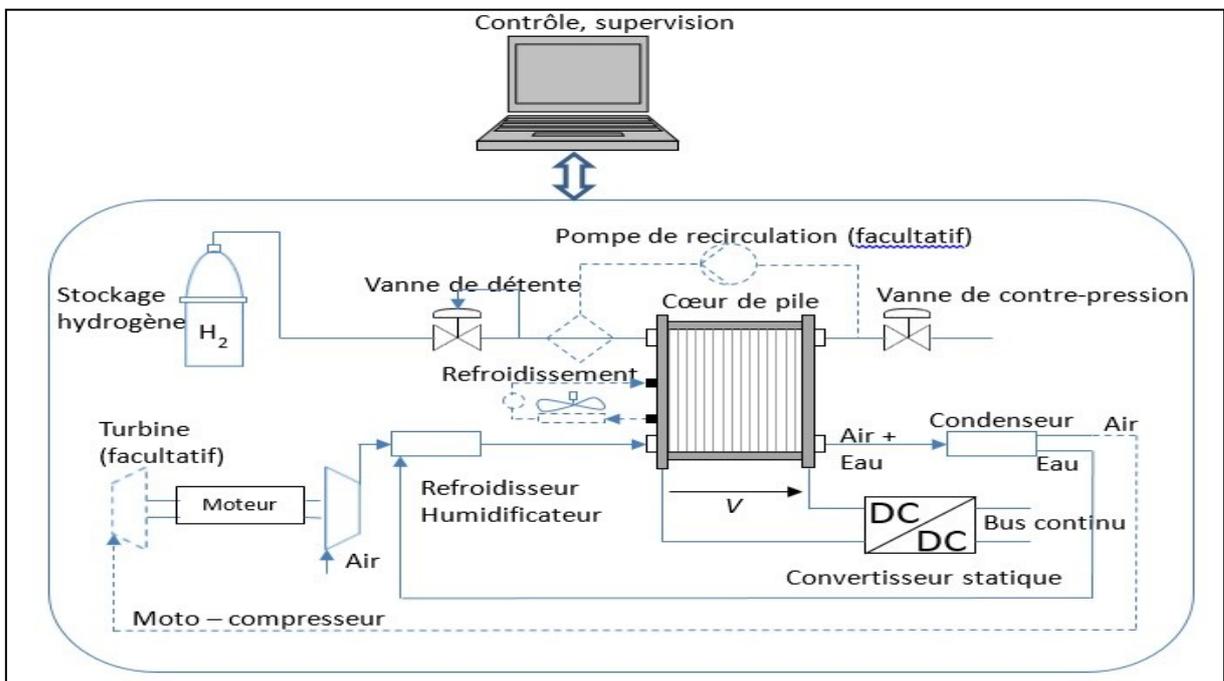


Figure I.11 : Le système type de contrôle et de supervision d'une pile PEM

3.8.1. Le système d'approvisionnement

Les circuits de gaz sont contrôlés en débit et en pression. Ces systèmes de régulation permettent de maîtriser les conditions d'approvisionnement de la pile. Pour améliorer les performances, il est possible de travailler à des débits en air importants afin d'évacuer l'eau produite et de limiter les effets de la faible pression partielle en oxygène de l'air. Toutefois, l'utilisation de compresseurs entraîne un coût énergétique important, [31]. Du côté anodique, l'intérêt d'augmenter la stœchiométrie en hydrogène est limité et il est nécessaire d'intégrer un recirculateur d'hydrogène pour récupérer l'hydrogène non consommé en sortie et le réinjecter en entrée. L'oxygène alimentant la pile à combustible est généralement prélevé dans l'air ambiant afin d'éviter le stockage de l'oxygène. Cependant l'air ne contient que 21% d'oxygène, et afin d'augmenter la pression partielle de l'oxygène, il est parfois nécessaire pour les puissances élevées de comprimer l'air, l'utilisation d'un compresseur n'est, non plus, pas sans conséquences sur le rendement global du système. Celui – ci est alimenté par la pile et lui prélève une énergie non négligeable qui représente approximativement 20% de la puissance électrique délivrée par la pile, [14]. Enfin, on trouve le dispositif de stockage (ou de production) de l'hydrogène. La tolérance aux impuretés dans les gaz combustibles est un paramètre important. Certains poisons tels que le soufre ou le monoxyde de carbone peuvent endommager gravement la pile. Dans le cas de piles prototypes, l'hydrogène utilisé est généralement un gaz très pur, [31].

3.8.2. Système de contrôle

Comme il a été vu précédemment, le système dispose d'un grand nombre d'auxiliaires interconnectés et interdépendants. Afin d'assurer un bon fonctionnement du système (rendement global, sécurité de fonctionnement, prise en compte des contraintes).

Il est nécessaire d'avoir un système de contrôle global permettant d'agir sur les différents sous – systèmes (convertisseur statique, débit des gaz, contrôle du compresseur, pompe à eau nécessaire au refroidissement, température de l'humidificateur, etc.).

3.8.3. Le convertisseur statique

Le convertisseur statique permet de mettre en forme l'énergie électrique produite par la pile à combustible. La tension de la pile, qui est relativement faible, n'est pas constante en fonction du courant délivré. Les convertisseurs sont de type continu – continu, élévateur de tension (faible tension, fort courant) et unidirectionnels en courant, ils peuvent être réalisés en plusieurs étages. Le convertisseur statique permet généralement de faire l'interface entre la pile et un bus continu où sont connectés, suivant l'application, d'autres composants de stockage énergétique tels que les batteries ou des super condensateurs et d'autres convertisseurs (DC/DC ou DC/AC) qui permettent de faire l'interface entre le bus continu et la charge (par exemple, un moteur électrique), [14].

3.8.4. Le circuit de refroidissement

La conversion de l'hydrogène et de l'oxygène en électricité produit aussi de la chaleur, celle – ci doit être évacuée afin de maintenir la température de la pile constante. L'évacuation de cette chaleur, pour des petites puissances, peut être réalisée avec un ventilateur (convection forcée d'air) qui peut être le même que celui alimentant la pile en air. Dans le cas des piles de plus fortes puissances, la convection forcée à air ne suffit plus à évacuer la chaleur.

On a donc recours à d'autres types de refroidissement plus complexes tel que le refroidissement à eau. Ce système fonctionne en boucle fermée grâce à une pompe qui fait circuler de l'eau déminéralisée dans un circuit secondaire à l'intérieur de la pile, [14].

3.8.5. Le circuit d'humidification

Généralement les piles de type PEMFC requièrent un circuit d'humidification des gaz afin que la membrane ne soit pas déshydratée (l'assèchement de la membrane a pour conséquence une augmentation de la résistance ionique de la membrane) ou que les électrodes ne soient pas noyées en raison d'un excédent d'eau. Ce circuit a donc pour rôle d'humidifier les gaz en entrée de la pile, généralement à partir de l'eau produite par la pile récupérée au moyen d'un condensateur. Le contrôle de l'humidification est très délicat. De plus en plus de recherches ont pour objectif de trouver des solutions permettant de s'affranchir d'un tel circuit en augmentant, par exemple, la température de fonctionnement de la pile (membranes haute température), [14].

3.9. Avantages et inconvénients de la PEMFC

L'un des avantages des piles à combustible et qu'elles bénéficient d'une grande plage de conditions d'utilisation. Ceci signifie que certaines piles à combustible peuvent être utilisées à température ambiante, tandis que d'autres peuvent fonctionner sous haute température lorsque ceci présente un avantage. Le rendement des piles à combustible est déterminé par la pression, la température, et l'humidité durant le fonctionnement.

Le rendement peut souvent être amélioré (selon le type de pile à combustible) par une élévation de la température, de la pression ou l'humidité ou en optimisant certains paramètres variables de la pile.

La possibilité d'améliorer ces variables dépend de l'utilisation de la pile car des considérations de poids, d'encombrement ou de coût peuvent représenter un facteur de décision important.

Les piles à combustible PEM présentent des densités de puissance nettes de plus de 1 kW/litre, ce qui les rend tout à fait compétitives avec les moteurs à combustion interne pour une utilisation dans les véhicules. Les piles à combustible PEM présentent de nombreux avantages et quelques challenges.

Les avantages sont :

- Les piles à combustible offrent des possibilités de rendement très élevés ;
- Il existe de nombreuses sources de combustibles et de moyens de l'alimenter ;
- Il est facile de construire des piles à combustible offrant une gamme variée de puissances ;
- Elles ne produisent aucun polluant ;
- Elles demandent très peu de maintenance car elles ne comportent aucune pièce mobile ;
- Elles ne nécessitent pas d'être rechargées et elles fournissent la puissance instantanément lorsqu'elles sont alimentées en combustible, aucune perte, aucune consommation n'a lieu.

Certaines limitations caractéristiques sont les suivantes :

- Ces piles à combustible sont relativement coûteuses car leur fabrication nécessite des matériaux offrant des propriétés spécifiques. Il est difficile de trouver des matériaux de remplacement économique ;
- Le reformage du combustible peut être onéreux, difficile et exige de l'énergie pour fonctionner ;
- Si un autre combustible que l'hydrogène est fourni à la pile à combustible, le rendement diminue avec le temps car le catalyseur se dégrade et l'électrolyte s'intoxique.

Conclusion

Cette première partie nous a permis de présenter la filière hydrogène, de définir le fonctionnement d'un système électrochimique en fort développement qui est la pile à combustible. Un intérêt spécial était par la suite attribué à la technologie de la pile PEM.

Toutefois, ces avantages sont contre balancés par les coûts encore conséquents pour débiter la commercialisation. A cela s'ajoutent encore quelques verrous technologiques, qui empêchent la réduction de ces coûts et l'augmentation de la durée de vie des piles.

Une compréhension fine des mécanismes de transfert gouvernant les performances électriques de la pile doit permettre d'optimiser les conditions de fonctionnement de ces systèmes (alimentation et humidification des gaz, gestion thermique et hydraulique du cœur de la pile...).

Chapitre II

Les phénomènes de transfert de charges

Chapitre II

Les phénomènes de transfert de charges

Introduction

1 – Fondements Théoriques sur la Pile PEM

Thermodynamiques et chimie de la pile

- La réaction de base
- La chaleur de réaction
- Le travail électrique
- La tension à vide
- Effet de la Pression
- Effet de la température
- Efficacité théorique

Les débits des réactifs et des produits

- Débit d'oxygène
- Débit d'hydrogène
- La quantité d'eau produite

Electrochimie de la pile

- La cinétique des électrodes
- Energie d'activation
- Vitesse de réaction
- Courant d'échange
- Densité de courant

Phénomènes de polarisation

- Polarisation d'activation
- Polarisation ohmique
- Polarisation de concentration
- Tension réelle
- Courbe de polarisation
- Plage optimale de fonctionnement

2 – Modélisation du transfert de Charges

Aperçu sur les modèles analytiques

- Les modèles analytiques simples
- Les modèles analytiques complexes

Les modèles empiriques

Transport de courant et conservation de charges

Conclusion

Introduction

Le mouvement des espèces chargées dans le cœur de la pile PEM est à l'origine de la création d'un courant électrique. En effet, les charges mises en jeu sont les protons et les électrons. Leur production à l'anode et leur recombinaison à la cathode sont respectivement assurées par les réactions catalysées d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène. Ces deux demi-réactions, localisées aux niveaux des électrodes, permettent la conversion des énergies chimiques en énergie électrique. La description des transferts de charges au cœur de la pile PEM et la présentation de ses performances électriques sont décrites ci-après dans ce chapitre.

D'abord, nous allons donner un aperçu à la caractérisation théorique de la puissance électrique réversible pour un tel système. L'introduction des grandeurs thermodynamiques H , S et G vont permettre de définir respectivement l'énergie totale fournie au système, la part dissipée en chaleur et finalement l'énergie électrique disponible. Les variations de ces grandeurs avec la température et la pression sont détaillées.

Ensuite, le fonctionnement réel (non réversible) de la pile est étudié. Les différentes surtensions dans la pile PEM sont identifiées puis quantifiées. Pour cela, quelques rappels d'électrochimie sont donnés pour introduire les équations de Nernst et de Butler-Volmer.

Grâce aux corrélations de la conductivité protonique de la membrane, il est possible d'évaluer les surtensions ohmiques, d'activation et de concentration pour une cellule en fonctionnement.

Enfin, les différentes modélisations que nous présentons permettent le calcul de la tension en fonctionnement d'une cellule en fonction des conditions d'alimentation, de la température et de la densité de courant désirée [31].

1. Fondements Théoriques sur la Pile PEM

La Pile à Membrane Echangeuse de Proton est un système électrochimique mettant en jeu un transfert d'électrons à la surface des électrodes, le courant produit est proportionnel à la surface de l'électrode et est exprimé sous forme de densité de courant. La compréhension des phénomènes se produisant au cœur de la pile à combustible, fait appel à des notions diverses : thermodynamique, chimie, électrochimie, hydraulique et électrique [26], [32].

1.1. Thermodynamique et chimie de la pile

1.1.1. La réaction de base

La réaction électrochimique, dans le cas de la pile à combustible, se produit simultanément dans les deux côtés de la membrane (anode et cathode). Rappelons les réactions de base :



Ces réactions peuvent avoir d'autres étapes intermédiaires donnant lieu à des réactions indésirables [33].

1.1.2. La chaleur de réaction

La réaction globale donnée par l'équation (II-3) est la même que de la réaction de combustion de l'hydrogène qui est exothermique. L'enthalpie de la réaction chimique est la différence entre les chaleurs (enthalpies) de formation des produits et des réactifs [15]. Ce qui donne pour l'équation globale :

$$\Delta H = (h_f)_{\text{H}_2\text{O}} - (h_f)_{\text{H}_2} - \frac{1}{2} (h_f)_{\text{O}_2} \quad (\text{II-4})$$

L'enthalpie de formation d'un élément, par convention, est égale à zéro ; cependant, la chaleur de formation de l'eau liquide (à 25°C) est égale à -286 kJ.mol⁻¹. Le signe négatif signifie un dégagement de chaleur et l'équation (II-3) devient :



Le signe de la valeur (286 kJ.mol⁻¹) devient positif du fait qu'il est dans le coté des produits de la réaction électrochimique. Il est à noter que l'équation (II-5) est valide pour les conditions de température et de pression respectivement 25°C et à pression atmosphérique. Cette quantité de chaleur libérée par la réaction électrochimique se produisant dans la pile, est aussi appelée le pouvoir calorifique et est autrement défini par la quantité de chaleur libérée par la combustion complète d'une mole d'hydrogène, [14], [15].

1.1.3. Le travail électrique

Dans une pile à combustible, et parce qu'il n'existe pas de combustion, la notion du Pouvoir Calorifique Supérieur (PCS) ou Inférieur (PCI) représente la quantité maximale d'énergie thermique qui pourrait être extraite de l'hydrogène lors de la réaction électrochimique, [15]. La question qui se pose, vu que l'on veut récupérer une énergie électrique par la suite de la réaction ; est ce que toute l'énergie contenue dans l'hydrogène pourra être convertie, par la pile, en énergie électrique ? Evidemment non ! Dans n'importe quel réaction chimique (ou électrochimique), il existe un désordre qui apparaît, dans notre cas c'est la création d'une entropie, en d'autres termes c'est l'aspect irréversible de la réaction, et uniquement une partie de ce qu'on avait appelé (PCS) va se convertir en électricité, il s'agit de l'énergie libre de Gibbs (G) ou travail électrique théorique (maximal) de la pile, en (kJ.mol⁻¹), [18], donnée par l'équation suivante :

$$W_e = n \cdot F \cdot E = -\Delta G \quad (\text{II-6})$$

Et

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{II-7})$$

Avec :

n : Nombre d'électrons échangés dans la réaction électrochimique élémentaire, dans le cas de la réaction hydrogène / oxygène, $n_e = 2$.

F : Constante de Faraday, charge électrique d'une mole d'électrons, $F=96485 \text{ C.mol}^{-1}$.

E : Force électromotrice (f.é.m.) de la pile.

De la même manière comme les enthalpies de formation dans l'équation (II-4), l'équation suivante représente la différence entre les entropies des produits et des réactifs :

$$\Delta S = (S_f)_{\text{H}_2\text{O}} - (S_f)_{\text{H}_2} - \frac{1}{2}(S_f)_{\text{O}_2} \quad (\text{II-8})$$

Le tableau II.1 résume les valeurs d'enthalpies et d'entropies de formation pour les produits et les réactifs de la réaction produite dans la pile à combustible (à 25°C et à pression atmosphérique), [15].

Tableau II.2: Les valeurs d'enthalpies et d'entropies de formation

	$H_f \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$S_f \text{ (kJ.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}$
Hydrogène, H_2	0	0,13066
Oxygène, O_2	0	0,20517
Eau liquide, $\text{H}_2\text{O (l)}$	-286,02	0,06996
Eau Vapeur, $\text{H}_2\text{O (g)}$	-241, 98	0,1884

En se basant sur ces données présentées dans le tableau précédant, on peut en déduire que seulement 237,34 kJ.mol^{-1} de la totalité de l'énergie thermique mise en jeu (286,02 kJ.mol^{-1}) pourra être convertie en électricité et 48,68 kJ.mol^{-1} se transforme en chaleur.

1.1.4. La tension à vide

La tension électrique à vide (théorique) d'une pile à combustible est la différence de potentiel entre la cathode et l'anode, cette tension est notée (E). On utilisera le caractère (0) en exposant pour désigner la tension de la pile dans les conditions standard de température et de pression (25°C, 1 atm), [14]. Elle est dite à vide du fait qu'elle est calculable sans la présence d'une charge électrique qui consomme le courant délivré par la pile.

A l'équilibre, l'équation de Faraday reliant l'énergie libre au potentiel de l'électrode s'écrit :

$$\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot E^0 \quad (\text{II-9})$$

(F), étant la constante de Faraday, sa valeur est 96485 C.mol^{-1} et le nombre d'électrons échangés étant toujours égal à « 2 », d'où :

$$E^0 = \frac{-\Delta G^0}{2F} \quad (\text{II-10})$$

Dans le cas où l'eau formée étant sous forme liquide, la tension théorique d'une pile à combustible H_2/O_2 est :

$$E^0 = \frac{-\Delta G^0}{2F} = \frac{-237,34}{2 \times 96,485} = 1,23\text{V} \quad (\text{II-11})$$

Dans le cas où l'eau formée étant sous forme de vapeur, la tension théorique d'une pile à combustible H₂/O₂ est :

$$E^0 = \frac{-\Delta G^0}{2F} = \frac{-228,6}{2 \times 96,485} = 1,185V \quad (\text{II-12})$$

La différence est due au changement de l'énergie libre de Gibbs lors de la vaporisation de l'eau.

1.1.5. Effet de la Pression

Les équations précédentes sont valables pour une pression égale à la pression atmosphérique. Cependant, la pile peut opérer à différentes pressions allant de la pression atmosphérique jusqu'à plusieurs bars, [15], [16]. Pour un processus considéré isotherme le changement de l'énergie libre de Gibbs peut s'écrire :

$$dG = V_m \cdot dP \quad (\text{II-13})$$

Avec :

V_m = le volume molaire, en [m³.mol⁻¹]

P = pression, en [Pa]

Pour un gaz parfait on écrit :

$$PV_m = RT \quad (\text{II-14})$$

En remplaçant l'équation (II-13) dans (II-14) on trouve :

$$dG = RT \frac{dP}{P} \quad (\text{II-15})$$

On retrouve après intégration :

$$G = G^0 + RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (\text{II-16})$$

Avec (G⁰) et (P₀) respectivement l'énergie libre de Gibbs et la pression dans les conditions standard de pression et de température. Lors d'une réaction chimique du type :



Le changement de l'énergie libre de Gibbs est fonction des produits et des réactifs de telle sorte que :

$$\Delta G = mG_C + nG_D - jG_A - kG_B \quad (\text{II-18})$$

Après substitution ; l'équation (II-16) devient :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left[\frac{\left(\frac{P_C}{P_0} \right)^m \left(\frac{P_D}{P_0} \right)^n}{\left(\frac{P_A}{P_0} \right)^j \left(\frac{P_B}{P_0} \right)^k} \right] \quad (\text{II-19})$$

Dans le cas d'une pile à combustible H₂/O₂, on écrit :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{0,5}} \right) \quad (\text{II-20})$$

Le potentiel s'exprime comme suit :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{0,5}} \right) \quad (\text{II-21})$$

Cette équation est connue sous le nom de la loi de Nernst, (à l'équilibre).

1.1.6. Effet de la température

En circuit ouvert (dans le cas où la pile n'est pas reliée à une charge électrique externe), [34] et [35], pour l'anode on écrit :

$$E_{\text{théo_anode}} = \frac{\Delta G_{\text{anode}}}{nF} \quad (\text{II-22})$$

Et pour la cathode :

$$E_{\text{théo_cathode}} = \frac{\Delta G_{\text{cathode}}}{nF} \quad (\text{II-23})$$

La tension électrique, étant la différence entre les deux potentiels des électrodes, s'écrit :

$$E_{\text{théo}} = E_{\text{théo_cathode}} - E_{\text{théo_anode}} \quad (\text{II-24})$$

D'après la loi de Nernst, on peut écrire pour l'anode :

$$\Delta G_{\text{anode}} = \Delta G_{\text{anode}}^0 - RT \ln(P_{H_2}) \quad (\text{II-25})$$

Pour la cathode :

$$\Delta G_{\text{cathode}} = \Delta G_{\text{cathode}}^0 - \frac{RT}{2} \ln(P_{O_2}) \quad (\text{II-26})$$

La part de l'énergie réellement récupérable est celle de l'enthalpie libre standard (énergie libre de Gibbs standard), noté (ΔG^0) :

Pour l'anode :

$$\Delta G_{\text{anode}}^0 = \Delta H_{\text{anode}}^0 - T \Delta S_{\text{anode}}^0 \quad (\text{II-27})$$

Pour la cathode :

$$\Delta G_{\text{cathode}}^0 = \Delta H_{\text{cathode}}^0 - T \Delta S_{\text{cathode}}^0 \quad (\text{II-28})$$

La variation de l'enthalpie et de l'entropie sont fonction de la température, $T_0=298,15$ K :

$$\Delta H^0(T) = \Delta H^0(T_0) + \int_{T_0}^T C_p \cdot dT \quad (\text{II-29})$$

Et pour l'entropie :

$$\Delta S^0(T) = \Delta S^0(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{1}{T} C_p \cdot dT \quad (\text{II-30})$$

Comme la chaleur spécifique C_p est fonction de la température, dans notre cas nous utilisons l'équation empirique présentée ci-dessous.

$$C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2 \quad (\text{II-31})$$

T , désigne la température de fonctionnement de la pile, α , β et γ sont des coefficients qui dépendent du gaz, le tableau II.2 donne les valeurs de ces coefficients, [34] et [35] :

Tableau II.3: Les valeurs numériques des coefficients empiriques

Substance	α (J . mol ⁻¹ . K ⁻¹)	β (J . mol ⁻¹ . K ⁻²)	γ (J . mol ⁻¹ . K ⁻³)
Hydrogène, H ₂	29,038	-0,8356 . 10 ⁻³	2,0097 . 10 ⁻⁶
Oxygène, O ₂	25,699	12,966 . 10 ⁻³	-3,8581 . 10 ⁻⁶
Eau, H ₂ O	30,33	9,6056 . 10 ⁻³	1,1829 . 10 ⁻⁶

Les équations suivantes nous permettent de calculer la variation de l'énergie libre de Gibbs standard pour des températures autre que 298,15 K. L'indice (i) désigne (anode ou cathode) :

Pour l'enthalpie :

$$\Delta H_i^0(T) = \Delta H_{298}^0 + \alpha(T - 298) + \beta \frac{T^2 - 298^2}{2} + \gamma \frac{T^3 - 298^3}{3} \quad (\text{II-32})$$

Pour l'entropie :

$$\Delta S_i^0(T) = \Delta S_{298}^0 + \alpha \ln\left(\frac{T}{298}\right) + \beta(T - 298) + \gamma \frac{T^2 - 298^2}{2} \quad (\text{II-33})$$

Et sachant que :

$$\Delta H_{\text{réaction}} = \Delta H_{\text{produits}}^0 - \Delta H_{\text{réactifs}}^0 \quad (\text{II-34})$$

Et que :

$$\Delta S_{\text{réaction}} = \Delta S_{\text{produits}}^0 - \Delta S_{\text{réactifs}}^0 \quad (\text{II-35})$$

Cela signifie qu'on aura à l'anode, pour l'enthalpie :

$$\Delta H_{\text{anode}} = 0 - \Delta H_{\text{H}_2}^0 \quad (\text{II-36})$$

Et pour l'entropie :

$$\Delta S_{\text{anode}} = 0 - \Delta S_{\text{H}_2}^0 \quad (\text{II-37})$$

Ensuite, pour l'enthalpie à la cathode :

$$\Delta H_{\text{cathode}} = \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{O}_2}^0 \quad (\text{II-38})$$

Et pour l'entropie à la cathode :

$$\Delta S_{\text{cathode}} = \Delta S_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \frac{1}{2} \Delta S_{\text{O}_2}^0 \quad (\text{II-39})$$

Pour des températures inférieures à 100°C, la variation de la valeur de (C_p), (ΔH) et (ΔS) n'est pas très importante, mais à hautes températures, (dans certains types de piles comme les piles à oxyde solide SOFC), ce changement ne devrait pas être négligé. L'utilisation des équations et tableaux précédents nous permet de calculer les potentiels théoriques à l'anode et à la cathode pour n'importe quelle température donnée, [34] et [35].

Pour l'anode :

$$E_{\text{théo_anode}} = \frac{T\Delta S_{\text{H}_2}^0 - \Delta H_{\text{H}_2}^0 - RT \ln(P_{\text{H}_2})}{2F} \quad (\text{II-40})$$

Et pour la cathode :

$$E_{\text{théo_cathode}} = \frac{\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{1}{2} \Delta S_{\text{O}_2}^0 - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{O}_2}^0 - T\Delta S_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \frac{RT}{2} \ln(P_{\text{O}_2})}{2F} \quad (\text{II-41})$$

1.1.7. Efficacité théorique

L'efficacité (rendement) de n'importe quel système énergétique est défini comme étant le rapport de l'énergie recueillie (utile) sur l'énergie fournie. Dans le cas de la pile à combustible, voir figure II.1 ; l'énergie reçue est l'énergie électrique produite par la pile et l'énergie fournie au système est l'enthalpie de l'hydrogène, plus exactement le pouvoir calorifique supérieur de l'hydrogène, [15], [16] et [33].

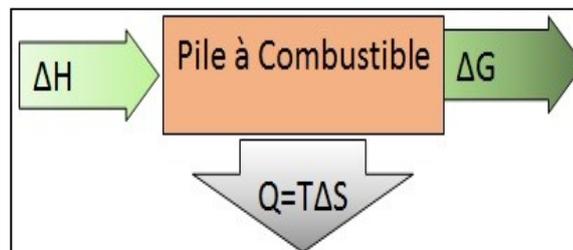


Figure II.1 : Bilan d'énergie pour une pile à combustible

Le rendement de la pile s'écrit :

$$\eta_{\%} = 100 \times \left[\frac{\text{Energie électrique produite}}{\text{Energie libérée par la réaction}} \right] = 100 \times \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (\text{II-42})$$

Le rendement peut aussi s'écrire sous la forme :

$$\eta_{\%} = 100 \times \left[1 - T \left(\frac{\Delta S}{\Delta H} \right) \right] \quad (\text{II-43})$$

La relation définissant le rendement d'une pile à combustible dans le cas où l'eau produite est à l'état liquide on utilise la valeur du PCS, elle s'écrit :

$$\eta_{\%} = 100 \times \frac{237,34}{286,02} \approx 83\% \quad (\text{II-44})$$

Cette valeur de 83% est théorique. On utilise très souvent le pouvoir calorifique inférieur pour le calcul du rendement de la pile, non seulement parce qu'il présente une valeur élevée mais aussi parce qu'il pourrait se comparer à celui d'un moteur thermique dont le rendement est toujours calculé à partir de son PCI. Dans ce contexte, l'eau produite est considérée comme étant à l'état vapeur, et le rendement devient :

$$\eta_{\%} = 100 \times \frac{228,74}{241,98} \approx 94,5\% \quad (\text{II-45})$$

Pour les moteurs thermiques, le rendement s'écrit :

$$\eta_{\%} = 100 \times \left[1 - \sqrt{\frac{T_C}{T_H}} \right] \quad (\text{II-46})$$

La figure II.2 illustre bien le comportement des deux rendements vis-à-vis de la température, [18].

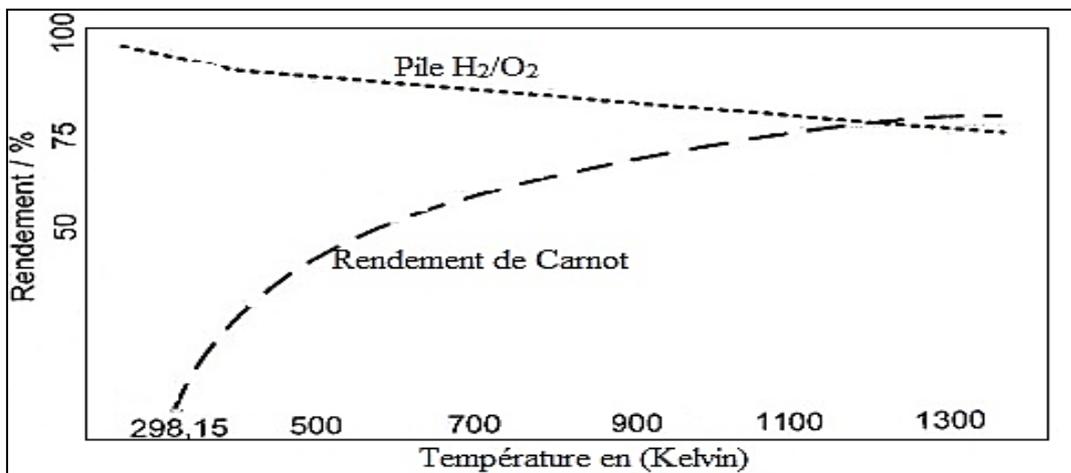


Figure II.2 : Courbe des rendements

Les courbes de la figure II. 2 montrent que le rendement théorique de la pile, est très élevé mais contrairement aux moteurs thermiques il diminue quand la température augmente.

1.2. Les débits des réactifs et des produits

Il existe une relation entre le courant délivré par la pile, le débit, la consommation des réactants, la production d'eau et de chaleur. Ces paramètres sont appelés « les flux de la pile » [14]. La figure II.3 schématise l'entrée et la sortie des flux d'une pile à combustible.

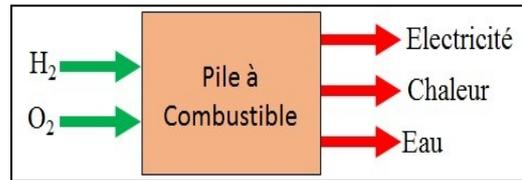


Figure II.3 : Schéma des flux de la pile à combustible

1.2.1. Débit d'oxygène

D'après la demi-équation décrivant la réaction à la cathode :



On déduit que quatre électrons sont transférés par mole de dioxygène :

$$q = 4F \times \text{quantité d'O}_2 \quad (\text{II-48})$$

La constante de Faraday (F) est définie comme étant la charge globale d'une mole de charge élémentaire. En divisant la charge globale par le temps (dq/dt), on obtient le débit molaire (mol.s^{-1}) de dioxygène en fonction du courant. Pour une cellule élémentaire de pile à combustible on peut écrire :

$$\dot{n}_{\text{O}_2} = \frac{J}{4F} \quad (\text{II-49})$$

Pour une pile à combustible contenant (n_c) cellules on peut écrire:

$$\dot{n}_{\text{O}_2} = \frac{J}{4F} \cdot n_c \quad (\text{II-50})$$

Il est parfois préférable d'utiliser la puissance brute (P_{brute}) dans l'expression du débit de dioxygène. La puissance de la pile est donnée par l'expression :

$$P_{\text{brute}} = V \cdot J \cdot n_c \quad (\text{II-51})$$

Et l'expression du débit molaire devient :

$$\dot{n}_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{brute}}}{4 \cdot V \cdot F} \quad (\text{II-52})$$

Pour le débit massique (q_{O_2}) exprimé en (kg.s^{-1}), on écrit :

$$q_{\text{O}_2} = \frac{M_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{brute}}}{4 \cdot V \cdot F} = \frac{32 \cdot 10^{-3} \cdot P_{\text{brute}}}{4 \cdot V \cdot F} = 8,29 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{P_{\text{brute}}}{V} \quad (\text{II-53})$$

Avec (M_{O_2}) la masse molaire de dioxygène exprimé en kg.mol^{-1}

1.2.2. Débit d'hydrogène

Le débit du dihydrogène consommé est déduit de la même façon que celui du dioxygène. D'après la demi-équation décrivant la réaction à l'anode :



On remarque que deux électrons sont libérés par mole de dihydrogène et le débit de dihydrogène devient :

$$\dot{n}_{\text{H}_2} = \frac{J}{2F} \cdot n_c \quad (\text{II-55})$$

Et pour l'expression contenant la puissance brute, on écrit :

$$\dot{n}_{\text{H}_2} = \frac{P_{\text{brute}}}{2 \cdot V \cdot F} \quad (\text{II-56})$$

Pour le débit massique (q_{H_2}) exprimé en ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$), on écrit :

$$q_{\text{H}_2} = \frac{M_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{brute}}}{2 \cdot V \cdot F} = \frac{2,02 \cdot 10^{-3} \cdot P_{\text{brute}}}{2 \cdot V \cdot F} = 1,05 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{P_{\text{brute}}}{V} \quad (\text{II-57})$$

Avec (M_{H_2}) la masse molaire de dihydrogène exprimé en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

1.2.3. La quantité d'eau produite

D'après la demi-équation électrochimique, on peut voir qu'une mole d'eau est produite pour deux électrons. Donc la production d'eau en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ est :

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{P_{\text{brute}}}{2 \cdot V \cdot F} \quad (\text{II-58})$$

La masse molaire de l'eau ($M_{\text{H}_2\text{O}}$) étant égale à $18,02 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, le débit massique d'eau (en $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$) s'écrit alors :

$$q_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{brute}}}{2 \cdot V \cdot F} = \frac{18,02 \cdot 10^{-3} \cdot P_{\text{brute}}}{2 \cdot V \cdot F} = 9,34 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{P_{\text{brute}}}{V} \quad (\text{II-59})$$

1.3. Electrochimie de la pile

La tension théorique (E_{th}) diminue une fois que la pile est branchée à un circuit externe, et donc il faudra désormais calculer la tension réelle de la pile. Pour ce fait, plusieurs phénomènes doivent être considérés tels que la cinétique des électrodes, la surtension d'activation ainsi que les courants et les potentiels qui apparaissent dans la pile, [33]. Ces phénomènes décrivent la vitesse de la réaction électrochimique ainsi que ce qui en résulte comme pertes d'énergie.

1.3.1. La cinétique des électrodes

Lors du contact d'une électrode métallique avec un électrolyte, une différence de potentiel caractéristique se crée entre le potentiel interne de l'électrode et le potentiel interne de l'électrolyte.

Cette différence de potentiel est appelée potentiel standard de l'électrode (E^0) ou potentiel de Galvani. Des tables donnent les valeurs de cette différence de potentiel mesurée par rapport à une électrode de référence (électrode à hydrogène H_3O^+/H_2 dont le potentiel est arbitrairement fixé à zéro. Si l'on a un système où les deux électrodes sont en contact avec le même électrolyte, la tension aux bornes de ces électrodes, égale à la différence entre les potentiels de deux électrodes, elle est désignée (ΔE^0), dans les conditions normales de température et de pression ($0^\circ C$ et 1 atm ou 273,15 K et 101 325 Pa). Cette tension correspond à un circuit ouvert donc à un système à l'équilibre. Dès que les électrons circulent, le système est hors équilibre et la tension mesurée (E) est différente de la tension (E^0). Cette différence est appelée (surtension) et est désignée par le symbole (η), [15-18].

1.3.2. Energie d'activation

La surface des électrodes est donc le siège de réactions électrochimique. Ces réactions résultent de la collision des différentes molécules présentes. L'énergie cinétique de chaque molécule est la principale source d'énergie pour le démarrage d'une réaction. Mais il existe une énergie minimale à atteindre pour que deux molécules réagissent : l'énergie d'activation (barrière énergétique à franchir). Une partie de l'énergie est perdue car utilisée pour franchir la barrière d'activation. La perte de tension correspondante est la surtension d'activation mentionnée (η_{act}). Après collision, il y a formation d'un corps intermédiaire (complexe activé) qui à son tour se décompose pour former le ou les produits de réactions.



AB^* = le complexe activé.

Cette énergie d'activation se calcule à partir des enthalpies de liaison. Pour la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène, par exemple, les énergies nécessaires sont celles de dissociation d'une molécule d'hydrogène et d'une demi-molécule d'oxygène. A partir des tables des valeurs d'enthalpie de liaison, on obtient :



Et



Soit une énergie d'activation de $436 + 219 = 685 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1.3.3. Vitesse de réaction

L'utilisation d'un catalyseur diminue l'énergie d'activation nécessaire pour qu'une réaction ait lieu en mettant en jeu des réactions intermédiaires se produisant à la surface du catalyseur.

A partir de la loi d'Arrhenius qui donne la relation entre vitesse de réaction et température, il est possible de déterminer l'effet d'une variation de l'énergie d'activation (E_a), [15], [18].

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{II-63})$$

Avec (k) constante de vitesse, fonction de la température, et (A) constante, fonction de la réaction. Une faible diminution de l'énergie d'activation entraîne une forte augmentation de la vitesse de réaction : le passage d'une énergie d'activation de 100 à 90 kJ.mol⁻¹ multiplie la vitesse de réaction par environ 60.

1.3.4. Courant d'échange

En circuit ouvert, donc même en l'absence de circulation de courant dans la pile à combustible, à chaque interface électrode/électrolyte règne un équilibre dynamique et les charges (électrons) traversent cette interface dans les deux sens. La densité de courant résultante créée par le passage des électrons est appelée densité de courant d'échange notée (j_0), et est exprimée en Ampères par centimètre carré (A.cm⁻²). C'est la mesure du taux de transfert de charges à l'équilibre. Plus elle est élevée et plus la réaction est facile à initier.

Pour les systèmes électrochimiques, (j_0) varie entre quelques nano ampères par centimètre carré et quelques ampères par centimètre carré, [18]. Les valeurs de la densité de courant d'échange (j_0) pour le système H₂/O₂ sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau II. 4: Les valeurs des densités de courant

	Catalyseur	Milieu	j_0 (A/cm ²)
Hydrogène	Platine	Acide	10 ⁻³
		Basique	10 ⁻⁴
Oxygène	Platine	Acide	10 ⁻⁹

Le courant d'échange dépend de la concentration, il est aussi fonction de la température, la densité de courant d'échange effective (par unité de la surface géométrique de l'électrode), elle est aussi fonction de la charge (concentration) du catalyseur et de la surface de l'électrode, [36], l'équation suivante illustre une expression de la densité de courant d'échange en fonction de celle de référence :

$$j = j_0^{\text{ref}} a_c L_c \left(\frac{P_r}{P_r^{\text{ref}}}\right)^\gamma \exp\left[-\frac{E_c}{RT}\left(1 - \frac{T}{T_{\text{ref}}}\right)\right] \quad (\text{II-64})$$

Avec :

j_0^{ref} = Densité de courant d'échange de référence (à la température et à la pression de référence, typiquement 25°C et 101,25 kPa) par unité de surface du catalyseur (du platine « Pt » exprimée en A.cm⁻² de Pt)

a_c = Surface spécifique du catalyseur (la limite théorique du platine catalyseur est de 2400 cm².mg⁻¹, on peut trouver des valeurs entre 600 et 1000 cm².mg⁻¹, on peut incorporer jusqu'à 30% du platine dans l'électrode.

L_c = Charge du catalyseur (entre 0,3 et 0,5 mg de Pt.cm⁻², des valeurs inférieures sont possible mais donnent lieu à de petites valeurs de la tension de la pile.

P_r = Pression partiel du réactif (kPa).

P_r^{ref} = Pression de référence (kPa)

γ = Coefficient de pression (entre 0,5 et 1,0)

E_c = Energie d'activation, environ 66 kJ.mol⁻¹ (pour la réduction de l'oxygène).

- R = La constante des gaz parfait (8,314 j. mol⁻¹ K⁻¹)
 T = Température (K)
 T_{ref} = Température de référence (298,15 K)

1.3.5. Densité de courant

La réaction électrochimique qui a lieu dans la pile étant une réaction de surface, la densité de courant est donc une grandeur caractéristique d'une pile à combustible. Elle est exprimée aussi en Ampères par centimètre carré. Ramenée à la surface physique de l'électrode, elle est cependant fonction de nombreux paramètres (type de pile à combustible, débit de combustible, etc ...) [14]. Hors équilibre, la densité de courant (j) est liée à la surtension d'activation (η_{act}) par la relation de Butler – Volmer :

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_{act}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta_{act}\right) \right] \quad (\text{II-65})$$

Avec (α), le coefficient de transfert de charge qui indique la répartition de la surtension d'activation entre l'anode et la cathode. Il donne la proportion de la tension d'activation (η_{act}) nécessaire pour l'énergie d'activation de l'oxydation anodique. La part de l'énergie d'activation nécessaire à la réduction à la cathode est donc (1- α). Sa valeur est toujours comprise entre 0 et 1. Pour une réaction symétrique, $\alpha = 0,5$. Pour des réactions électrochimiques, la valeur de (α) est généralement comprise entre 0,2 et 0,5, [18].

Cette équation, établie par Butler et Volmer, décrit au niveau macroscopique la cinétique de transfert des électrons en milieu hétérogène. C'est un modèle simplifié des phénomènes d'activation (hypothèse de la concentration en charges à la surface de l'électrode est égale à celle dans l'électrolyte, par exemple). Elle montre que la densité de courant d'une pile à combustible augmente exponentiellement avec la surtension d'activation (η_{act}) et qu'il est important d'avoir une valeur élevée pour la densité de courant d'échange (j_0), en diminuant la barrière d'activation par l'utilisation d'un catalyseur, en augmentant la température ou la concentration en réactifs.

Pour des valeurs de surtensions importantes, $|\eta_{act}| \gg (RT/F)$, en général supérieures à 50 ou 100 mV, le terme correspondant à la réaction inverse est négligeable (réaction irréversible) et l'on utilise l'équation simplifiée, établie empiriquement, dite de Tafel qui est une bonne approximation de celle de Butler – Volmer, [18] et [26]. Elle permet de déterminer expérimentalement les valeurs de (j_0) et de (α), l'équation de Tafel demeure ainsi :

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_{act}\right) \right] \quad (\text{II-66})$$

Pour des valeurs de surtension inférieures à 10 mV environ, l'équation de Butler – Volmer peut se simplifier en une équation linéaire :

$$j \cong j_0 \left(\frac{n F}{RT} \eta_{act} \right) \quad (\text{II-67})$$

1.4. Phénomènes de polarisation

Lorsque l'on relie les bornes de la pile à combustible à la charge, traversée par un courant d'intensité (j), la tension aux bornes de la pile diminue par rapport à la tension théorique suite aux phénomènes de polarisation dont on distingue trois formes : d'activation, ohmique et de concentration.

1.4.1. Polarisation d'activation

La polarisation d'activation est plus importante à la cathode, par suite de la cinétique de la réduction de l'oxygène, plus lente que la réduction de l'hydrogène à l'anode.

Cette polarisation est due à l'énergie d'activation des réactions aux électrodes. La cinétique chimique aux électrodes est le résultat d'étapes réactionnelles complexes avec chacune sa propre cinétique. Cette polarisation d'activation peut être estimée en utilisant l'équation empirique de Tafel sous sa forme détaillée comme suit, [14], [18], [26] et [33] :

$$\eta_{\text{act}} = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln j_0 + \frac{RT}{\alpha nF} \ln j \quad (\text{II-68})$$

Cette équation donne la chute de tension sur une électrode. Afin de connaître la chute de tension sur une cellule de pile à combustible, il est nécessaire de connaître les chutes de tension à la cathode et à l'anode. En notant, respectivement, (j_{0_a}) et (j_{0_c}) les courants d'échanges à l'anode et à la cathode, et (A_a) et (A_c) les coefficients de l'équation de Tafel à l'anode et à la cathode, l'expression de la chute de tension sur la cellule est :

$$\eta_{\text{act}} = A_a \ln\left(\frac{j}{j_{0_a}}\right) + A_c \ln\left(\frac{j}{j_{0_c}}\right) \quad (\text{II-69})$$

La valeur de (j_{0_c}) est beaucoup plus petite, d'un facteur 10^5 , que la valeur de (j_{0_a}), il est donc admis que la surtension au niveau de l'anode est négligeable, d'où l'équation (II-69) peut se mettre sous la forme :

$$\eta_{\text{act}} = A_{\text{ac}} \ln\left(\frac{j}{b}\right) \quad (\text{II-70})$$

Avec (A_{ac}), exprimé en (V) et caractérisée par la relation suivante :

$$A_{\text{ac}} = A_a + A_c \quad (\text{II-71})$$

Et (b) exprimée en (mA/cm²) et caractérisée par la relation suivante :

$$b = j_{0_a}^{\left(\frac{A_a}{A}\right)} + j_{0_c}^{\left(\frac{A_c}{A}\right)} \quad (\text{II-72})$$

A étant la pente de la droite de Tafel

$$A = \frac{RT}{\alpha nF} \quad (\text{II-73})$$

La courbe de la figure II.4 donne un exemple sur l'évolution de la perte de tension par activation qu'une cellule de la pile peut prendre.

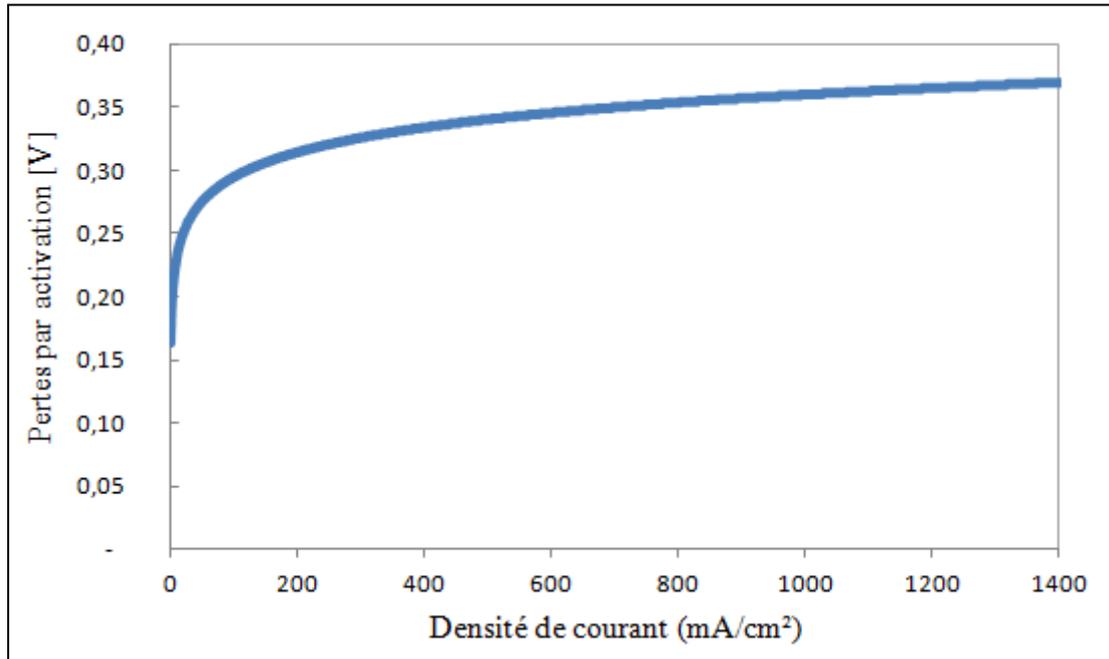


Figure II.4 : Evolution des pertes par activation

1.4.2. Polarisation ohmique

Avec l'augmentation du débit de combustible, la densité de courant augmente mais la résistance interne de l'électrolyte entraîne une diminution de la tension aux bornes des électrodes. On observe une chute de tension (η_{ohm}), aussi appelé pertes ohmique, et qui sont principalement fonction de la résistance électrique de la membrane. Ces pertes sont dues à des phénomènes conjugués qui sont la résistance électrique de l'électrode, les résistances de contact et la résistance de l'électrolyte au passage des ions. Cette dernière est caractérisée par la conductivité ionique (σ_{H^+}) exprimé par l'équation (III-84) du chapitre III.

Cette résistance est en fait dominante par rapport à la résistance électrique des électrodes, elle dépend principalement de la température. La chute de tension, provoquée par les pertes ohmiques, est exprimée tout simplement par la loi d'Ohm, [16] :

$$\eta_{ohm} = R_m \cdot j \quad (II-74)$$

Où (R_m) est la résistance surfacique spécifique de la membrane, elle est aussi notée (ASR : Area Specific Resistance) et est exprimé en ($\Omega.cm^2$). Elle dépend de la conductivité ionique (protonique) de la membrane (σ_{H^+}) et de son épaisseur (e_m) exprimé en (cm).

$$R_m = \frac{e_m}{\sigma_{H^+}} \quad (II-75)$$

La ligne droite de la figure II.5 donne l'évolution de la perte de tension ohmique qu'une cellule de la pile peut prendre.

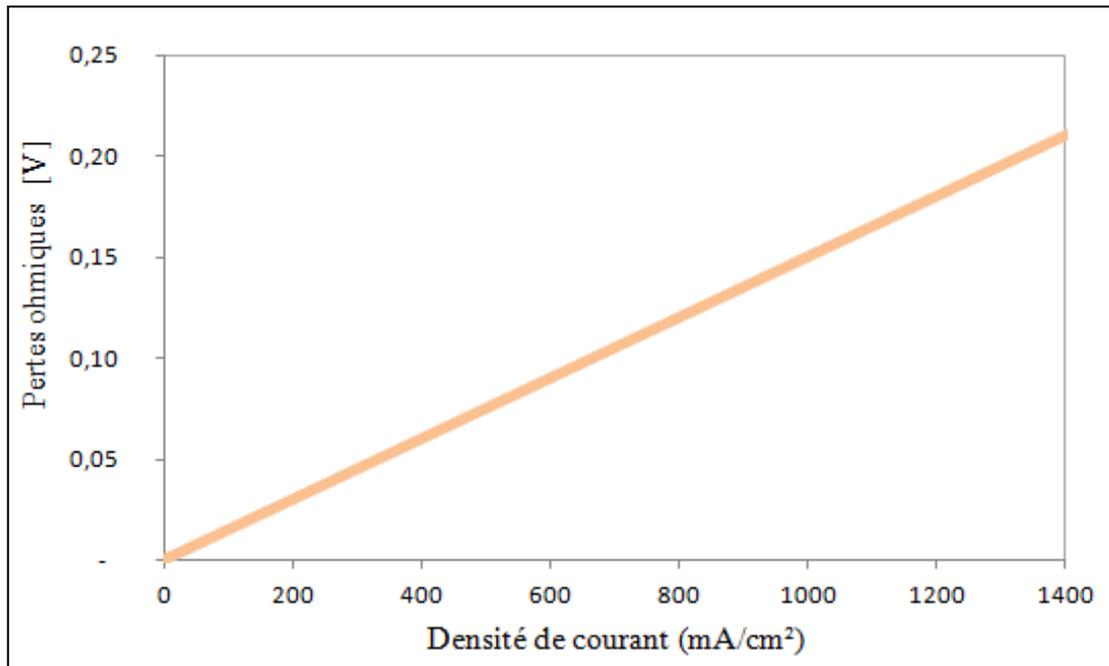


Figure II.5 : Evolution des pertes ohmiques

Les pertes dues à cette polarisation ohmique (aussi appelées de résistance) peuvent être minimisées en réduisant la résistance de l'électrolyte, (réduction de la section par diminution de l'épaisseur, par exemple), ou bien en augmentant la conductivité ionique de l'électrolyte, (nature du matériau, augmentation de température, etc.).

1.4.3. Polarisation de concentration

Les pertes par concentration ont pour origine la baisse de concentration des réactifs sur la surface des électrodes. Elles apparaissent pour des courants élevés où la concentration des réactifs diminue très fortement en surface des électrodes. Dans le cas de l'air (qui contient normalement 0,21% d'oxygène), la fraction d'oxygène à la surface des électrodes va diminuer, plus ou moins fortement suivant l'intensité du courant, provoquant une chute de la pression partielle d'oxygène (l'arrivée d'oxygène est, par ailleurs, bloquée par l'azote) et par conséquent de la tension. En d'autres termes, c'est la vitesse de réaction qui diminue. Il se passe le même phénomène pour l'anode qui est alimentée en hydrogène. L'équation de Nernst permet de calculer la perte de tension si l'on passe d'une concentration initiale (à l'arrivée du réactif) à une concentration finale. Le cas extrême étant celui où la concentration finale est égale à zéro ; dans ce cas, on définit une densité de courant limite (j_L), [18] et la surtension de concentration peut se mettre sous la forme :

$$\eta_{\text{conc}} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{j_L}{j_L - j}\right) \quad (\text{II-76})$$

La densité de courant limite (j_L) est une mesure du débit maximal des gaz, la densité de courant (j) ne peut être supérieure à (j_L). A cette densité de courant limite, la concentration des gaz au niveau des électrodes devient quasi nulle et la tension chute très fortement.

L'utilisation de l'équation de Butler – Volmer (cinétique de réaction) conduit à un résultat similaire avec une équation générale de la forme :

$$\eta_{\text{conc}} = c \cdot \ln\left(\frac{j_L}{j_L - j}\right) \quad (\text{II-77})$$

Où (c) est une constante obtenue empiriquement. On trouve dans la littérature [37], une autre formule, totalement empirique mais donnant de meilleurs résultats, exprimant les pertes par concentration, elle est présentée dans l'équation suivante :

$$\eta_{\text{conc}} = m \cdot \exp^{(n \cdot j)} \quad (\text{II-78})$$

Où (m) exprimé en (V) et (n) exprimé en (cm²/mA) sont des coefficients empiriques. Une autre équation empirique suggérée par Kim et al [38].

$$\eta_{\text{conc}} = c \cdot \exp\left(\frac{j}{d}\right) \quad (\text{II-79})$$

Avec (c) et (d) étant des coefficients empiriques, des valeurs de $c= 3 \cdot 10^5$ V et $d=0, 125$ A.cm² ont été suggérées, [26].

La courbe de la figure II.6 donne l'évolution de la perte de tension par concentration qu'une cellule de la pile peut prendre. Le regroupement des différentes polarisations est présenté dans la figure II.7.

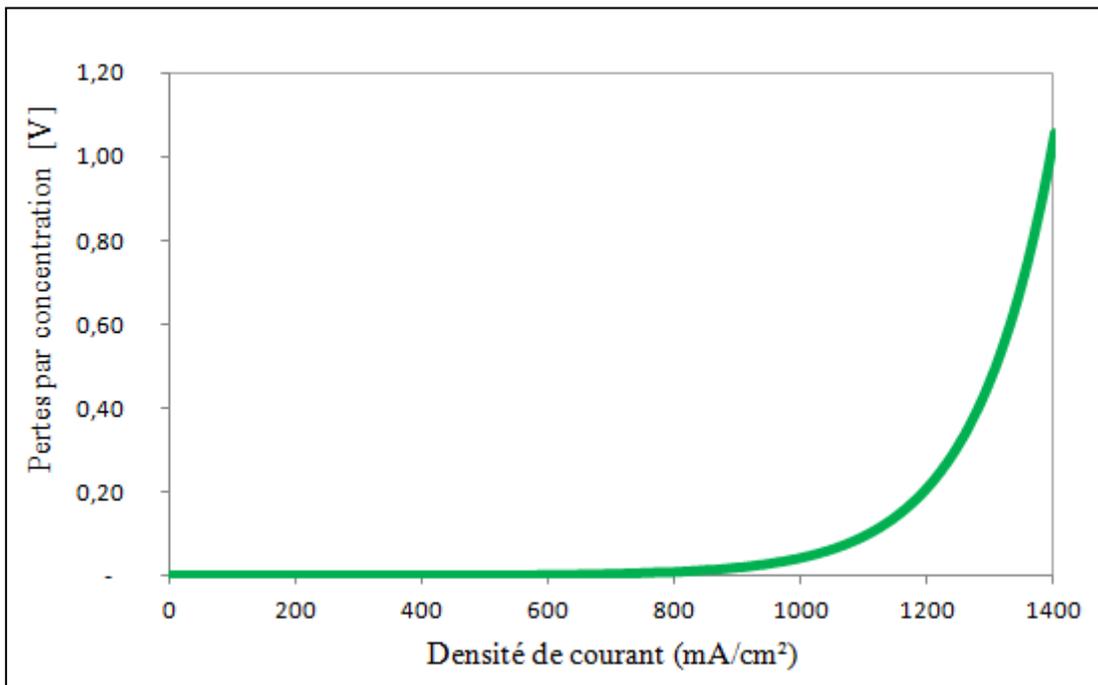


Figure II.6 : Evolution des pertes par concentration

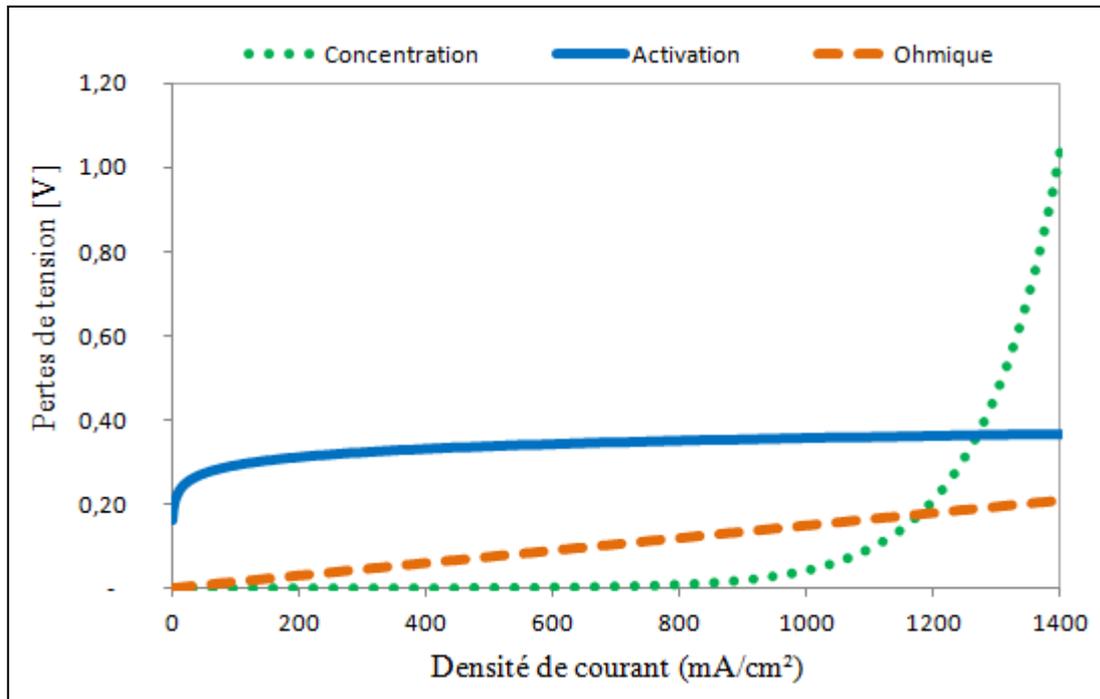


Figure II.7 : Les différentes pertes de tension dans une pile PEM

1.4.4. Tension réelle

Les effets combinés de toutes les polarisations, nommée aussi irréversibilités ou même dissipations, peuvent être synthétisés en une seule équation donnant la tension réelle de la pile à combustible en fonction de la densité de courant (j), [18].

$$V(j) = E_{\text{théo}} - \eta_{\text{act}} - \eta_{\text{ohm}} - \eta_{\text{conc}} \quad (\text{II-80})$$

1.4.5. Courbe de polarisation

La caractéristique principale d'une pile à combustible peut se résumer dans la courbe de polarisation. Cette courbe est un graphique représentant la tension aux bornes de la pile en fonction de l'intensité du courant. Une courbe ($I - V$) est la méthode la plus courante de caractériser ou de comparer une pile à combustible à une autre. La courbe de polarisation montre la relation tension – courant en fonction des conditions d'utilisation, telles que l'humidité, la température, la charge électrique, la densité de flux du combustible et de l'oxydant. La figure II.8 montre une courbe de polarisation typique d'une pile à combustible PEM, ainsi que tous les points caractéristiques.

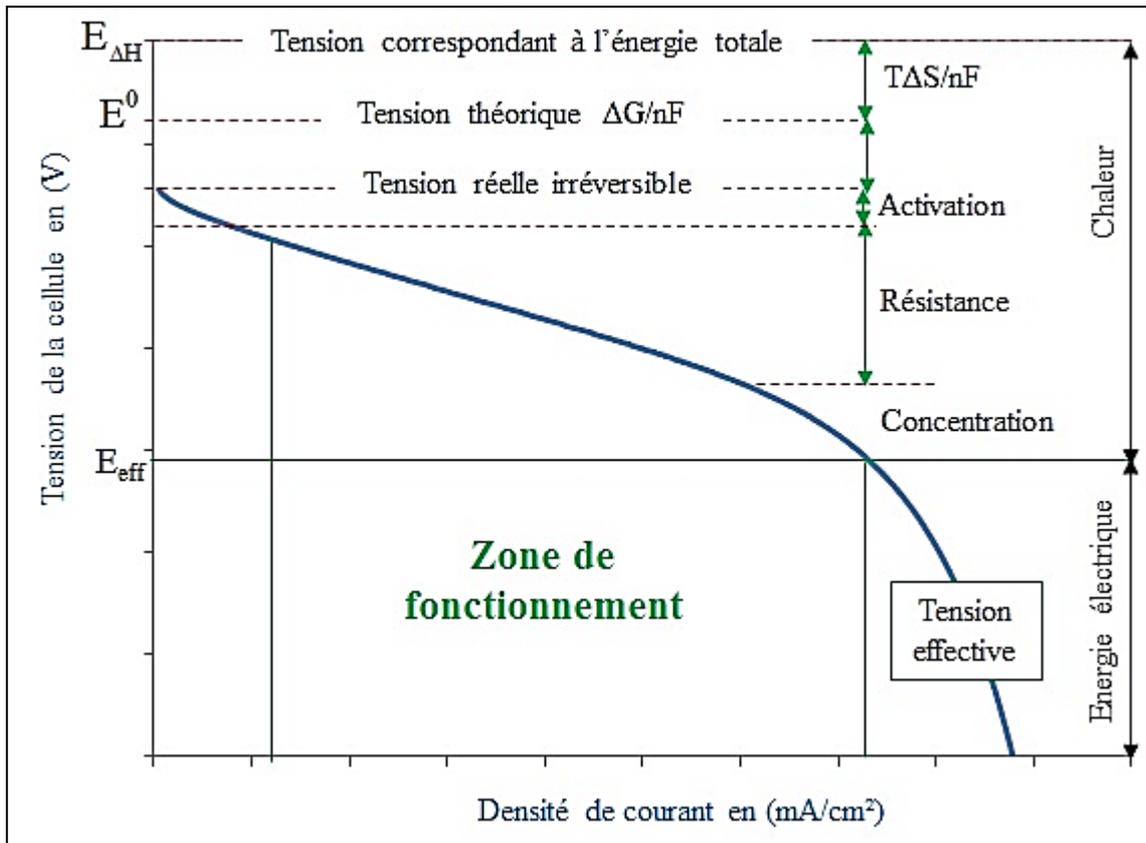


Figure II.8 : Courbe de polarisation typique d'une PEMFC

Comme le montre la figure II.8, le graphique de polarisation peut être divisé en 3 Régions ; d'activation, ohmique, et de concentration.

Le domaine de fonctionnement d'une pile à combustible est aussi caractérisée par trois grandeurs ; la tension, le rendement et la puissance, [18].

A la stœchiométrie, 1 mole d'hydrogène (soit 2g) réagit avec une demi-mole d'oxygène (16 g). L'énergie électrique théorique produite (ΔG^0) est de 237,34 kJ.mol⁻¹ soit 66kWh pour une consommation de 2g d'hydrogène. Nous donnons ci-dessous quelques ordres de grandeurs :

- Pour un véhicule léger nécessitant une puissance de 66 kW en continu (environ 90 ch), un fonctionnement à pleine puissance consommerait environ 2000 g d'hydrogène par heure (distance parcourue de 120 km environ), soit un réservoir d'un volume d'environ 60 L si l'hydrogène est comprimé sous 350 bar.
- Pour une application résidentielle (besoins de 6,6 kWh électriques), la consommation sera d'environ 200g d'hydrogène par heure.
- Une centrale électrique d'environ 200 kWh électriques consommerait environ 6 kg d'hydrogène par heure.
- Si les masses d'hydrogène semblent faibles, le volume occupé pour une durée de fonctionnement optimale est important, même si l'on comprime fortement cet hydrogène, sachant que dans les conditions normales de température et de pression, 2 g d'hydrogène occupent un volume de 22,414 L.

1.4.6. Plage optimale de fonctionnement

Les phénomènes de polarisation qui font baisser la tension lorsque la densité de courant augmente obligent à une utilisation de la pile à combustible hors des zones limites (très faibles ou très fortes densités de courant). En général, le point optimal est choisi dans la zone linéaire. Compte tenu de ces phénomènes et de la charge externe (moteur, etc.), la tension réelle varie en fonction de l'intensité requise, du type de pile à combustible et des conditions opératoires (températures, pression, etc.). Elle est de l'ordre de 0,5 à 1,0 V. La pile à combustible fournit une tension variable en fonction de l'intensité, [18].

2. Modélisation du transfert de charge

Les performances d'une PEMFC en régime permanent sont généralement exprimées par la courbe de polarisation. Un modèle en régime permanent peut être utilisé pour prédire la courbe de polarisation, et donc le rendement de la pile à combustible. Les performances dynamiques de la pile à combustible peuvent être modélisées par un circuit équivalent qui intègre une solution générale du modèle en régime permanent. Les modèles de transfert de charge pour les PEMFC peuvent être divisés en deux grandes catégories, analytiques et empiriques. Les modèles analytiques sont basés sur la théorie tandis que les modèles empiriques sont basés sur l'expérimentation. Malheureusement, les piles PEMFC sont des systèmes complexes et sont difficiles à être modéliser complètement d'une manière analytique. Pour cette raison, les modèles analytiques de piles à combustible ont une base théorique tout en tenant toujours certaines caractéristiques empiriques. Thirumalai et White [39], ont complétés par une bonne analyse de sensibilité un ancien modèle de Nguyen et White [40], et qui avait pour objet de trouver les conditions opératoires les plus importantes pour un bon fonctionnement d'une PEMFC, ils ont trouvés que les facteurs suivant sont d'une importance particulière : débit massique des gaz, la température de fonctionnement de la PEMFC et l'humidité relative des gaz réactifs et plus spécialement celle de l'hydrogène.

2.1. Aperçu sur les modèles analytiques

Les modèles analytiques peuvent être classifiés en deux catégories, simple et complexe. Les modèles simples caractérisent la tension de fonctionnement de l'empilement de la PEMFC tout en tenant compte de la tension maximale théorique ainsi que les pertes majeures de tension.

Les modèles complexes emploient d'avantages de détails techniques et donc exigent plus d'informations sur les matériaux et constituants de l'ensemble de la PEMFC.

2.1.1. Les modèles analytiques simples

Ces modèles tentent de représenter les phénomènes mis en jeu dans une cellule par des équations simples et courtes décrivant la tension réversible et les pertes de tension qui peuvent exister. Quelques premiers travaux, par exemple celui établi par Berger, [41], donne un aperçu théorique sur la méthodologie de calcul des différentes pertes de tension. D'autres groupes de chercheurs ayant pour objectif de décrire les pertes de tension tout en développant des modèles simples et précis. Le plus complet de ces modèles, basée sur l'étude d'une pile à combustible Ballard IV, était développé par Amphlett et al. [42, 43], et qui ont voulu généraliser les résultats de leurs travaux par une troisième approche dans [44].

D'autres modèles incluant celui de Larminie et Dicks [26] décrivant la notion du courant interne et incluant un modèle de performance dynamique simplifié de la pile.

2.1.2. Les modèles analytiques complexes

Les modèles analytiques complexes doivent tenir compte d'une grande partie des phénomènes occurrence dans la pile à combustible. De plus, la génération de ces modèles nécessite une longue durée d'expertise et d'observation du comportement des piles sous différentes conditions. Les travaux de Murgia et al. [45], de Bernardi et Verbrugge [46], Nguyen et White [40] et d'Eikerling et al. [47], ont fait l'objet d'une telle catégorie de modélisation.

2.2. Les modèles empiriques

Du fait de la complexité et de l'interdépendance des variables influant sur les performances de la pile PEMFC, des équations empiriques pourraient être utilisés pour prédire la courbe de polarisation. L'avantage de cette approche est qu'il est relativement simple de prévoir avec précision la courbe de polarisation particulière. L'inconvénient de cette approche est que la courbe de polarisation doit être recalculé pour toute modification des conditions d'exploitation (opérateurs), tels que l'humidité ou la température. Une équation empirique (devenu une référence) a été présenté en 1995 par Kim et al. [38] qui donne une prédiction plus précise de la courbe de polarisation mais en négligent quelques aspects électrochimiques, elle est cependant utilisée dans la modélisation de la courbe de polarisation pour plusieurs types de piles PEMFC, [48, 49]. D'autres modèles empiriques ont été utilisés comme celui d'Amphlett et al. [43], lorsque les constantes analytiques ne sont pas connues, on fera appel aux équations empiriques pour chaque paramètre et pour la totalité de la perte ohmique. Les techniques de modélisation empiriques sont aussi utilisées pour développer un circuit équivalent pour modéliser les performances dynamiques de la pile PEMFC. Cette technique fait appel aux procédures expérimentales (Current interruption et Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)).

2.3. Transport de courant et conservation de charge

De manière générale, le transport de courant est décrit par les équations de conservation de charge, [15,50] ; pour le courant électrique :

$$\nabla \cdot (\sigma_s^{\text{eff}} \cdot \nabla \phi_s) = S_{\phi_s} \quad (\text{II-81})$$

Pour le courant ionique :

$$\nabla \cdot (\sigma_m^{\text{eff}} \cdot \nabla \phi_m) = S_{\phi_s} \quad (\text{II-82})$$

Avec :

σ_s^{eff} = la conductivité électrique dans la phase solide, en [S.cm⁻¹],

σ_m^{eff} = la conductivité électrique dans l'électrolyte (membrane), en [S.cm⁻¹],

ϕ_s = le potentiel de la phase solide, en [V],

ϕ_m = le potentiel de la membrane, en [V].

S_{ϕ} = le terme source représentant le courant de transfert volumétrique.

A l'anode :

$$\begin{cases} S_{\phi_s} = -j_a \\ S_{\phi_m} = j_a \end{cases} \quad (\text{II-83})$$

A la cathode :

$$\begin{cases} S_{\phi_s} = j_c \\ S_{\phi_m} = -j_c \end{cases} \quad (\text{II-84})$$

Pour le reste des zones de la pile

$$S_{\phi} = 0 \quad (\text{II-85})$$

Pour le transport de charge dans les couches de diffusion, il est régi par la loi d'Ohm :

$$\vec{j} = -\sigma_s^{\text{eff}} \cdot \vec{\nabla} \varphi_s \quad (\text{II-86})$$

La conservation de charge est décrite dans les électrodes par la relation de continuité suivante :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0 \quad (\text{II-87})$$

Pour le transport de charge dans la membrane, le bilan de charges dans la membrane s'écrit de la manière suivante :

$$\vec{\nabla} \cdot \left(-\sigma_m \cdot \vec{\nabla} \varphi_m \right) = 0 \quad (\text{II-88})$$

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons pu mettre en évidence les différentes valeurs théoriques de la tension réversible et des chutes de tension. Les surtensions aux électrodes ont été également définies, estimées puis calculées à partir de considérations thermodynamiques. Quant à la tension réelle, elle varie en fonction de l'intensité requise, du type de pile à combustible et des conditions opératoires (températures, pression, etc.), elle est de l'ordre de 0,5 à 1,0 V.

La caractéristique principale d'une pile à combustible peut se résumer dans la courbe de polarisation. Cette courbe est un graphique représentant la tension aux bornes de la pile en fonction de l'intensité du courant. Une courbe (I –V) est la méthode la plus courante de caractériser ou de comparer une pile à combustible à une autre. La courbe de polarisation montre la relation tension – courant en fonction des conditions d'utilisation, telles que l'humidité, la température, la charge électrique, la densité de flux du combustible et de l'oxydant. Les phénomènes de polarisation qui font baisser la tension lorsque la densité de courant augmente obligent à une utilisation de la pile à combustible hors des zones limites (très faibles ou très fortes densités de courant).

Enfin, dans ce chapitre, plusieurs modèles analytiques, empiriques ou semi empiriques sont présentés puis comparés afin de donner un aperçu sur les travaux déjà réalisés sur les modèles mathématiques visant l'étude des performances (statiques ou dynamiques) de la pile PEM.

Chapitre III

Les phénomènes de transfert de masse

Chapitre III

Les phénomènes de transfert de masse

Introduction

1 - Détermination des flux de matière

2 - Le transport de masse par convection

3 - Le transport de masse dans les diffuseurs poreux

La conservation de la masse

La conservation des espèces

Lois paramétriques

Pression de saturation

Coefficient de diffusion binaire du mélange gazeux

Isotherme de sorption

4 - Transport de masse dans les couches de réaction (électrodes)

Modèle à faible courant (Butler – Volmer)

Modèle d'agglomérat à fort courant

5 - Transport de masse dans la membrane

Paradoxe de Schröder

Modèles de transport de masse dans la membrane

Echelle microscopique

Mécanique statistique

Dynamique moléculaire

Echelle mésoscopique

Echelle Macroscopique

Modèle de transport de type milieu poreux

Transport de l'eau

Transport des ions

Relation de réciprocité d'Onsager

Modèle phénoménologique

Les lois paramétriques

La teneur en eau

La conductivité ionique de la membrane

Le coefficient de diffusion d'eau dans la membrane

Le coefficient électro – osmotique

Conclusion

Introduction

Une pile à combustible devrait être d'une part alimenté continuellement en carburant (hydrogène) et en oxydant (oxygène) pour assurer la production de l'électricité.

D'autre part, les produits de la réaction au cœur de la pile, devraient aussi être continuellement dégagés pour une efficacité maximale de la pile, ainsi que pour contribuer à l'amélioration de sa durée de vie. L'étude du transfert de masse des différentes espèces intervenant dans la pile est essentielle. En effet, la mauvaise gestion des flux massiques peut engendrer des défaillances significatives dans les performances de la pile. La description des phénomènes de transfert de masse au cœur d'une cellule de la PEMFC fera l'objet du troisième chapitre

1. Détermination des flux de matière

Les concentrations des réactifs et produits adjacentes aux couches catalytiques ont une forte influence pour la détermination des performances de la pile. Les pertes en concentration peuvent être minimisées en optimisant le transport de ces espèces sur le long du parcours amont, allant des canaux de flux jusqu'aux électrodes en passant par les couches de diffusion (GDL). Le tableau suivant résume le rôle du transfert de masse dans chaque composant de la cellule d'une PEMFC, [16].

Tableau III. 5 : Le rôle du transfert de masse dans une cellule de pile PEM

Composants	Implication du transfert de masse	Limitation existante (si non)
Les canaux de flux (H ₂ /O ₂)	Assurer une distribution homogène des réactifs à travers la surface d'électrode, tout en minimisant la perte de charge et en maximisant la capacité d'évacuer l'eau.	-Epuisement des réactifs, -Contamination des sites des catalyseurs par les impuretés (N ₂ par exemple).
Les GDL	Permet l'accès facile des gaz vers les couches catalytiques (électrodes) et améliore la conductivité thermique.	L'eau liquide (non évacuée) bloque les pores du catalyseur (l'électrode)
Les électrodes	La réaction électrochimique prend place dans l'interface du catalyseur, elle consomme les réactifs (H ₂ /O ₂) et produit de l'eau.	Réaction lente si la charge du catalyseur est faible dans les électrodes.
La membrane	La bonne gestion de l'eau pour un bon transport des ions (protons H ⁺).	Assèchement de la membrane (à température élevée), ce qui en résulte la perte de sa capacité conductrice de protons.

Deux principaux phénomènes de transport de masse sont rencontrés dans la pile à combustible PEMFC ; la diffusion dans les couches de diffusion (GDL) et les électrodes, et la convection dans les structures d'écoulements des flux (canaux de flux), ceci peut être rapporté à la différence dans les dimensions. En effet, l'échelle de longueur dans les structures d'écoulement est de l'ordre des millimètres voir même des centimètres et la structure étant un ensemble de canaux bien défini. Pour les couches de diffusion et électrodes, les structures poreuses sont de l'ordre des micromètres ou même des nanomètres, et les structures

tortueuses emprisonnent les molécules des gaz réactifs et donc la force convective en provenance des structures d'écoulement demeure freinée favorisant un mode de transfert par diffusion à partir des GDL. La figure III.1 représente un schéma récapitulatif des différents phénomènes de transport de masse opérant au cœur de la cellule d'une PEMFC.

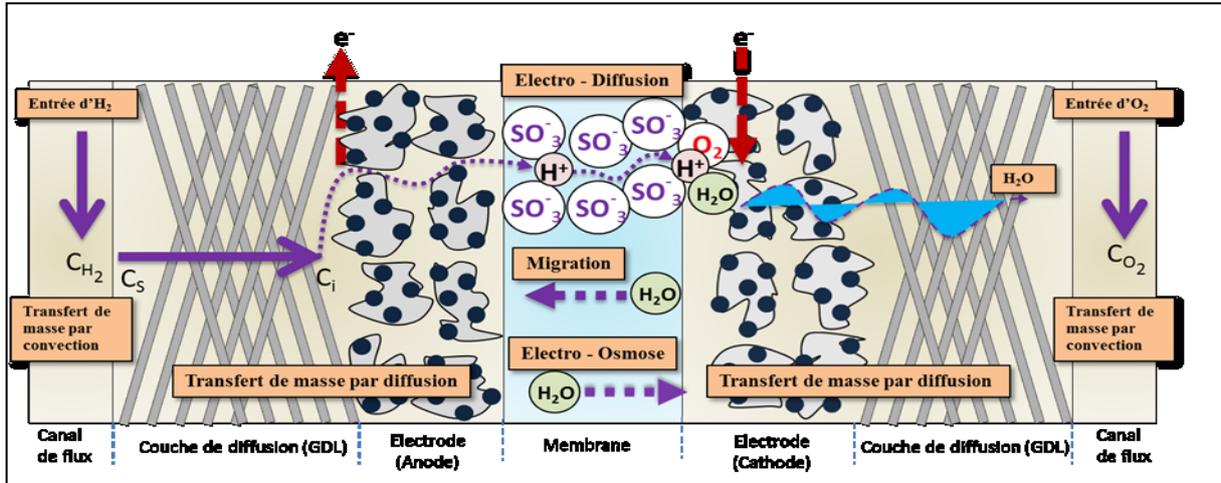


Figure III.1 : Schéma descriptif du phénomène de transfert de masse

Les forces convectives qui dominent le transfert de masse dans les canaux de flux sont principalement imposées par le flux du carburant (hydrogène), tandis que les conditions opératoires du flux de l'oxydant peuvent être contrôlée par l'utilisateur. Des vitesses de flux élevées des réactifs peuvent assurer une bonne distribution sur les sites catalytiques des électrodes, mais ceci peut aussi engendrer des problèmes dans l'ensemble de la pile (le Stack) et peut même endommagé la membrane polymère. Les forces diffusives intervenant sur la surface des électrodes sont soutenues par les forces convectives en amont (en provenance des canaux de flux). En effet, la vitesse des réactifs décroît le long de son chemin vers les couches de diffusion là où le mode de transfert par diffusion commence. La consommation des réactifs gazeux et la production d'eau à la cathode sont fonction du flux d'électrons traversant le circuit externe, donc de l'intensité, par le biais des réactions électrochimiques. En d'autres termes, les densités de flux de matière sont directement liées à la densité de courant débitée par la pile, [31] ; le schéma de la figure III.2 représente un bilan général des flux de matière. Dans ce qui suit, on va considérer le cas d'un transfert de masse en régime permanent et unidirectionnel en (Ox) pour une cellule d'une pile à combustible PEMFC.

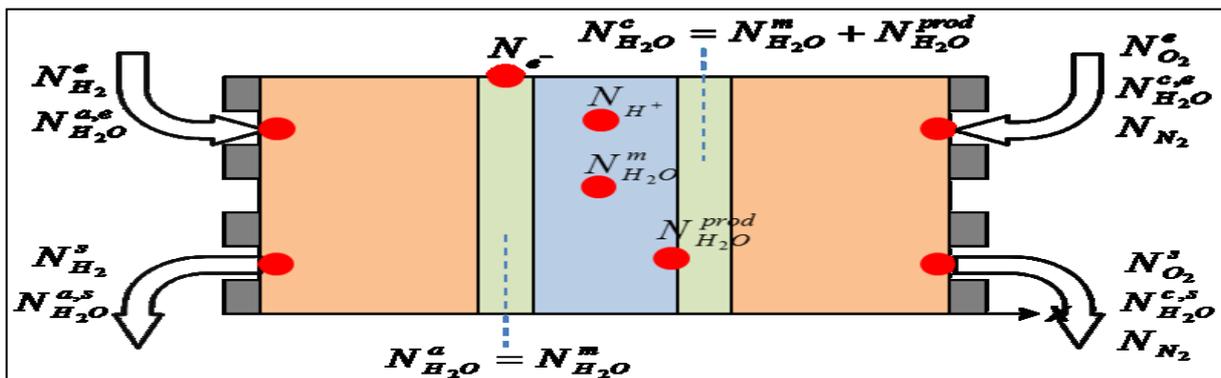
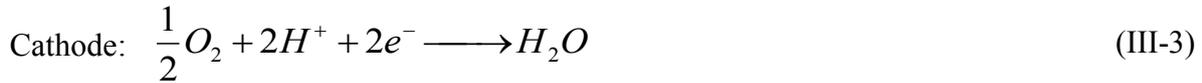


Figure III.2 : les différents flux de matières dans une cellule de pile PEM

La densité de courant (j) exprimée en $[A.cm^{-2}]$ est liée à la densité de flux molaire d'électrons, on écrit alors :

$$N_{e^-} = \frac{j}{F} \quad (III-1)$$

Rappelons les équations de la réaction électrochimique aux électrodes :



En respectant les coefficients stœchiométriques, les quantités de matière produites et consommées aux électrodes par unité de surface et de temps et en fonction de la densité de courant, nous rappelons les équations des densités de flux molaire mais cette fois-ci pour une seule cellule et en fonction de la densité de courant :

Pour les flux consommés :

En $x = L_d$, on écrit :

$$N_{H_2} = \frac{j}{2F} \quad (III-4)$$

En $x = L_d + L_m$, on écrit :

$$N_{O_2} = \frac{j}{4F} \quad (III-5)$$

Pour les flux produits :

En $x = L_d + L_m$, on écrit :

$$N_{H_2}^{Prod} = \frac{j}{2F} \quad (III-6)$$

Où (L_d) et (L_m) correspondent aux épaisseurs respectives des couches de diffusion et de la membrane. En outre, l'hypothèse du régime permanent suppose l'absence d'accumulation d'espèces, elle est donnée par la relation :

$$\forall j, \forall x \quad \frac{dN_j}{dx} = 0 \quad (III-7)$$

Par convention, les flux sont comptés positivement quand ils sont dirigés de l'anode vers la cathode ; la localisation des puits (et sources) de matière impose les densités de flux de matière qui s'écrivent du côté anodique :

$$N_{H_2} = \frac{j}{2F} \quad (III-8)$$

Dans la membrane :

$$N_{H^+} = \frac{j}{F} \quad (III-9)$$

Du côté cathodique :

$$N_{O_2} = -\frac{j}{4F} \quad ; \quad N_{N_2} = 0 \quad (III-10)$$

Il est à noter que le flux de d'azote est considéré nulle parce qu'il n'intervient pas dans les réactions et que l'on suppose aussi que la membrane est imperméable à ce gaz.

De plus, la continuité du flux d'eau aux interfaces (membrane/couches de diffusion) doit être prise en compte, elle s'écrit à l'anode (en $x = L_d$) :

$$N_{H_2O}^m = N_{H_2O}^a \quad (III-11)$$

A la cathode (en $x = L_d + L_m$):

$$N_{H_2O}^c = N_{H_2O}^m + N_{H_2O}^{Prod} \quad (III-12)$$

La densité de flux d'eau ($N_{H_2O}^m$) est principalement imposé par les mécanismes de transfert dans la membrane tandis que les autres densités de flux de matière sont connues en fonction de la densité de courant, [31].

2. Le transport de masse par convection

Les gaz réactifs se trouvant dans les canaux de flux ont une concentration (C_0). Ils seront transportés, par convection, vers les couches de diffusion pour être bien répartis sur la surface des électrodes. La concentration devient alors (C_s). La figure III. 3 montre les phénomènes de transfert de masse tout au long du côté anodique de la pile à combustible, [16].

Le transfert de masse, par convection, pour cet ensemble s'écrit [51] :

$$\dot{m} = A_{elec} h_m (C_0 - C_s) \quad (III-13)$$

Où :

A_{elec} = Surface des électrodes ; h_m = Coefficient de transfert de masse

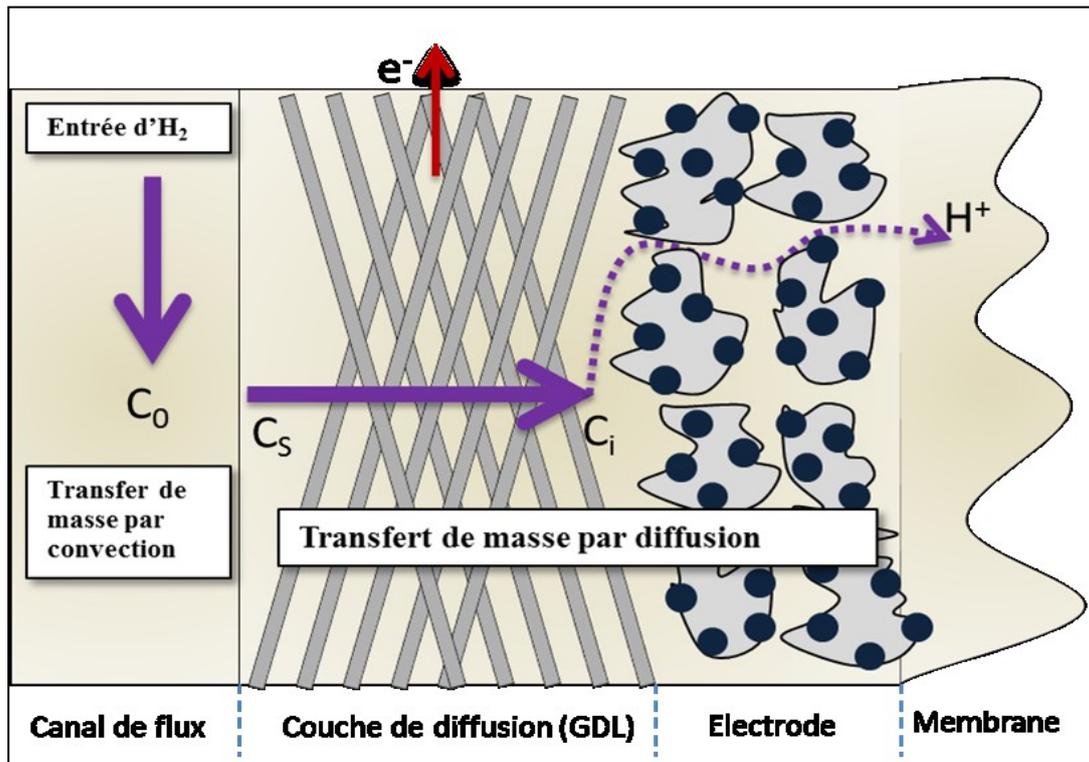


Figure III.3 : Transfert de masse du coté anodique

La valeur de (h_m) dépend de la géométrie des canaux et des propriétés physiques des espèces (i) et (j), il peut être déterminé à partir du nombre de Sherwood, [16] :

$$h_m = Sh \frac{D_{i,j}}{D_h} \quad (\text{III-14})$$

Avec :

D_h = Diamètre hydraulique,

$D_{i,j}$ = Coefficient de diffusion binaire des espèces (i) et (j),

Sh = Nombre de Sherwood.

Ce dernier dépend de la géométrie des canaux, il peut avoir la valeur de ($Sh = 5,39$) pour un flux massique uniforme sur la surface ($\dot{m} = \text{constante}$), et une valeur de ($Sh = 4,86$) pour une concentration uniforme sur la surface des électrodes ($C_s = \text{Constante}$).

La dépendance du coefficient de diffusion binaire ($D_{i,j}$) à la température peut s'exprimer, [15] :

$$D_{i,j}(T) = D_{i,j}(T_{\text{ref}}) \cdot \left(\frac{T}{T_{\text{ref}}} \right)^{3/2} \quad (\text{III-15})$$

Avec :

T_{ref} = Température avec laquelle le coefficient de diffusion binaire est donné

T = Température du carburant utilisé dans la pile à combustible

La production de l'eau à la cathode est représentée sur la figure III. 4, [16]. L'eau produite à la cathode sera évacuée par le biais du flux convectif d'air.

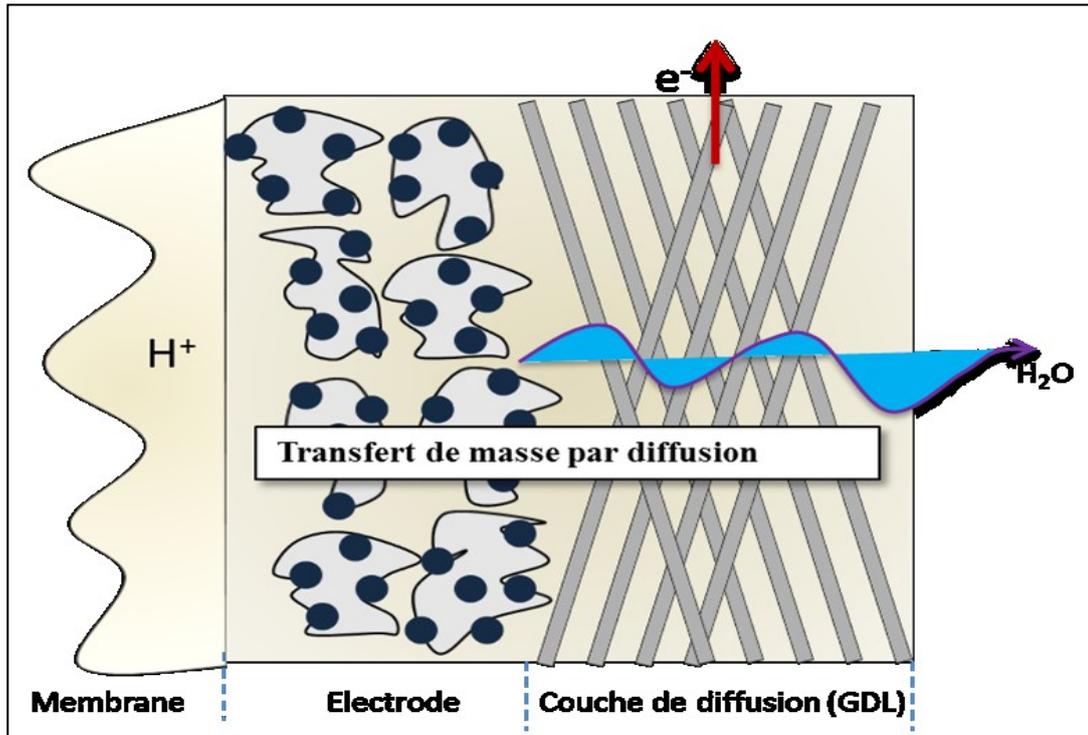


Figure III.4 : Production d'eau à la cathode

3. Le transport de masse dans les diffuseurs poreux

3.1. La conservation de la masse

L'équation généralisée de la conservation de masse, valable pour la description des phénomènes de transfert de masse se trouvant à l'intérieur de la pile à combustible (écoulements, diffusion, changement de phase ainsi que les réactions électrochimiques), [52], l'équation s'écrit en dynamique :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \cdot \varepsilon_s) + \vec{\nabla} \cdot (\rho \cdot \vec{u}) = 0 \quad (\text{III-16})$$

Dans laquelle :

ε_s = Porosité du milieu (rapport entre le volume poreux et le volume total),
 ρ = Masse volumique du mélange de gaz [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$],
 \vec{u} = Vitesse superficielle [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$].

La loi de Darcy qui décrit la convection d'un mélange gazeux dans un milieu poreux (les couches de diffusion) est basée sur l'homogénéisation des milieux poreux et fluides dans un endroit où la description géométrique détaillée de la structure des pores n'est pas nécessaire [53]. Dans ce cas, le volume du milieu est considéré relativement large par rapport à la taille des pores, en conséquence de quoi la vitesse du mélange de gaz est déterminée par le gradient de la pression, la viscosité et la structure du milieu poreux, [13] :

$$\vec{u} = -\frac{k_p}{\mu} \vec{\nabla} p \quad (\text{III-17})$$

Avec :

μ = Viscosité dynamique du gaz [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$],

K_p = Perméabilité [m^2],

P = Pression [Pa].

3.2. La conservation des espèces

L'équation de conservation d'espèce représentant la conservation de la masse pour la phase gazeuse d'une seule espèce s'écrit, [15] :

$$\frac{\partial(\rho \cdot \varepsilon \cdot w_i)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \cdot \varepsilon \cdot w_i \cdot \vec{u}) = \vec{\nabla} \cdot (\rho \cdot D_i^{\text{eff}} \cdot \vec{\nabla} w_i) + S_{s,i} \quad (\text{III-18})$$

Avec :

w_i = Fraction massique de l'espèce (i) dans sa phase gazeuse (H_2 , O_2 , H_2O et N_2),

$S_{s,i}$ = Terme source (ou puits) de l'espèce (i),

D_i^{eff} = Coefficient de diffusion de l'espèce (i) en milieu poreux, en [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$].

$\frac{\partial(\rho \cdot \varepsilon \cdot w_i)}{\partial t}$ = Terme d'accumulation d'espèce,

$\vec{\nabla} \cdot (\rho \cdot \varepsilon \cdot w_i \cdot \vec{u})$ = Terme de l'advection,

$\vec{\nabla} \cdot (\rho \cdot D_i^{\text{eff}} \cdot \vec{\nabla} w_i)$ = Terme de Fick pour la diffusion d'espèces dans un milieu poreux.

Le terme source ($S_{s,i}$) s'annule partout dans les zones de la cellule à l'exception de la couche catalytique où les espèces sont consommées ou générées durant la réaction électrochimique. Dans ce cas, le terme source est donné par les équations suivantes, [15] :

Pour H_2 :

$$S_{s,\text{H}_2} = -i_a \cdot \frac{M_{\text{H}_2}}{2F} \quad (\text{III-19})$$

Pour O_2 :

$$S_{s,\text{O}_2} = -i_c \cdot \frac{M_{\text{O}_2}}{4F} \quad (\text{III-20})$$

Pour H_2O (à l'état vapeur) :

$$S_{s,\text{H}_2\text{O}(\text{g})} = \delta \cdot A_{\text{fg}} \cdot (w_{\text{sat}} - w_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}) \quad (\text{III-21})$$

Pour H_2O (liquide) :

$$S_{s,\text{H}_2\text{O}(\text{l})} = +i_c \cdot \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{2F} - \delta \cdot A_{\text{fg}} \cdot (w_{\text{sat}} - w_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}) \quad (\text{III-22})$$

Avec :

δ = Coefficient d'évaporation, en [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$],

A_{fg} = Zone de changement de phase par unité de volume, en $[m^{-1}]$,

w_{sat} = Fraction massique maximale de la vapeur d'eau dans le gaz sec (à la saturation), en $[kg_{H_2O} \cdot kg_{gaz}^{-1}]$,

$W_{H_2O(g)}$ = Fraction massique de la vapeur d'eau dans le gaz sec, en $[kg_{H_2O} \cdot kg_{gaz}^{-1}]$.

Dans le terme source de l'eau, on assume que l'eau produite est à l'état liquide ensuite elle devient à l'état vapeur si le voisinage (canal de flux de l'air ou de O_2) n'est pas saturé, [15].

Une synthèse bibliographique à partir de [54 – 59] permet de voir comment ces auteurs ont décrit la diffusion des gaz, (binaire de H_2 et H_2O à l'anode et ternaire de O_2 , N_2 et H_2O à la cathode), dans les couches de diffusion (anodique et cathodique) en utilisant le modèle de Stefan – Maxwell qui est une généralisation de la loi de diffusion de Fick pour deux constituants ou plus [60], et qui prend en compte les collisions entre les molécules des gaz, [31]. Ce modèle permet d'exprimer les variations de concentrations molaires (C_i) des constituants du mélange gazeux en fonction de leurs densités de flux molaires (N_i) avec ($i = 1 \dots n$), il est encore défini comme le gradient de la fraction molaire pour chaque espèce, [61, 62] :

$$\begin{cases} \vec{\nabla} x_i = \sum_{j=1, j \neq i}^N \left(\frac{1}{c \cdot D_{ij}^{eff}} (x_i \cdot \vec{N}_j - x_j \vec{N}_i) \right) \\ \sum_{i=1}^N x_i = 1 \end{cases} \quad (III-23)$$

Où :

N = Nombre d'espèces ($N = 2$ pour l'anode et 3 pour la cathode),

\vec{N}_i = Densité de flux molaire du gaz (i) en $[mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}]$,

x_i = Fraction molaire du gaz (i), avec ($x_i = c_i / c$),

c = Concentration totale du mélange en $[mol \cdot m^{-3}]$ avec ($c = \sum_{i=1}^n c_i$),

D_{ij}^{eff} = Coefficient de diffusion binaire du mélange gazeux en milieu poreux de l'espèce (i) dans l'espèce (j), en $[m^2 \cdot s^{-1}]$.

A partir de la loi des gaz parfaits, la pression totale est liée à la concentration du mélange :

$$p = c \cdot R \cdot T \quad (III-24)$$

En raison de la structure poreuse des électrodes, le calcul de la diffusivité binaire a besoin d'être corrigé par la porosité (ε_s) du milieu [46], [63].

$$D_{ij}^{eff} = D_{ij} \cdot \varepsilon_s^\tau \quad (III-25)$$

Le coefficient de diffusion effectif (D_{ij}^{eff}) qui est généralement plus faible que le coefficient de diffusion intrinsèque en phase exclusivement fluide (D_{ij}), n'est pas seulement fonction de la porosité (ε_s) du milieu mais aussi de la tortuosité donné par Bruggman ($\tau=1,5$), [64] ; donc

la structure poreuse et tortueuse est responsable de l'allongement du trajet des particules se traduisant alors par une diminution du coefficient de diffusion, [63]. Il est à noter également que les coefficients de diffusion des gaz (i) et (j) sont liés par une relation de réciprocité, appelée ici relation réciproque d'Onsager [65].

$$D_{ij}^{\text{eff}} = D_{ji}^{\text{eff}} \quad (\text{III-26})$$

Le transport des espèces dans les couches de diffusion (GDL) comprend la diffusion binaire de Stefan – Maxwell et la convection développée par Curtis et Bird, [61], il s'exprime par une équation de conservation de la masse de chacune des composants du mélange gazeux, [13] :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \cdot \varepsilon \cdot w_i) + \vec{\nabla} \cdot \left(-\rho \cdot w_i \cdot \sum_{j=1, j \neq i}^N D_{ij} \left[\vec{\nabla} x_j + (x_j - w_j) \cdot \frac{\vec{\nabla} p}{p} \right] + \rho \cdot w_i \cdot \vec{u} \right) = 0 \quad (\text{III-27})$$

Avec $i = \text{H}_2$ ou H_2O pour l'anode, et $i = \text{N}_2$, O_2 ou H_2O pour la cathode. La masse volumique du mélange de gaz est déterminée par :

$$\rho = \frac{p}{(RT) \sum_{i=1}^N \frac{w_i}{M_i}} \quad (\text{III-28})$$

La fraction massique (w_i) du gaz (i) est calculée à partir de la fraction molaire (x_i) et la masse molaire des gaz comme suit, [13] :

$$\begin{cases} w_i = \frac{x_i \cdot M_i}{\sum_{j=1}^N x_j \cdot M_j} \\ \sum_{i=1}^N w_i = 1 \end{cases} \quad (\text{III-29})$$

Pour une bonne description du transfert de masse dans le mélange binaire à l'anode et ternaire à la cathode, on doit résoudre le système d'équations différentielles couplées.

On considère que le transfert est unidirectionnel suivant (Ox), et que le système est isobare, on aura, [31] :

A l'anode :

Le mélange gazeux est binaire, les espèces en jeu sont l'hydrogène et la vapeur d'eau, ainsi le système d'équation à résoudre s'écrit :

$$\begin{cases} x_{H_2} + x_{H_2O}^a = 1 \\ \frac{dx_{H_2}}{dx} = \frac{1}{c \cdot D_{H_2, H_2O}^{eff}} \cdot [x_{H_2} \cdot (N_{H_2O}^a + N_{H_2}) - N_{H_2}] \end{cases} \quad (III-30)$$

En entrée des diffuseurs, les humidités relatives (HR) dans le mélange gazeux apporté dans les canaux de plaques bipolaires s'expriment :

$$\begin{cases} x_{H_2O}^{ae} = HR_a \cdot \frac{p_{sat}}{p} \\ x_{H_2}^e = 1 - HR_a \cdot \frac{p_{sat}}{p} \end{cases} \quad (III-31)$$

L'exposant « e » se rapporte aux conditions d'alimentation en entrée de pile.

A la cathode, le mélange gazeux est ternaire, les espèces en jeu sont l'oxygène, l'azote et la vapeur d'eau, le système d'équation à résoudre s'écrit :

$$\begin{cases} x_{O_2} + x_{N_2} + x_{H_2O}^c = 1 \\ \frac{dx_{N_2}}{dx} = \frac{1}{c} \cdot \left(\frac{N_{O_2}}{D_{O_2, N_2}^{eff}} + \frac{N_{H_2O}^c}{D_{H_2O, N_2}^{eff}} \right) \cdot x_{N_2} \\ \frac{dx_{O_2}}{dx} = \frac{1}{c} \cdot \left[\frac{N_{O_2} + N_{H_2O}^c}{D_{O_2, H_2O}^{eff}} \cdot x_{O_2} + \left(\frac{1}{D_{O_2, H_2O}^{eff}} - \frac{1}{D_{O_2, N_2}^{eff}} \right) \cdot N_{O_2} \cdot x_{N_2} - \frac{N_{O_2}}{D_{O_2, H_2O}^{eff}} \right] \end{cases} \quad (III-32)$$

En entrée des diffuseurs, les humidités relatives (HR) s'expriment :

$$\begin{cases} x_{H_2O}^{ce} = HR_c \cdot \frac{p_{sat}}{p} \\ x_{O_2}^e = 0,21 \left(1 - HR_c \cdot \frac{p_{sat}}{p} \right) \\ x_{N_2}^e = 0,79 \left(1 - HR_c \cdot \frac{p_{sat}}{p} \right) \end{cases} \quad (III-33)$$

3.3. Lois paramétriques

3.3.1. Pression de saturation

Différentes formules ont été proposées pour déterminer la pression de saturation de l'eau (en [Pa]). Wöhr a présenté dans ses travaux la formule empirique suivante, [66].

$$P_{\text{sat}}(T) = 10^{\left(A - \frac{B}{C+T-273}\right)} \cdot 100 \quad (\text{III-34})$$

Dans cette relation, la température est en Kelvin, et les coefficients ont les valeurs suivantes : $A = 8,073$, $B=1656,39$, et $C=226,86$ en K. Chun-Ying Hsu et al. [67], ont utilisé une autre formule où le logarithme décimal de (P_{sat}) est obtenu à partir d'un polynôme de température d'ordre 3. Dans ce cas, l'unité de (P_{sat}) est [atm] :

$$\log(P_{\text{sat}}(T)) = -2,1794 + 0,02953 \cdot (T - 273) - 9,1837 \cdot 10^{-5} \cdot (T - 273)^2 + 1,4454 \cdot 10^{-7} \cdot (T - 273)^3 \quad (\text{III-35})$$

3.3.2. Coefficient de diffusion binaire du mélange gazeux

Le coefficient de diffusion effectif en milieu poreux du mélange binaire des gaz (i) et (j) est exprimé en [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$], et est déterminé à partir de l'équation empirique suivante, [68] :

$$D_{ij} = D_{ij}^0 \cdot (T_0, P_0) \cdot \frac{P_0}{P} \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1,5} \quad (\text{III-36})$$

La pression de référence (P_0), vaut 1 atm, et la température de référence (T_0) est choisie selon le couple de gaz considéré. Les différentes valeurs des (D_{ij}^0), sont données dans le tableau suivant :

Tableau III. 6 : Les valeurs des coefficients de diffusion binaires

Gaz binaire	T_0 [K]	Unité	Valeur
D_{H_2, H_2O}^0	307,1	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$9,15 \cdot 10^{-5}$
D_{O_2, H_2O}^0	308,1		$2,82 \cdot 10^{-5}$
D_{O_2, N_2}^0	293,2		$2,2 \cdot 10^{-5}$
D_{N_2, H_2O}^0	307,5		$2,56 \cdot 10^{-5}$

Une autre relation présentée dans la littérature, s'exprime comme suit, [60].

$$D_{ij}^{\text{eff}} = \frac{a}{p} \left(\frac{T}{\sqrt{T_{C,i} \cdot T_{C,j}}} \right)^b \cdot (p_{C,i} \cdot p_{C,j})^{1/3} \cdot (T_{C,i} \cdot T_{C,j})^{5/12} \cdot \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2} \cdot \epsilon^{1,5} \quad (\text{III-37})$$

Avec :

T_C = Température critique de l'espèce (i) ou (j) ; p_C = Pression critique de l'espèce (i) ou (j),
 M = Masse moléculaire de l'espèce (i) ou (j) ; $a = 0,0002745$ pour les gaz diatomique (H_2 , O_2 et N_2) et $a = 0,000364$ pour H_2O liquide ; $b = 1,832$ pour les gaz diatomique (H_2 , O_2 et N_2) et $b = 2,334$ pour H_2O vapeur.

3.3.3. Isotherme de sorption

L'eau liquide dans la membrane et à l'état vapeur dans les diffuseurs, subit un changement de phase aux interfaces membrane/diffuseurs (au niveau des électrodes en réalité), ce phénomène est nommé sorption. En effet, les molécules d'eau vapeur vont se lier à la structure de la membrane où elles vont se condenser. Ce phénomène est appelé adsorption (ou simplement sorption) ; et le phénomène inverse, désorption [69]. Le mécanisme de sorption est responsable d'un dégagement de chaleur. La structure poreuse du site polymère permet l'adsorption de l'eau existant dans les couches de diffusion sous forme de gaz [70, 71]. Supposant l'équilibre thermodynamique entre la vapeur d'eau dans les couches de support et de l'eau liquide dans le polymère, la courbe de sorption de Hinatsu et al. [72] permet le calcul des teneurs en eau, (λ_a) et (λ_c), en fonction de l'activité de l'eau vapeur, à 30 et 80°C, [13] :

$$\lambda_{30^\circ\text{C}} = 0,043 + 17,81 \cdot a - 39,85 \cdot a^2 + 36 \cdot a^3 \quad (\text{III-38})$$

$$\lambda_{80^\circ\text{C}} = 0,3 + 10,8 \cdot a - 16 \cdot a^2 + 14,1 \cdot a^3 \quad (\text{III-39})$$

L'activité de l'eau (à l'état vapeur) dans les couches de diffusion étant calculée à partir de la concentration en eau et de la pression de saturation à la température de la pile considérée, au niveau de l'interface membrane/diffuseur, [13] :

$$a = c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{RT}{P_{\text{sat}}(T)} \quad (\text{III-40})$$

Pour une température intermédiaire entre 30°C et 80°C, on estime la teneur en eau en interpolant d'une manière linéaire ces deux courbes, voir figure III. 5.

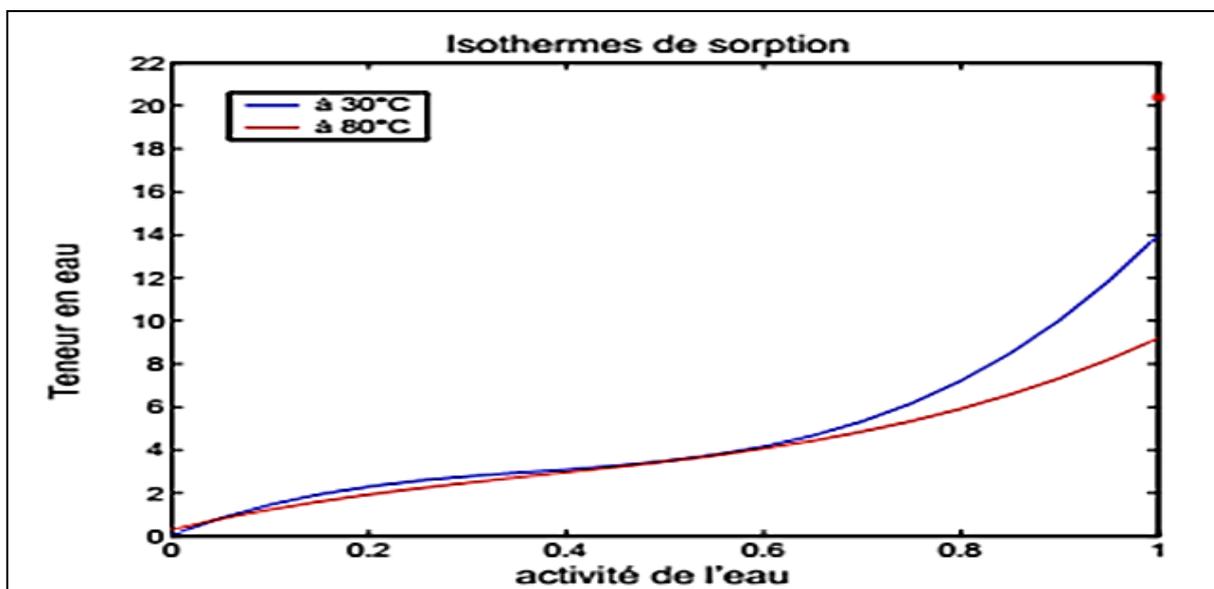


Figure III.5 : Les isothermes de sorption

La valeur de (P_{sat}), est fonction de la température selon la corrélation suivante, [31] :

$$\frac{P^{\text{sat}}}{P} = \exp\left(13,669 - \frac{5096,23}{T_{\text{moy}}}\right) \quad (\text{III-41})$$

Ces isothermes traduisent l'équilibre entre l'eau vapeur qui baigne la membrane et l'eau liquide qu'elle contient.

4. Transport de masse dans les couches de réaction (électrodes)

Les couches de réaction (ou Catalyst Layer : CL) sont les lieux dans lesquels les réactions électrochimiques se produisent. Dû au processus de frittage, une partie du catalyseur se trouve dans la membrane. Cependant, on peut distinguer deux modèles pour décrire le transfert de masse dans les couches catalytiques, le modèle à faible courant de Butler-Volmer et le modèle à fort courant dit modèle d'agglomérat.

4.1. Modèle à faible courant (Butler – Volmer)

Dans la mesure où ces couches sont très minces par rapport aux autres éléments de la pile à combustible (canaux, GDL), elles sont considérées comme des interfaces, ou des conditions aux limites, dans les modèles mathématiques. Afin d'obtenir la distribution de la densité de courant locale sur la surface de catalyseur, l'équation cinétique de Butler – Volmer est utilisée dans les modèles statiques et dynamiques, [73,74]. A très faible courant (quelques μA au moins), cette équation assure une tension de pile de simulation cohérente (contrairement au modèle d'agglomérat). C'est-à-dire que la tension de pile reste inférieure à la tension d'équilibre, [20]. Ainsi, les densités de courant sont calculées comme suit, [74] :

Côté anode :

$$j_a = j_a^0 \left(\frac{c_{\text{H}_2}}{c_{\text{H}_2}^{\text{ref}}}\right)^{0,5} \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha_a \cdot F}{RT} \cdot \eta_a\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c \cdot F}{RT} \cdot \eta_a\right) \right] \quad (\text{III-42})$$

Côté cathode :

$$j_c = j_c^0 \left(\frac{c_{\text{O}_2}}{c_{\text{O}_2}^{\text{ref}}}\right) \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha_a \cdot F}{RT} \cdot \eta_c\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c \cdot F}{RT} \cdot \eta_c\right) \right] \quad (\text{III-43})$$

Où :

α_a, α_c = Coefficients de transfert de charge,

$c_{\text{H}_2}, c_{\text{O}_2}$ = Concentrations en hydrogène et en oxygène aux interfaces membrane/électrode.

Elles sont calculées par la loi d'Henry :

$$c_{\text{H}_2} = \frac{P_a \cdot X_{\text{H}_2}}{K_{\text{H}_2}} \quad (\text{III-44})$$

Et

$$c_{O_2} = \frac{P_c \cdot x_{O_2}}{K_{O_2}} \quad (III-45)$$

K_{H_2} , K_{O_2} étant les constantes de Henry de l'hydrogène et de l'oxygène. Dans les équations (III-42) et (III-43), les surtensions d'activation ($\eta_{a,c}$) en [V] sont déterminées à partir des potentiels locaux des électrodes de la membrane :

$$\eta_{a,c} = \varphi_{a,c} - \varphi_m - E_{a,c}^{eq} \quad (III-46)$$

Avec :

$E_{a,c}^{eq}$ = potentiels d'équilibre de l'anode et de la cathode [75]. Le potentiel d'équilibre de l'anode est nul, et celui de la cathode dépend de la température de pile (en Kelvin) selon l'expression :

$$E_c^{eq} = 1,23 - 0,9 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) \quad (III-47)$$

4.2. Modèle d'agglomérat à fort courant

Pour intégrer dans la simulation le transport des réactants dans les couches d'activation, Gloaguen et al. [76] ont noté que le modèle d'agglomérat était plus précis que le modèle macro-homogène. De ce fait, ce modèle d'agglomérat décrit deux processus de transport des réactants vers les sites de catalyseur : Le premier processus présente la diffusion des gaz à travers les pores secondaires entre les agglomérats. Le deuxième intègre la dissolution des réactants dans l'électrolyte avant d'atteindre les couches de réaction. En appliquant ce type de modèle, Siegel et al. [77] ont montré que la performance de la pile à combustible dépendait considérablement de la structure de catalyseur. Les densités de courant ioniques, ($j_{a,c}$), en [$A \cdot m^{-2}$], sont liées aux densités moyennes de courant ($i_{agg}^{a,c}$) sur la surface des particules d'agglomérat [78, 79] :

$$j_{a,c} = L_{act} \cdot (1 - \varepsilon_{CL}) \cdot j_{a,c}^{agg} \quad (III-48)$$

Avec :

L_{act} = Epaisseur de la couche de réaction en [m],

ε_{CL} = Porosité de la couche de réaction.

Les densités volumiques de courant ($j_{a,c}^{agg}$) en [$A \cdot m^{-3}$] sont déterminées en appliquant l'équation de diffusion et l'équation électrocinétique de Butler – Volmer pour les agglomérats [73] :

A l'anode :

$$j_a^{\text{agg}} = -6 \cdot n_a^{e^-} \cdot F \cdot \left(\frac{D_{\text{H}_2}^{\text{agg}}}{R_{\text{agg}}^2} \right) \cdot \left(c_{\text{H}_2}^{\text{agg}} - c_{\text{H}_2}^{\text{ref}} \cdot \exp\left(\frac{2F}{RT} \cdot \eta_a\right) \right) \cdot \left(1 - R_{\text{agg}} \cdot \sqrt{\frac{j_a^0 \cdot S_a}{2 \cdot F \cdot c_{\text{H}_2}^{\text{ref}} \cdot D_{\text{H}_2}^{\text{agg}}}} \cdot \coth\left(R_{\text{agg}} \cdot \sqrt{\frac{j_a^0 \cdot S_a}{2 \cdot F \cdot c_{\text{H}_2}^{\text{ref}} \cdot D_{\text{H}_2}^{\text{agg}}}} \right) \right) \quad (\text{III-49})$$

Avec :

$D_{\text{H}_2}^{\text{agg}}$ = Coefficient de diffusion de l'hydrogène dans les agglomérats, en $[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$,

R_{agg} = Rayon de l'agglomérat, en $[\text{m}]$,

La concentration de l'hydrogène dans la couche de réaction anodique est celle donnée par l'équation (III-44):

$$c_{\text{H}_2}^{\text{agg}} = c_{\text{H}_2} \quad (\text{III-50})$$

Et (S_a) représente la surface spécifique par une unité de volume dans chaque particule agglomérat. Le nombre de charges pour l'anode est égal à 1, ($n_a^{e^-}=1$).

$$j_c^{\text{agg}} = -6 \cdot n_c^{e^-} \cdot F \cdot \left(\frac{D_{\text{O}_2}^{\text{agg}}}{R_{\text{agg}}^2} \right) \cdot c_{\text{O}_2}^{\text{agg}} \cdot \left(1 - R_{\text{agg}} \cdot \sqrt{\frac{j_c^0 \cdot S_a}{2 \cdot F \cdot c_{\text{O}_2}^{\text{ref}} \cdot D_{\text{O}_2}^{\text{agg}}}} \cdot \exp\left(-\frac{0,5 \cdot F}{RT} \cdot \eta_c\right) \cdot \coth\left(R_{\text{agg}} \cdot \sqrt{\frac{j_c^0 \cdot S_a}{2 \cdot F \cdot c_{\text{O}_2}^{\text{ref}} \cdot D_{\text{O}_2}^{\text{agg}}}} \cdot \exp\left(-\frac{0,5 \cdot F}{RT} \cdot \eta_c\right) \right) \right) \quad (\text{III-51})$$

Avec ici ($n_c^{e^-} = 2$). La concentration en oxygène dans la couche de réaction anodique est celle de l'équation (III-45) :

$$c_{\text{O}_2}^{\text{agg}} = c_{\text{O}_2} \quad (\text{III-52})$$

Les densités de courant d'échange ($j_{a,c}^0$) en $[\text{A} \cdot \text{m}^{-2}]$ expriment les vitesses de réaction du côté anodique et cathodique (respectivement). On pourrait également introduire les termes sources ($j_{a,c}^{\text{agg}}$) dans l'évaluation de la divergence des densités de courant aux électrodes [60, 80]. Il est à noter aussi qu'à très faible courant (quelques μA ou moins), le calcul des densités de courant générées dans les couches d'activation par les relations (III-49) et (III-51) donne des surtensions aberrantes (la tension de la pile qui en résulte est supérieure à la tension d'équilibre), [20].

5. Transport de masse dans la membrane

La membrane doit transporter les protons de l'anode vers la cathode. Cette membrane étant hydratée, le transport de l'eau doit être pris en compte également.

Le transport de l'eau est principalement imposé par les mécanismes de transport dans la membrane. Les effets résistifs au transport des espèces en pile sont bien plus importants dans l'électrolyte (diffusion d'une phase liquide) que dans les diffuseurs (phases gazeuses, assurant une meilleure diffusion).

Pour s'en assurer, on peut dans un premier temps calculer les résistances à la diffusion dans chaque milieu en négligeant les effets convectifs.

Cette comparaison est déjà faite par Ramousse [31], elle est décrite comme suit :

Pour la diffusion de l'eau dans les diffuseurs, nous avons choisi le plus faible des coefficients de diffusion effectifs utilisés pour notre modélisation (D_{H_2O, O_2}^{eff}).

Les résistances au transfert diffusif dans les diffuseurs et dans la membrane ont alors pour valeurs (pour $L_d=230\mu m$ et pour $L_m=175\mu m$) :

$$\left\{ \begin{array}{l} D_{H_2O}^{diff} \approx 3 \cdot 10^{-5} ; \text{ en } [m^2 \cdot s^{-1}] \\ R^{diff} = \frac{L_d}{D_{H_2O}^{diff}} \approx 7,7 ; \text{ en } [s \cdot m^{-1}] \\ D_{H_2O}^{memb} \approx 3 \cdot 10^{-9} ; \text{ en } [m^2 \cdot s^{-1}] \\ R^{memb} = \frac{L_m}{D_{H_2O}^{memb}} \approx 6 \cdot 10^4 ; \text{ en } [s \cdot m^{-1}] \end{array} \right. \quad (III-53)$$

Il apparaît donc clairement que le transport dans la membrane sera plus limitant que celui dans les diffuseurs, [31]. La caractérisation du phénomène de transport de masse dans l'électrolyte mérite alors notre attention, d'autant que ces performances électriques, et donc celles de la cellule, en sont fortement dépendantes.

5.1. Paradoxe de Schröder

Des valeurs relevées expérimentalement présentent une forte discontinuité entre les cas d'une membrane baignée par de la vapeur d'eau saturée et par de l'eau liquide saturée. Lorsque la membrane est plongée dans de l'eau liquide, son contenu en eau augmente considérablement. Par exemple à 80°C, on note une teneur en eau ($\lambda=20,4$) dans l'eau liquide et seulement ($\lambda=9,2$) dans la vapeur saturante. Choi et Datta [81] expliquent cet écart par les tensions superficielles à l'interface entre les phases vapeur et liquide qui réduisent les quantités d'eau vapeur adsorbées. Ce paradoxe apparent est peut être dû à l'absence des mesures correspondant à une phase fluide partiellement saturée en liquide (avec $a = 1$).

La discontinuité de la quantité d'eau dans la membrane au voisinage de la saturation se traduit par une discontinuité du flux d'eau dans la membrane qui n'est pas compensé par l'évolution continue de la production.

Le transport de l'eau dans la membrane est décrit par le modèle phénoménologique donné par les références [54, 55, 46, 82, 83]. Il est la combinaison de deux mouvements : un diffusif créé par les gradients de concentration en eau dans la membrane, et l'autre électro –

osmotique engendré par les amas de molécules d'eau emportées par des protons $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ quand ils traversent la membrane de l'anode vers la cathode.

Le nombre de molécules d'eau emportées par un proton, (voir l'équation III-76), noté (ξ) , est appelé le coefficient de transport de l'eau par l'effet électro – osmotique.

La densité de flux molaire de l'eau transportée dans la membrane est définie en $[\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}]$ et s'écrit :

$$\vec{N}_{\text{H}_2\text{O}}^m = \xi \cdot \frac{-\sigma_{\text{H}^+} \cdot \vec{\nabla} \varphi_m}{F} - D_{\text{H}_2\text{O}}^m \cdot \vec{\nabla} c_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{III-54})$$

Où :

φ_m = Potentiel de la membrane en [V],

σ_{H^+} = Conductivité ionique de la membrane [S.m^{-1}],

$D_{\text{H}_2\text{O}}^m$ = Coefficient de diffusion d'eau dans la membrane en [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$].

Ces deux derniers paramètres dépendent fortement de la teneur en eau, l'équation de conservation de la quantité d'eau s'écrit :

$$\frac{\partial c_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{N}_{\text{H}_2\text{O}}^m = 0 \quad (\text{III-55})$$

5.2. Modèles de transport de masse dans la membrane

Dans la littérature, on trouve la modélisation du transport de l'eau dans la membrane selon trois échelles : microscopique, mésoscopique et macroscopique. Les différentes modélisations trouvées dans la littérature sont détaillées puis discutées.

5.2.1. Echelle microscopique

A l'échelle microscopique, où les systèmes étudiés ont des tailles inférieures à 100 atomes, et des techniques basées sur la mécanique statistique et la dynamique moléculaire, sont utilisés pour décrire les mécanismes de transport. Ces techniques considèrent tous les atomes d'un système moléculaire et seul un fragment de pore est étudié.

Kreuer et al. [84], ont effectué une synthèse des outils de simulation et des mécanismes de transport des protons dans les membranes.

5.2.1.1. Mécanique statistique

L'explication du comportement des systèmes macroscopiques à partir de leurs caractéristiques microscopiques fait l'objet de la mécanique statistique. Elle permet ainsi d'étudier le mouvement brownien des particules (suivi individuel de leur position dans un fluide) et se base sur une hypothèse principale qui veut que les équations de la mécanique classique restent valables en moyenne (principe de Langevin).

Il est alors possible d'étudier les interactions entre les différentes molécules présentes dans les pores de la membrane.

Paul et Paddison [85], ont utilisé cette technique de simulation afin d'évaluer la permittivité relative de l'eau (ϵ_r) dans un pore cylindrique rempli d'eau et d'ions en formulant une hypothèse d'équilibre thermodynamique local. Ils en ont déduit des variations radiales pour (ϵ_r) dans le pore. Il est à noter qu'une étude basée sur la mécanique statistique nécessite d'introduire des densités de probabilités, complexifiant ainsi l'étude globale, [20].

5.2.1.2. Dynamique moléculaire

Il s'agit d'une autre technique de modélisation à très petite échelle, elle permet de simuler l'évolution d'un système de particules au cours du temps, (d'où le nom dynamique).

La trajectoire d'une molécule est calculée en appliquant les lois de la mécanique classique newtonienne.

Ces simulations sont effectuées pendant quelques nanosecondes pendant lesquelles le temps est discrétisé. Le système est composé d'une centaine de molécules ; chaque molécule est considérée comme une entité dynamique pour laquelle la position des atomes évolue au cours du temps. À chaque pas de temps, la seconde loi de Newton permet de connaître la vitesse et la position de chaque atome en connaissant les forces s'y exerçant.

Dans le cas des membranes Nafion, on recense quatre types de forces : les interactions entre les atomes, les forces aux interfaces, les contraintes permanentes (par exemple la température) et les forces motrices (gravité, gradients de pression et de concentration), [86].

La manière de déterminer les forces d'interaction atomique (ou les potentiels dont dérivent ces forces) caractérise le type de simulation. Si les potentiels sont calculés précisément à partir des principes de la mécanique quantique, on parle de dynamique moléculaire (*ab initio*).

En revanche, si les forces dérivent d'un potentiel prédéterminé, fixé empiriquement ou déterminé par le calcul d'une structure électronique, on parle alors de dynamique moléculaire a priori. Cette méthode a majoritairement été utilisée pour étudier le transport des protons dans le Nafion.

D'après les travaux de [86 – 94], on peut constater qu'avec cette méthode, les mouvements des atomes peuvent être vus comme des vibrations autour d'un minimum d'énergie. Leur détermination pour chaque molécule permet d'obtenir des informations fondamentales sur la structure locale de la membrane, la diffusion des protons, l'agrégation de groupements ioniques (à travers la formation de liaisons hydrogène) ou bien encore la dissociation des protons des groupements sulfonates.

Din et Michaelides [86] ont mené par exemple une étude dans des pores cylindriques chargés en surface, dans lesquels s'écoule une solution électrolytique (eau + protons).

Le rayon des pores est de l'ordre du nanomètre et la densité surfacique de charge (κ) dans le pore est constante et égale à (- 0,1) ou (- 0,2) [$C.m^{-2}$].

Globalement, les auteurs constatent qu'une forte concentration de protons non hydratés (peu volumineux) est adsorbée près de la paroi chargée, tandis qu'une seconde couche de protons hydratés (donc plus volumineux) est observée à quelques Angströms de la surface. Plus la densité surfacique de charge (κ) est importante, plus le nombre d'ions attirés vers la paroi augmente.

Enfin, en présence d'une forte teneur en eau dans le pore, la proportion de protons hydratés est plus importante.

Les informations obtenues par des simulations de dynamique moléculaire sont nombreuses et riches. D'une manière générale, l'influence de paramètres tels que la température, la teneur en eau, la capacité d'échange ionique ou bien encore les caractéristiques physiques et chimiques des chaînes principales et pendantes ont été étudiées dans la littérature [95 – 98].

Cependant, la résolution des équations de mouvement ne se fait qu'au moyen de méthodes numériques complexes, [20].

5.2.2. Echelle mésoscopique

La modélisation à l'échelle mésoscopique est l'application des lois macroscopiques de transport à la structure microscopique de la membrane. Ce genre de modélisation fait appel à la théorie de Poisson-Boltzmann, elle a fait l'objet d'une grande attention.

La théorie de Poisson-Boltzmann est utilisée par Gross et Osterle [99] pour décrire les interactions entre le champ électrostatique et la concentration en ions dans le pore.

Ils ont développé ainsi un modèle de transferts couplés dans un pore cylindrique chargé avec une densité surfacique de charge uniforme.

Connaissant la densité volumique de charge (ρ_e), l'équation de Poisson permet de calculer le potentiel électrostatique (ϕ) dans le pore, [20] :

$$\vec{\nabla} \cdot (\epsilon_r \cdot \vec{\nabla} \phi) = -\frac{\rho_e}{\epsilon_0} \quad (\text{III-56})$$

Avec :

$$\rho_e = F \sum_i z_i \cdot c_i^m \quad (\text{III-57})$$

c_i^m est la concentration de l'espèce ionique mobile (i) de charge (z_i) dans le pore. Elle est donnée par la loi de distribution statistique de Boltzmann :

$$c_i^m(\mathbf{r}) = c_i^b \cdot \exp\left(-\frac{z_i \cdot F\phi(\mathbf{r})}{RT}\right) \quad (\text{III-58})$$

Avec (c_i^b), la concentration de l'espèce ionique dans une solution externe ou dans un bulk. C'est aussi le point de la solution où la relation d'électro-neutralité est vérifiée. Les effets des charges positives et négatives s'annulent, le potentiel électrostatique de double couche est nul.

Cette équation tient compte des forces d'attraction / répulsion entre les protons et la surface chargée. Afin de compléter la description des phénomènes à l'échelle du pore, certains auteurs comme Koter [100, 101], Cwirko et Carbonell [102, 103] et Pintauro et al.

Les auteurs des travaux de recherche [104 – 108], utilisent une équation de Boltzmann modifiée pour déterminer la concentration en ions. Cette équation, élaborée par Gur et al. [109] et reprise par Verbrugge et Hill [110], tient compte des effets de saturation diélectrique au voisinage d'une surface chargée, [20].

$$c_i^m(\mathbf{r}) = c_i^b \cdot \exp\left(-\frac{z_i \cdot F\phi(\mathbf{r})}{RT} - \frac{\Delta^m G_i(\mathbf{r}) - \Delta^b G_i}{RT}\right) \quad (\text{III-59})$$

Avec :

ΔG_i = la variation d'énergie libre de Gibbs de l'espèce ionique considérée entre un milieu étudié et le vide.

Le second terme de l'exponentielle prend en compte les forces d'hydratation s'exerçant sur les protons. Ces forces existent car les interactions entre les ions et le solvant ne sont pas uniformes dans un pore chargé. Des études théoriques permettant de déterminer les forces d'hydratation ont été menées par Bontha et Pintauro [105] et par Eikerling et Kornyshev [111]. Une autre modification de la théorie classique de Poisson-Boltzmann est obtenue en prenant en compte le confinement de l'eau dans des régions possédant des tailles caractéristiques de l'ordre de quelques nanomètres (typiquement, un pore de membrane Nafion). Un champ électrostatique élevé peut entraîner une réduction significative de la permittivité relative de l'eau (ϵ_r), par rapport à celle du bulk (ϵ_b) [102, 103].

C'est le cas aux abords de la paroi chargée d'un pore. Cet effet a été considéré par de nombreux auteurs [100 – 108] à l'aide de l'équation de Booth [112] :

$$\epsilon_r = n^2 + 3 \frac{(\epsilon^0 - n^2)}{\beta_B \cdot \nabla \phi} \cdot \left[\frac{1}{\tanh(\beta_B \cdot \nabla \phi)} - \frac{1}{\beta_B \cdot \nabla \phi} \right] \quad (\text{III-60})$$

Avec :

$$\beta_B = 5 \cdot \frac{\mu_d}{2 \cdot k_b \cdot T} \cdot (n^2 + 2) \quad (\text{III-61})$$

Avec (n) l'indice de réfraction du solvant, (μ_d) le moment dipolaire du solvant et (k_b) la constante de Boltzmann. L'examen de cette équation montre que (ϵ_r) diminue au fur et à mesure que le champ électrostatique augmente. Les molécules du solvant se polarisent, s'orientent vers la paroi chargée du pore et leur mobilité est réduite. Comme cela a déjà été évoqué auparavant dans les travaux de Paul et Paddison [85] et Paddison [87] qui ont confirmé cette évolution à l'aide de la mécanique statistique. Toutefois, aucune information expérimentale n'est disponible dans la littérature concernant l'ordonnement des molécules d'eau dans ces conditions. La théorie classique ou modifiée de Poisson-Boltzmann a donc souvent été utilisée pour décrire la répartition spatiale des protons dans le pore. Le solvant est considéré comme un fluide continu incompressible dont le déplacement est gouverné par l'équation de Navier-Stokes. D'après Choi et al. [113, 114], les mécanismes de transport des ions à l'échelle atomique sont bien décrit en terme de diffusion par l'équation de Nernst-Planck. La résolution de ces équations permet d'élucider le transport dans les membranes échangeuses d'ions. En supposant une permittivité relative de l'eau (ϵ_r) constante dans le pore, Gross et Osterle ont relié les profils de concentration en ions et de potentiel électrostatique dans le pore aux coefficients de transport de la théorie de la thermodynamique des processus irréversibles. Verbrugge et Hill, [112], ont montré les premiers la pertinence des prédictions de leur modèle en les comparant avec leurs données expérimentales. Cwirko et Carbonell [102, 103] ont confirmé le bon accord modèle/expérience en se basant sur les résultats de Narebska [115]. Plus récemment, Yang et Pintauro [108] ont développé un modèle avec une taille de pore variable. Ils montrent que les forces d'hydratation influencent largement la distribution spatiale des ions : les ions hydratés sont exclus des zones proches de la paroi chargée du fait de leur taille réelle. Dans tous les cas, les résultats numériques des modèles sont compatibles avec les données expérimentales relevées par les différents auteurs.

Néanmoins, un modèle basé sur ces équations (en particulier, l'équation de Poisson-Boltzmann modifiée) nécessite d'être résolu numériquement et peut difficilement être introduit dans un modèle global de pile à combustible, [20].

5.2.3. Echelle Macroscopique

5.2.3.1. Modèle de transport de type milieu poreux

Ce modèle s'appuie sur la description de Gierke [116], il est aussi appelé modèle hydraulique et il provient des travaux théoriques de Pintauro et Verbrugge [117].

Les auteurs de ce modèle proposent une description quantitative de l'équilibre d'une membrane baignant dans une solution acide. En effet, la membrane est considérée comme étant constituée de canaux aux parois imperméables chargées négativement dans lesquels circulent l'eau liquide et les protons. L'eau liquide et les protons forment une solution chargée qui est soumise à des gradients de potentiel électrique et de pression hydraulique.

Le principe de cette modélisation consiste à lier la répartition de potentiel électrique aux profils de concentration en ions dans les pores de la membrane [103].

La distribution du potentiel électrique et le transport des ions et de l'eau sont respectivement décrits par les équations de Poisson – Boltzmann, Nernst – Planck et Navier – Stokes. Les coefficients de transport, perméabilité hydraulique, perméabilité électrocinétique et conductivité ionique, sont généralement issues de mesures expérimentales ou peuvent être évalués à partir de données telles que le gonflement, la capacité d'échange ionique, la taille des pores et les propriétés physiques de la solution qui baigne la membrane [101]. La plage de validité de ce type de description est fixée à une taille de pore de l'ordre de 10 fois la taille d'une molécule d'eau, soit environ 3 (nm).

Cette approche basée sur une description microscopique des phénomènes de transport dans les pores (de type double couche), permet la modélisation des mécanismes de transport à l'échelle macroscopique par l'application d'une méthode de changement d'échelle, comme la prise de moyenne par exemple. Ce type de modèle est utilisé depuis de nombreuses années pour le transport dans les argiles et les membranes dont une synthèse est présentée dans le travail de Lemaire [118], et est récemment appliquée au cas d'une membrane Nafion en particulier par Bernardi et Verbrugge [47], et Singh et Djilali [119].

Pour le transport de l'eau, tel qu'il a été formulé par Bernardi et Verbrugge, le modèle hydraulique suppose la coexistence d'une phase solide (membrane) et d'une phase liquide (eau + protons). La phase solide est supposée inerte, le déplacement de la solution chargée dans la membrane est le résultat de l'action d'un champ électrique et d'un gradient de pression. La solution d'eau des protons dans la membrane présente une faible vitesse d'écoulement. Pour décrire le transport de l'eau dans la membrane, on peut alors utiliser les équations de Stokes où les forces de pesanteur sont négligées par rapport aux forces électriques.

La vitesse moyenne de la phase fluide $\langle \vec{u} \rangle$, est donnée en fonction des gradients de pression et de potentiel, dans le cas macroscopique multidimensionnel par l'équation de Schlögl, en plus du terme de Darcy pour le gradient de pression, on trouve un terme traduisant les effets d'un gradient de potentiel électrique sur la solution chargée (eau + protons). Il s'agit de l'électro – osmose.

$$\langle \vec{u} \rangle = -\frac{K_p}{\mu} \vec{\nabla} P_b - \frac{K_E}{\mu} \cdot C_f \cdot F \cdot \vec{\nabla} \phi \quad (\text{III-62})$$

Où :

$\langle \vec{u} \rangle$ = Vitesse moyenne de l'écoulement, en (m.s⁻¹) ;

μ = Viscosité dynamique de l'eau, en (kg .m⁻¹.s⁻¹) ; ϕ = le potentiel électrique macroscopique, en (V) ;

C_f = Concentration en charge fixe, en (mol.m⁻³) ;

P_b = Pression de l'eau liquide dans le pore, en (Pa) ;

K_p et K_E sont respectivement les perméabilités hydrauliques et électrocinétique, en Darcy (D) avec (1D = 0,97 .10⁻¹² m²).

Pour le transport des ions, dans la membrane, les protons migrent par convection (mouvement global de la solution) et par diffusion sous l'effet d'un gradient de potentiel électrochimique ($\tilde{\mu}_{H^+}$).

A l'échelle microscopique, on utilise alors la relation de Nernst – Planck pour déterminer le flux de proton (N_{H^+}) :

$$N_{H^+} = c_{H^+} \cdot \vec{u} - D_{H^+,H_2O} \cdot \vec{\nabla} \mu_{H^+}^- \quad (\text{III-63})$$

Où :

D_{H^+,H_2O} = Coefficient de diffusion effectif (des protons dans l'eau) des pores de la membrane, en (m².s⁻¹),

c_{H^+} = Concentration en protons, en (mol.m⁻³),

\vec{u} = Vitesse microscopique de l'eau dans les pores de la membrane, en (m.s⁻¹).

$\mu_{H^+}^-$ = Potentiel électrochimique des protons.

Ce potentiel chimique s'écrit pour une particule chargée placée dans un champ électrique :

$$\mu_{H^+}^- = F\phi + RT \ln c_{H^+} \quad (\text{III-64})$$

Si la concentration (c_{H^+}) est supposée uniforme dans la membrane, seul un gradient de potentiel électrique induit le déplacement par diffusion des particules chargées : on parle de migration, l'équation (III-63) se réécrit sous la forme suivante :

$$N_{H^+} = c_{H^+} \vec{u} - D_{H_2O,H^+}^{\text{eff}} \cdot \frac{F \cdot c_{H^+}}{RT} \nabla \phi \quad (\text{III-65})$$

Moyennée sur la membrane, Bernardi et Verbrugge réécrivent l'équation précédente :

$$\langle N_{H^+} \rangle = \langle c_{H^+} \rangle \vec{u} - D_{H_2O,H^+}^{\text{eff}} \cdot \frac{F \cdot \langle c_{H^+} \rangle}{RT} \nabla \phi \quad (\text{III-66})$$

Dans leur modèle, Bernardi et Verbrugge supposent que la vitesse du solvant est uniforme sur une section droite d'un pore. En conséquence, $\langle c_{H^+} \vec{u} \rangle = \langle c_{H^+} \rangle \cdot \vec{u}$.

De plus, l'électro-neutralité est respectée dans le pore et il vient $\langle c_{H^+} \rangle = C_f$. On peut montrer alors en régime permanent, la densité de courant moyenne à travers la membrane $\langle j \rangle = F \langle N_{H^+} \rangle$ donnée par les auteurs de [55] :

$$\langle j \rangle = -\frac{K_E}{\mu} \cdot \vec{\nabla} P_b - \delta_{H^+} \cdot \vec{\nabla} \phi \quad (\text{III-67})$$

Avec :

K_E = Perméabilité électrocinétique, en Darcy (D),

δ_{H^+} = Conductivité ionique de la membrane, en ($S \cdot m^{-1}$).

En associant les équations (III-62) et (III-66), on écrit :

$$j = -F \langle c_{H^+} \rangle \cdot \frac{K_p}{\mu} \cdot \vec{\nabla} P_b - \left[F^2 \langle c_{H^+} \rangle \frac{K_E}{\mu} \cdot C_f + D_{H_2O, H^+}^{eff} \cdot F^2 \cdot \frac{\langle c_{H^+} \rangle}{RT} \right] \cdot \vec{\nabla} \phi \quad (\text{III-68})$$

La conductivité ionique est définie par le ratio ($i/\nabla \phi$) :

$$\delta_{H^+} = \underbrace{F^2 \langle c_{H^+} \rangle \frac{K_p}{\mu} \cdot C_f}_{\text{terme convectif}} + \underbrace{D_{H_2O, H^+}^{eff} \cdot F^2 \cdot \frac{\langle c_{H^+} \rangle}{RT}}_{\text{terme diffusif}} \quad (\text{III-69})$$

Dans le cas des membranes Nafion, le fluide s'écoulant dans les pores contient des particules chargées (protons). Leur déplacement convectif contribue également à la densité de courant. La conductivité ionique est alors la somme d'un terme diffusif et d'un terme convectif, le terme convectif existe pour ce modèle car il est supposé que les protons sont majoritairement présents dans la membrane, les ions (OH^-) étant négligés. Dans le cas d'une solution électrolytique symétrique (autant de co-ions que de contre-ions), ce terme convectif s'annule et la conductivité ionique dépend uniquement du terme diffusif, [20] :

$$\delta_{H^+} = D_{H_2O, H^+}^{eff} \cdot F^2 \cdot \frac{C_f}{RT} \quad (\text{III-70})$$

Bernardi et Verbrugge ne prennent en compte que le terme diffusif de la conductivité malgré une contribution du déplacement convectif des protons à la densité de courant. Cette hypothèse serait valable uniquement dans le cas où la vitesse du fluide est nulle $\langle u \rangle = 0$.

Pour utiliser le modèle hydraulique dans un modèle global de piles à combustible, il est nécessaire de connaître les conditions aux limites. Bernardi et Verbrugge utilisent ce modèle de transport pour une membrane baignant dans de l'eau liquide. Cela implique de considérer une continuité de la pression du liquide aux interfaces, [20].

Dans ce cas, les membranes sont vraisemblablement très hydratées. Si les membranes sont moins hydratées, Weber et Newman [120] suggèrent de décrire le transport des espèces dans la membrane à l'aide du modèle dit diffusif, présenté dans ce qui suit.

Pour la relation de réciprocity d'Onsager, les deux lois de transport macroscopiques précédemment formulées pour le transport de charge (Nernst - Planck) et de matière (Schlögl) dans la membrane vérifient les relations de réciprocity d'Onsager, [31].

$$\begin{pmatrix} \langle \mathbf{u} \rangle \\ \langle \mathbf{j} \rangle \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \frac{\mathbf{K}_P}{\mu} & \frac{\mathbf{K}_E}{\mu} \\ \frac{\mathbf{K}_E}{\mu} & \delta_{H^+} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \nabla P_b \\ \nabla \phi \end{pmatrix} \quad (\text{III-71})$$

En revanche, les équations utilisées par Bernardi et Verbrugge [55] ne respectent pas ces relations.

En effet, les auteurs sont partis d'une écriture moyenne de la relation de Nernst – Planck sous la forme :

$$\langle \mathbf{N}_{H^+} \rangle = \langle \mathbf{c}_{H^+} \rangle \langle \mathbf{u} \rangle - \mathbf{D}_{H^+, H_2O} \cdot \nabla \langle \mu_{H^+}^- \rangle \quad (\text{III-72})$$

Alors que les méthodes de changement d'échelle imposent d'exprimer le terme de transport convectif de la façon suivante $\langle \mathbf{c}_{H^+} \cdot \mathbf{u} \rangle$, avec $\langle \mathbf{c}_{H^+} \cdot \mathbf{u} \rangle \neq \langle \mathbf{c}_{H^+} \rangle \cdot \langle \mathbf{u} \rangle$.

5.2.3.2. Modèle phénoménologique

Contrairement au modèle hydraulique, le modèle diffusif suppose la membrane formée d'une seule phase homogène. Plusieurs modèles sont basés sur cette hypothèse, Springer [54], Fuller et Newman [56] et Okada [121]. Cette théorie a été mise en équation pour les membranes Nafion par Pintauro et Bennion [122].

Le modèle de Fuller et Newman [56] se base sur la théorie des solutions concentrées, et le modèle de Springer [54] est basé sur la théorie des solutions diluées qui considère uniquement les interactions entre les espèces dissoutes (eau et protons) et le solvant (membrane) [123].

Ce formalisme a également été repris plus récemment par Janssen [124] ainsi que Weber et Newman [125]. Toutefois, Meyers [126] remarque qu'il n'est pas possible dans ce cas de caractériser le transport dans une membrane subissant un gradient de pression à ses extrémités. De manière générale, la membrane est donc assimilée à une solution électrolytique où le transport de l'eau est gouverné par deux contributions :

- Un flux diffusif de type Fick, engendré par les gradients de concentration en eau dans la membrane. Ce flux peut être indifféremment dirigé de l'anode vers la cathode ou inversement selon les conditions d'humidification de la membrane.
- Un flux électro – osmotique traduisant le cortège de molécules d'eau emporté par chaque proton lors de sa traversée de la membrane. Ce flux, proportionnel au flux de proton (i/F), est donc toujours dirigé de l'anode vers la cathode.

Selon Okada, le transport par électro – osmose est le résultat de deux effets simultanés, [121] :

- Un effet électrostatique assurant la solvation des protons en hydronium (H_3O^+) voir $(H_2O)_n H^+$,
- Et un effet volumique dû à la taille des molécules solvatées qui vont pousser les molécules d'eau dans leur mouvement.

Dans la théorie des solutions diluées, le transport des espèces résulte de phénomènes de migration, de diffusion et de convection. Le flux de l'espèce (i) est donné par, [20] :

$$N_i = -z_i \cdot \frac{D_i}{RT} \cdot F \cdot c_i \cdot \nabla\phi - D_i \nabla c_i + c_i v \quad (\text{III-73})$$

Où :

z_i = Valence (électro-neutralité) de l'espèce (i),

v = Vitesse du solvant.

Toujours dans ce cas, le solvant correspond à la seule phase de la membrane et par conséquent, ($v = 0$) ; le transport convectif s'annule (contrairement au modèle hydraulique).

En l'absence de gradient de concentration en protons dans la membrane, le transport des protons par diffusion s'annule également et l'équation (III-73) se limite alors à la loi d'Ohm :

$$j = -\delta_{H^+} \cdot \nabla\phi \quad (\text{III-74})$$

Avec (δ_{H^+}), étant toujours la conductivité ionique de la membrane :

$$\delta_{H^+} = \frac{z_i \cdot D_i \cdot F^2 \cdot c_i}{RT} \quad (\text{III-75})$$

Contrairement au modèle hydraulique, le déplacement de la solution chargée ne contribue en rien à la densité de courant. En revanche, le flux de protons induit un mouvement d'eau dans la même direction : le flux électro-osmotique. Ce flux résulte d'interactions entre les protons et les molécules d'eau. Dans la littérature, un coefficient électro – osmotique (ξ) est défini comme le nombre de molécules d'eau accompagnant chaque proton lors de son transport [121] :

$$\xi = \frac{n_{H_2O}}{n_{H^+}} \quad (\text{III-76})$$

Le flux électro-osmotique ($N_{H_2O}^{Osmose}$) est directement proportionnel au flux de protons dans la membrane et s'exprime par :

$$N_{H_2O}^{Osmose} = \xi \cdot \frac{j}{F} \quad (\text{III-77})$$

L'eau est une espèce électriquement neutre ($z_{H_2O} = 0$). D'après l'équation (III-73), le transport de l'eau se produit aussi par diffusion et le flux diffusif ($N_{H_2O}^{Diff}$) est donné par :

$$N_{H_2O}^{Diff} = -D_{H_2O}^m \cdot \nabla c_{H_2O} \quad (\text{III-78})$$

Où :

$D_{H_2O}^m$ = le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane,

c_{H_2O} = la concentration en eau dans la membrane, elle est reliée à la teneur en eau de la membrane (λ), par la relation (III-81) citée ci-après. Springer et al. [54] supposent finalement que le flux d'eau (N_{H_2O}) dans la membrane est la somme des flux électro – osmotique et diffusif :

$$N_{H_2O} = N_{H_2O}^{Osmose} + N_{H_2O}^{diff} \quad (III-79)$$

Le modèle de Springer a largement été utilisé dans la littérature traitant des PEMFC. Dans le cas des membranes Nafion, les paramètres de transport (σ_{H^+} , ξ et $D_{H_2O}^m$) s'expriment généralement en fonction de la teneur en eau (λ) et de la température (T).

Une étude bibliographique montre qu'il existe une multitude d'expression pour les coefficients de transport, et qui ont été présentées dans les travaux [54, 56, 58, 127 – 135].

Par exemple, pour les membranes Nafion, la conductivité ionique (σ_{H^+}), est de l'ordre de $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$, le coefficient électro – osmotique (ξ) est compris entre 1 et 5 et le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane ($D_{H_2O}^m$) est de l'ordre de $10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Néanmoins, il existe une forte disparité entre les différentes valeurs des coefficients de transport (σ_{H^+} , ξ et $D_{H_2O}^m$) et cela peut conduire à des résultats hétérogènes. La confrontation des résultats du modèle aux résultats expérimentaux permet de juger de sa pertinence. Cette tâche a été effectuée par l'équipe de Springer [82] qui a pu valider cette seconde approche pour plusieurs conditions de fonctionnement de la pile. Cette modélisation est relativement simple à mettre en place, mais elle fait intervenir un coefficient de transport de l'eau par électro – osmose et un coefficient de diffusion, généralement évalués expérimentalement. Ces coefficients, difficiles à évaluer, déterminent largement le transport de l'eau dans la membrane.

5.2.4. Les lois paramétriques

5.2.4.1. La teneur en eau

Le coefficient de diffusion d'eau dans la membrane ($D_{H_2O}^m$) dépend fortement de la teneur locale en eau, laquelle est définie comme le rapport entre le nombre de molécules d'eau et le nombre de sites sulfoniques (SO_3^-) disponibles dans le polymère. Les descriptions suivantes font intervenir la teneur en eau de la membrane (λ). Cette variable représente le nombre de molécules d'eau par site actif (SO_3^-) :

$$\lambda = \frac{n_{H_2O}}{n_{SO_3^-}} \quad (III-80)$$

De plus, l'électro – neutralité impose un nombre égal de charges positives (protons) et négatives (sites actifs). Le rapport du nombre de molécules d'eau par sites actifs traduit alors le nombre potentiel de molécules d'eau au voisinage de chaque proton. La teneur en eau peut également être définie en fonction de la masse équivalente (EW) en ($\text{g} \cdot \text{mol}_{SO_3^-}^{-1}$), la masse

volumique de la membrane sèche (ρ_{dry}) exprimée en ($g.m^{-3}$), et de la concentration en eau dans la membrane (c_{H_2O}).

$$\lambda = \frac{EW}{\rho_{dry}} \cdot c_{H_2O} \quad (III-81)$$

En pratique, la valeur de (λ) varie entre 2 et 22 environ.

Dans cette relation, on néglige la variation de volume liée à la variation de concentration en eau.

La variable (λ) est couramment utilisée dans la littérature car elle permet de traduire l'état d'hydratation de la membrane par rapport à un paramètre maîtrisé, la quantité de sites actifs. La teneur en eau peut être aussi exprimé par le biais du coefficient d'activité de l'eau tel que :

$$\lambda = \begin{cases} 0,043 + 17,81a - 39,85a^2 + 36a^3 & (0 < a \leq 1) \\ 14 + 1,4(a - 1) & (1 < a \leq 3) \\ 16,8 & (a > 3) \end{cases} \quad (III-82)$$

Avec :

$$a = \frac{P_{H_2O}}{P_{sat}} = \frac{P \cdot x_{H_2O}}{P_{sat}} \quad (III-83)$$

5.2.4.2. La conductivité ionique de la membrane

Les travaux de Siegel, [77] et de Ge, [136] proposent, pour la conductivité ionique (des protons H^+) en fonction de la teneur en eau, et dans le cas où ($\lambda > 1$), la détermination empirique suivante :

$$\sigma_{H^+} = (0,5139 \cdot \lambda - 0,326) \cdot \exp \left[1268 \cdot \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (III-84)$$

D'autre part, dans un article de Neubrand et al. [131], on trouve la formule de calcul suivante, formule valable quel que soit la valeur de (λ) :

$$\sigma_{H^+} = (0,2658 \cdot \lambda + 0,0298 \cdot \lambda^2 + 0,0014 \cdot \lambda^3) \cdot \exp \left[(2640 \cdot \exp(-0,6 \cdot \lambda) + 1183) \cdot \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (III-85)$$

5.2.4.3. Le coefficient de diffusion d'eau dans la membrane

Le coefficient de diffusion d'eau dans la membrane dépend du type de membrane. Pour la membrane de type Nafion, A.C. West et T.F. Fuller [137] ont donné dans leur étude la formule suivante :

$$D_{\text{H}_2\text{O}}^m = 3,5 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(-\frac{2436}{T}\right) \cdot \lambda \quad (\text{III-86})$$

Motupally,[138], a présenté une autre formule pour déterminer ce coefficient de transport d'eau en fonction de la teneur (λ).

$$D_{\text{H}_2\text{O}}^m = \begin{cases} 3,1 \cdot 10^{-7} \cdot \lambda \cdot [\exp(0,28 \cdot \lambda) - 1] \cdot \exp\left(\frac{-2346}{T}\right) & \text{si } \lambda \leq 3 \\ 4,17 \cdot 10^{-8} \cdot \lambda \cdot [1 + 161 \cdot \exp(-\lambda)] \cdot \exp\left(\frac{-2346}{T}\right) & \text{si } \lambda > 3 \end{cases} \quad (\text{III-87})$$

Enfin, toujours pour les membranes de type Nafion, Neubrand et al. [131] ont adopté la formule empirique suivante :

$$D_{\text{H}_2\text{O}}^m = 10^{-10,775+0,3436\lambda-0,189\lambda^2+0,0004\lambda^3} \cdot \exp\left[(2640 \cdot (-0,6 \cdot \lambda) + 1517) \cdot \left(\frac{1}{353} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (\text{III-88})$$

Dans la littérature, on retrouve aussi la relation (III. 89) déduite de l'expérience) pour l'estimation du coefficient ($D_{\text{H}_2\text{O}}^m$) dans la membrane de type Gore-Select, [139] :

$$D_{\text{H}_2\text{O}}^m = 0,5 \cdot 10^{-10} \cdot \exp\left[2416 \cdot \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right] \cdot (2,563 - 0,33 \cdot \lambda + 0,0264 \cdot \lambda^2 - 0,000671 \cdot \lambda^3) \quad (\text{III-89})$$

5.2.4.4. Le coefficient électro – osmotique

Le coefficient (ξ) intervenant dans l'équation (III-54) a été expérimentalement mesuré par Springer et al. [54] pour une membrane du type Nafion :

$$\xi = \frac{2,5}{22} \cdot \lambda \quad (\text{III-90})$$

Pour le même type de Nafion, Zawodzinski et al. [140] ont pris pour (ξ) une valeur constante égale à 1 sur l'intervalle de teneur en eau [5, 14]. Pour ($\lambda < 5$), une relation de proportionnalité est adoptée, les auteurs considèrent que le coefficient électro – osmotique est nul pour ($\lambda = 0$). Pour ($\lambda > 14$), (ξ) augmente de façon linéaire [141]:

$$\xi = \begin{cases} 0,2 \cdot \lambda & \text{pour } \lambda < 5 \\ 1 & \text{pour } 5 \leq \lambda \leq 14 \\ 0,1875 \cdot \lambda - 1,625 & \text{pour } \lambda > 14 \end{cases} \quad (\text{III-91})$$

D'ailleurs, ce coefficient a récemment été mesuré à environ 1,07 dans les travaux de [139, 142] pour une membrane de type Gore®.

Conclusion

Les équations décrivant le transport de masse dans les différentes couches d'une cellule de la pile PEM ont été présentées dans ce chapitre. Les modèles de Stefan-Maxwell et de Darcy sont utiles pour visualiser respectivement la diffusion des mélanges gazeux dans les couches de diffusion et le mouvement convectif des mélanges gazeux dans les canaux de flux et les couches de diffusion. La loi cinétique de Butler – Volmer traite la représentation électrique des réactions électrochimiques qui ont lieu dans les couches de réaction.

L'étude du transfert de masse des différentes espèces intervenant dans la pile ainsi que la gestion des différents flux sont essentielles pour son bon fonctionnement et par conséquent pour une durée de vie plus étendue. En effet, elle devrait être d'une part alimenté continuellement en carburant (hydrogène) et en oxydant (oxygène) pour assurer la production de l'électricité. D'autre part, les produits de la réaction au cœur de la pile, devrait aussi être continuellement dégagés car la mauvaise gestion des flux massiques peut engendrer des défaillances significatives dans les performances de la pile.

Le flux d'eau dans la membrane peut traduire le comportement de la cellule, il est donc inclus dans la contribution à une bonne performance de la pile. Deux principales descriptions (modèles) de ce phénomène ont été montrées, modèle de type milieu poreux et modèle phénoménologique. Le transport de l'eau dans la membrane, dépend fortement de l'ensemble du comportement thermoélectrique du système. Le maintien d'une bonne teneur en eau de la membrane peut garantir une bonne conductivité des ions et par conséquent une bonne performance électrique de la pile PEM.

Chapitre IV

Les phénomènes de transfert de chaleur

Chapitre IV

Les phénomènes de transfert de chaleur

Introduction

1 - Les modèles thermiques existants

2 - Bilan d'énergie pour une Pile à combustible PEMFC

Bilan générale pour un Stack

Bilan d'énergie pour les composants et pour les gaz

Bilan d'énergie pour la phase gazeuse

Bilan d'énergie pour la structure solide

3 - Le flux de chaleur dans les différentes couches de la pile PEMFC

Transfert de chaleur par conduction

Dissipation de chaleur par convection naturel et par rayonnement

4 - La gestion thermique d'une Pile PEMFC

Les systèmes de refroidissement

Refroidissement par convection du flux d'air à la cathode

Refroidissement avec des canaux d'air séparés

Refroidissement par un liquide

Refroidissement par évaporation

Refroidissement par dissipateur thermique intégré

Refroidissement par des plaques

5 - L'effet de la température sur la performance de la pile PEM

6 - Les sources de chaleur dans une pile à combustible PEM

Les canaux de refroidissement

Localisation et quantification des sources de chaleur

Dans la membrane polymère

Dans les électrodes

Flux de chaleur de la réaction

Flux de chaleur d'activation électrochimique des réactions

Dans les GDL

Chaleur de changement de phase

Evaporation et condensation de l'eau

7- Distribution de la température entre deux cathodes : Etude de cas

Conclusion

Introduction

Comprendre les phénomènes de transferts thermiques au cœur d'une pile à combustible est indispensable pour l'optimisation de ses performances et pour la contribution à sa durabilité. Le dégagement de chaleur dans une PEMFC est relatif à l'énergie électrique délivré par la pile elle-même. Cette génération d'énergie (chaleur) provient de la chaleur dégagée dans la réaction électrochimique irréversible (~55%), de la chaleur entropique (~35%) et de la chaleur dégagée par effet joule du fait de la résistance ohmique de la membrane (~10%).

Dans une PEMFC, la chaleur est enlevée par le biais d'un système de refroidissement ou transférée par conduction – convection à travers les interfaces de l'empilement.

Différents modes de transfert de chaleur sont observés dans les différents composants de la PEMFC. En effet, le transfert de chaleur à travers la membrane est entièrement assuré par la conduction thermique, tandis que la conduction et convection sont présentes en même temps dans les couches catalytiques (CL), et les couches de diffusion (GDL). Cependant, il faudra noter que le transfert de chaleur et le transport de l'eau dans une PEMFC sont toujours couplés : (i) les phénomènes d'évaporation et de condensation, sont respectivement accompagnés par l'absorption et le dégagement de chaleur latente ; (ii) le transport de l'eau et de la chaleur sont simultanés (Le gradient de température induit le changement de phase et le transport de l'eau) ; et (iii) la pression de la vapeur saturante est fortement dépendante de la température [18, 143-145].

1. Les modèles thermiques existants

Plusieurs modèles traduisant le phénomène de transfert de chaleur dans une PEMFC ont vu le jour, les premiers efforts ont été élaborés par Nguyen et White [83]. Une pile à combustible PEMFC est construite et régulée de manière à garder sa température la plus uniforme possible pour éviter la création de points chauds dans son cœur. La présence de ces points chauds pourrait avoir des effets néfastes sur les matériaux, en particulier sur la membrane polymère. Il est cependant difficile de garder la température de la pile vraiment uniforme, un gradient de température existe entre l'entrée et la sortie du circuit de refroidissement [20]. Ce gradient pourrait être utilisé afin de favoriser le transport de l'eau et donc les performances électriques de la pile. De forts gradients thermiques par exemple, entraîneraient le transport de forts flux d'eau et cela permettrait de limiter les problèmes d'engorgement [146]. La simulation de ces phénomènes thermiques par des modèles thermiques est donc primordiale afin de pouvoir estimer correctement la façon dont une pile fonctionne lorsque son champ de température n'est pas uniforme.

Les modèles thermiques ne sont apparus que récemment dans la littérature, exception faite de l'article de Fuller et Newman [56] qui s'intéressaient déjà aux effets thermiques dans le cœur de la pile et qui soulignent l'importance d'une modélisation couplée des transferts de chaleur et de masse dans le cœur de pile pour décrire correctement le phénomène de sorption de l'eau dans la membrane et, par conséquent, son hydratation. Nguyen et white [83] ont développé un modèle bidimensionnelle (2D) de la PEMFC dans lequel ils ont mis en évidence un modèle de transfert de chaleur unidimensionnelle (1D) dans le sens de l'écoulement. Ce modèle ne considère que le changement de phase de l'eau dans les canaux de flux comme la seule source de chaleur permettant un transfert de chaleur par convection entre le gaz et le solide. Fuller et Newman [56] ont développé un modèle thermique pseudo-2D avec un transfert de masse (1D) traversant la membrane, et un transfert de chaleur (1D) dans la direction d'écoulement. Plus récemment, les effets de la température sur la diffusion de l'eau dans la membrane ont été modélisés par Yan et al. [147].

Les risques de déshydratation de la membrane (en particulier du côté anodique) à fortes températures de fonctionnement ou à fortes densités de courant sont mis en évidence à partir d'une modélisation des transferts couplés de chaleur et de masse dans la membrane seule.

Yi et Nguyen [148] ont repris le modèle de Nguyen et White [83] pour introduire les chaleurs de l'entropie et de l'irréversibilité de la réaction en même temps que la chaleur de changement de phase. Ce modèle permet de varier la température de la phase solide dans la direction de l'écoulement seulement, en supposant une température uniforme dans le sens à travers la membrane. Wöhr et al. [149] ont développé un modèle thermique (1D) pour le transfert de chaleur et de masse à travers la direction plane du « Stack » de la PEMFC. Tout en tenant compte des chaleurs entropiques et de celle due à l'irréversibilité de la réaction, les auteurs de ce travail ont pu avoir les profils de température à travers la membrane et prédire la température maximale en fonction du nombre de cellule contenu dans le stack. Rowe et Li [150] ont aussi développé un modèle (1D) en tenant compte de l'entropie, la chaleur dégagée par l'irréversibilité de la réaction et la chaleur de changement de phase, ils ont également tenu compte de la chaleur dégagée par effet joule dans la membrane et dans les électrodes. Depuis 2002, plusieurs études ont déjà été menées afin de modéliser les transferts thermiques dans une PEMFC.

D'autres travaux s'accordent sur l'importance de traiter de manière couplée les transferts de chaleur et les transferts de matière dans la pile. Ainsi, Djilali et al. [59] présentent les profils de température dans l'AME obtenus à partir d'un modèle monodimensionnel en régime permanent.

Le transport convectif des gaz réactif et de l'eau est pris en compte, mais l'eau reste sous forme vapeur. Weber et al. [151] et Wang [152] ont mis en place des modèles de transfert couplés d'eau et de la chaleur bidimensionnels prenant en compte les changements d'état de l'eau. Les flux d'eau dans les GDL ne sont pas calculés par diffusion mais sont estimés à partir des flux d'eau se vaporisant dans les électrodes et se condensant dans les canaux. Ces approches monodimensionnelles permettent une bonne compréhension des phénomènes dans le cœur de pile, mais les variations de concentrations ou de température dans les canaux, entraînant une répartition non uniforme des densités de courant dans la cellule, ne sont pas traitées.

2. Bilan d'énergie pour une Pile à combustible PEMFC

2.1. Bilan d'énergie pour un stack

Le bilan d'énergie pour un empilement (Stack) d'une pile PEMFC est décrit comme la somme des énergies entrantes qui est égale à la somme des énergies sortantes. Le bilan s'écrit comme suit [15] :

$$\sum Q_{in} - \sum Q_{out} = W_{el} + Q_{dis} + Q_c \quad (IV-1)$$

Avec :

Q_{in} = Chaleur des gaz réactifs entrant,

Q_{out} = Chaleur des gaz non consommé et chaleur produite par les réactifs,

W_{el} = Travail électrique généré,

Q_{dis} = Chaleur dissipée dans l'entourage,

Q_c = La chaleur évacuée par le système de refroidissement.

La chaleur est donc dégagée par les réactifs, les produits et perdue dans l'espace environnant. La chaleur résiduelle devrait être évacuée par le biais d'un système de refroidissement. Celle produite par une pile est associée aux pertes de tension. Pour une bonne estimation du bilan énergétique, il faudra tenir compte de l'énergie contenue dans les réactifs et de l'énergie électrique produite [26]. Le bilan de puissance pour un stack s'écrit :

$$\frac{J}{nF} \cdot H_{PCS} \cdot n_{cell} = \dot{Q}_{gen} + J \cdot V_{cell} \cdot n_{cell} \quad (IV-2)$$

Avec :

\dot{Q}_{gen} = Flux de chaleur générée par le stack, en [W]

n_{cell} = Nombre de cellule

V_{cell} = Tension de la cellule, en [V]

Si l'eau produite est sous forme liquide, le flux chaleur dégagée par le Stack s'écrit :

$$\dot{Q}_{gen} = (1,482 - V_{cell}) \cdot J \cdot n_{cell} \quad (IV-3)$$

Si l'eau produite est sous forme de vapeur, le flux chaleur dégagée par le Stack s'écrit :

$$\dot{Q}_{gen} = (1,254 - V_{cell}) \cdot J \cdot n_{cell} \quad (IV-4)$$

On peut aussi écrire un bilan se basant sur les enthalpies, ceux entrant seront les enthalpies de l'hydrogène, de l'oxygène et de la vapeur d'eau présente dans ces gaz réactifs.

Les enthalpies des flux sortant sont ceux de l'énergie électrique produites, des flux réactifs non consommés et de la chaleur perdue par rayonnement, convection ou par le système de refroidissement. Ce nouveau bilan peut s'écrire alors :

$$\sum (H_i)_{in} = W_{el} + \sum (H_i)_{out} + Q \quad (IV-5)$$

Le flux d'enthalpie d'un gaz sec, ou d'un mélange de gaz sec exprimé en [J. s⁻¹] s'écrit:

$$\dot{H} = \dot{m} \cdot c_p \cdot T \quad (IV-6)$$

Où :

\dot{m} = Débit massique du gaz ou du mélange gazeux, en [g. s⁻¹].

c_p = Chaleur spécifique, en [J. g⁻¹.K⁻¹].

Si on raisonne avec le pouvoir calorifique supérieur (PCS) d'un gaz, on écrit alors :

$$\dot{H} = \dot{m} \cdot (c_p \cdot T + H_{PCS}^0) \quad (IV-7)$$

H_{PCS}^0 , est l'enthalpie du gaz qui correspond à son PCS à 0°C, exprimé en [J. g⁻¹]; ces valeurs calorifiques sont usuellement rapportées à 25°C, ce qui fait que le PCS a besoin d'être calculé à la température voulue, [15], [153]. L'enthalpie de l'eau liquide s'écrit :

$$\dot{H} = \dot{m}_{H_2O(l)} \cdot c_{p,H_2O(l)} \cdot T \quad (IV-8)$$

L'enthalpie de la vapeur d'eau s'écrit :

$$\dot{H} = \dot{m}_{H_2O(g)} \cdot c_{p,H_2O(g)} \cdot T + \dot{H}_{fg}^0 \quad (IV-9)$$

2.2. Bilan d'énergie pour les composants et pour les gaz

L'équation généralisée du bilan énergétique pour l'assemblage membrane – électrode (MEA), pourra s'écrire sous la forme, [153] :

$$Q_s = Q_c + h_f \cdot A_f \cdot (T_e - T_{f,av}) + h_a \cdot A_a \cdot (T_e - T_{a,av}) \quad (IV-10)$$

Avec :

Q_c = Chaleur transmise par conduction dans la structure solide,

Q_s = Source de chaleur générée par la réaction électrochimique,

h_f, h_a = Coefficient de transfert de chaleur par convection du fuel H₂ (f) et d'air (a),

A_f, A_a = Surface d'échange avec le fuel H₂ (f) et l'air (a) respectivement,

$T_e, T_{f,av}$ et $T_{a,av}$ = Température de l'électrode, du fuel et de l'air respectivement.

2.3. Bilan d'énergie pour la phase gazeuse

Les gradients de température dans les canaux de flux sont généralement supposés dépendre uniquement de la convection du fait du transfert de masse et de chaleur des parois du canal jusqu'au gaz [154].

$$\sum_i n_i \cdot c_p \cdot \frac{\partial T_g}{\partial X} + \sum_i c_p \cdot \frac{\partial n_i}{\partial X} \cdot (T_g - T_s) + h_g \cdot B_g \cdot \frac{1}{a} \cdot (T_g - T_s) = 0 \quad (IV-11)$$

Où :

B_g = Rapport entre la surface d'échange gaz – chaleur et la surface de cellule,

T_g, T_s = Température du gaz et du solide,

h_g = Coefficient de transfert par convection calculé à partir de Nusselt, en [W. m⁻².K⁻¹].

$$h_g = Nu \cdot \frac{k}{d_h} \quad (IV-12)$$

Le nombre de Nusselt dépend de la géométrie du canal, du nombre de Reynolds et du nombre de Prandtl pour un écoulement laminaire.

2.4. Bilan d'énergie pour la structure solide

Le bilan d'énergie de la structure solide du Stack décrit la conduction de chaleur, la chaleur par convection (qui se transmet des canaux de flux vers la structure solide), et les enthalpies de réaction se produisant dans les termes sources [154].

$$\frac{1}{s} \cdot \sum_g h_g \cdot B_g \cdot (T_g - T_s) - \frac{1}{s} \left(\frac{\Delta H}{ne \cdot F} + V \right) \cdot J + K_x \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} = 0 \quad (\text{IV-13})$$

Avec K_x étant la conductivité thermique effective de la structure solide, avec :

$$K_x = \frac{\sum_h K_h \cdot \delta_h}{\sum_h \delta_h} \quad (\text{IV-14})$$

3. Le flux de chaleur dans les différentes couches de la pile PEMFC

La densité de flux de chaleur générée par la réaction électrochimique dans la couche catalytique anodique est donnée par [155].

$$\dot{q}_{ACL} = j \cdot \left(\eta_a - \frac{\Delta H_a - \Delta G_a}{nF} \right) \quad (\text{IV-15})$$

Avec :

ΔH_a = Enthalpie de la réaction à l'anode,

ΔG_a = Energie libre de Gibbs à l'anode.

On peut écrire cette densité de flux de chaleur en fonction du gradient de la température à travers la membrane :

$$\dot{q}_{ACL} = -k_{mem} \cdot \frac{dT}{dx} \quad (\text{IV-16})$$

k_{mem} = la conductivité thermique effective de la membrane, en $[W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$.

3.1. Transfert de chaleur par conduction

Un gradient de température dans une substance homogène donne lieu à un transfert d'énergie dans ce milieu. Le flux de chaleur traversant une section (A) de ce milieu possédant une conductivité thermique, selon l'axe (Ox), s'écrit :

$$\dot{q}_x = -k \cdot A \cdot \frac{dT}{dx} \quad (\text{IV-17})$$

En régime permanent, le transfert de chaleur est gouverné par l'équation :

$$\frac{d^2 T}{dx^2} = 0 \quad (\text{IV-18})$$

Dans le cas d'un transfert thermique à travers deux parois adjacentes avec une conductivité thermique différentes l'une de l'autre (deux matériaux différents), la condition à la limite est que la température aux interfaces adjacentes est la même [15].

$$\dot{q} = h_{tc} \cdot A \cdot \Delta T \quad (IV-19)$$

Avec :

h_{tc} = Coefficient de transfert par convection, en $[W.m^{-2}.K^{-1}]$;

A = Surface normale à la direction du flux de chaleur, en $[m^2]$;

ΔT = Différence de température entre la structure solide et le fluide.

Le flux de chaleur générée à l'intérieur de la pile peut être décrit par l'équation de Poisson, [156].

$$\frac{d^2T}{dx^2} + \frac{\dot{q}_{int}}{k} = 0 \quad (IV-20)$$

\dot{q}_{int} = la densité de flux de chaleur générée par unité de volume, elle est considérée comme la densité de flux de chaleur résultante de la résistance électrique et ionique, elle s'écrit :

$$\dot{q}_{int} = j^2 \cdot \rho_s \quad (IV-21)$$

Dans un milieu poreux, une conductivité thermique effective qui tient compte de la porosité du milieu (ε) est utilisée.

$$k_{eff} = -2k_s + \left[\frac{\varepsilon}{2k_s + k} + \frac{1 - \varepsilon}{3k_s} \right]^{-1} \quad (IV-22)$$

3.2. Dissipation de chaleur par convection naturel et par rayonnement

Le flux de chaleur perdu par le stack par convection naturelle et par rayonnement dans le milieu environnant s'écrit [15] :

$$\dot{Q}_{dis} = \frac{T_s - T_0}{R_{th}} \quad (IV-23)$$

Où :

T_s, T_0 = Température stack et du milieu environnant respectivement

R_{th} = Résistance thermique, $[K.W^{-1}]$, elle est donnée par :

$$R_{th} = \frac{1}{\frac{1}{R_c} + \frac{1}{R_R}} \quad (IV-24)$$

La résistance thermique par convection R_c s'écrit :

$$R_c = \frac{1}{h \cdot A_s} \quad (IV-25)$$

4. La gestion thermique d'une Pile PEMFC

Pour son fonctionnement consistant, la pile PEMFC doit être maintenue à une température désirée. Le contrôle en continue de la température d'une pile PEMFC passe par une bonne gestion thermique des différents flux qui apparaissent au cœur d'une pile. L'évacuation de ces flux est primordiale, et un système de refroidissement est donc à envisager.

4.1. Les systèmes de refroidissement

Il existe plusieurs méthodes de refroidissement d'un stack de pile à combustible PEMFC. Le choix d'une méthode dépend de la taille et de l'application de ce stack. Selon Shah [157], les stack dont la puissance est < 100 W peuvent être refroidis uniquement par l'air qui entre du côté de la cathode (considéré comme réactif), les stack dont la puissance varie entre 200 W et 2 kW peuvent être refroidis par des canaux d'air séparé de ceux des réactifs. Les stack dont la puissance est > 10 kW nécessitent un liquide de refroidissement. Faghri [158] avait brièvement décrit les enjeux du transfert thermique des stack d'une pile de type PEMFC. Dans Faghri [159], il présente la possibilité d'intégrer une pompe à chaleur dans la pile afin d'améliorer sa gestion thermique. Dans l'une de ses conceptions, il propose d'intégrer une pompe à chaleur dans la partie basse des plaques bipolaires. Reichler [160], a présenté de sa part une étude théorique sur les performances de refroidissement à travers les systèmes de refroidissement innovants pour les véhicules électriques à pile à combustible.

4.2. Refroidissement par convection du flux d'air à la cathode

C'est l'une des solutions les plus simples, cette méthode ne demande pas une architecture compliquée ou un fluide industriel de refroidissement. Ce système (figure IV.1) est souhaitable pour les petits Stack délivrant une faible puissance (< 100 W). La dissipation de la chaleur est assurée par le flux d'air considéré aussi comme réactif dans les canaux de flux du côté de la cathode. Par ailleurs, cette méthode n'offre pas un contrôle de la température du stack, elle dépend uniquement de la température et de l'humidité de l'air du milieu environnant, d'où la régulation de la température du Stack n'est pas assurée par cette méthode de refroidissement. Cette dernière nécessite aussi des canaux de flux plus large du côté cathodique comparé à ceux anodique, et par conséquent le volume du Stack devient plus important.

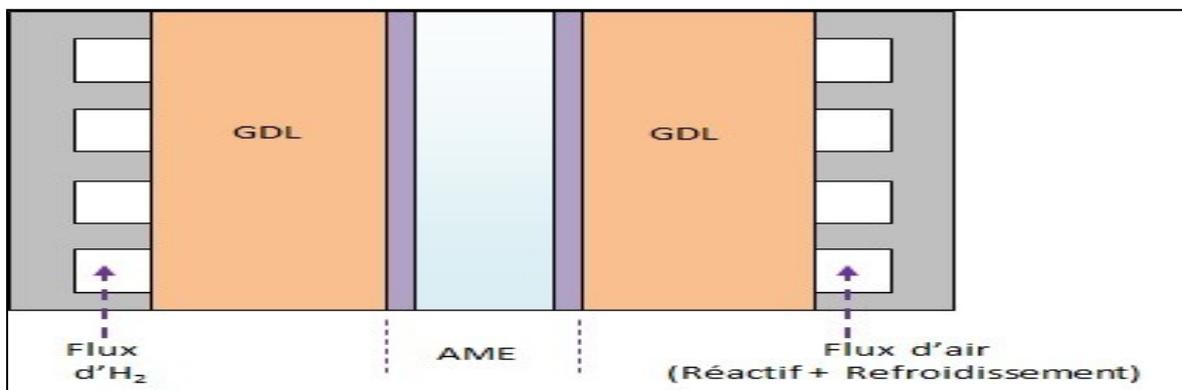


Figure IV.1 : Refroidissement par convection du flux d'air à la cathode

4.3. Refroidissement avec des canaux d'air séparés

Ce type de refroidissement est recommandé pour un stack dont la puissance est de quelques centaines de watts. La figure IV.2 illustre un schéma de cette méthode de refroidissement.

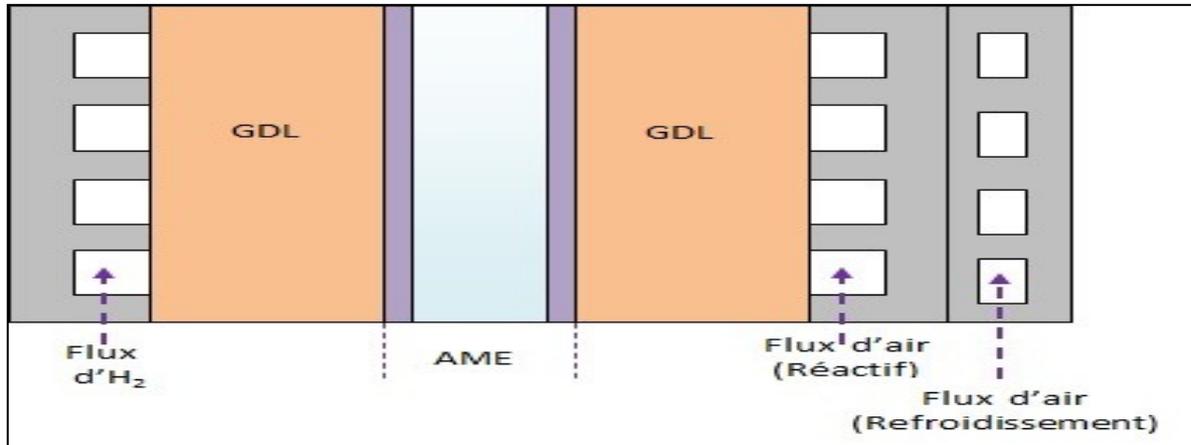


Figure IV.2 : Refroidissement avec canaux d'air séparés

4.4. Refroidissement par un liquide

Les propriétés thermiques (chaleur spécifique, conductivité thermique) d'un liquide est plus élevée que l'air ou même qu'un autre gaz. Ces liquides de refroidissement utilisés dans des canaux séparés dans la plaque bipolaire, sont utilisés dans les piles PEMFC de moyenne et Grande Puissance destinée à l'application automobile.

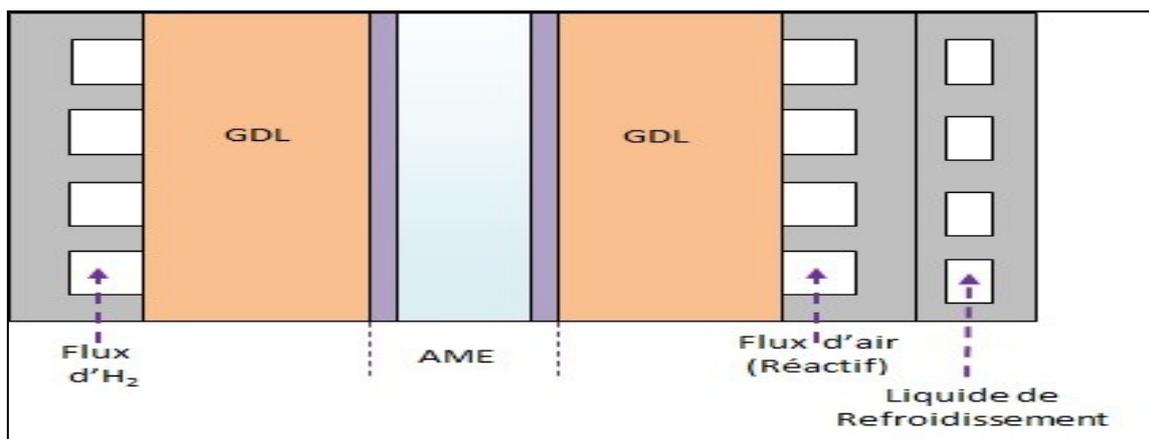


Figure IV.3 : Refroidissement par un liquide de refroidissement

4.5. Refroidissement par évaporation

L'enthalpie de vaporisation de l'eau est utilisée dans le refroidissement en injectant une quantité supplémentaire d'eau dans les flux des réactifs. La chaleur générée aux électrodes est prise (consommée) par l'eau pour changer son état en gardant la température constante, voir figure IV.4. Cette méthode contribue aussi à la prévention du phénomène d'assèchement de la membrane.

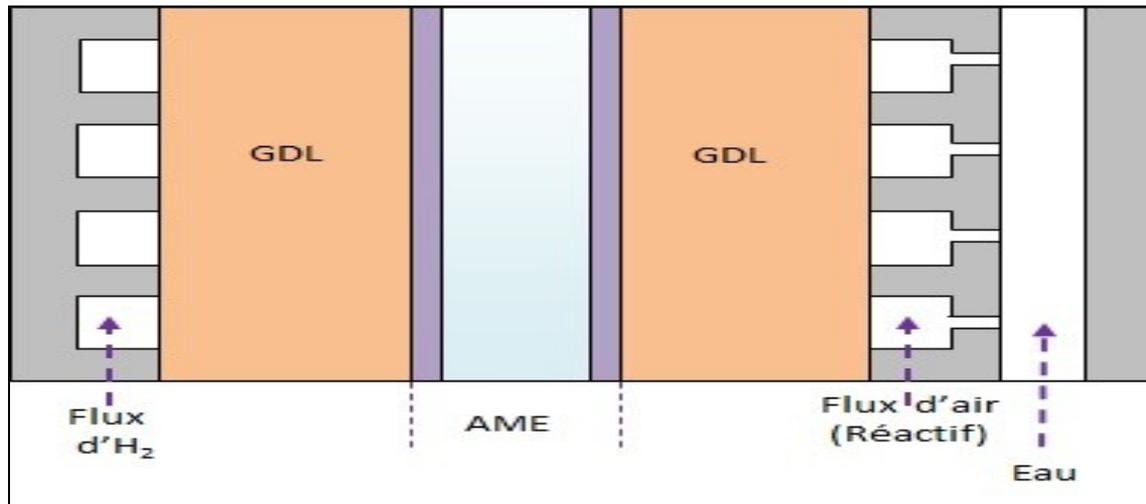


Figure IV.4 : Refroidissement par évaporation

4.6. Le refroidissement par dissipateur thermique intégré

Cette méthode est manifestement ingénieuse impliquant le phénomène de puits de chaleur, du fait qu'elle offre une transmission de chaleur efficace du stack par conduction thermique à travers le dissipateur ensuite par convection (naturelle ou forcée) vers le milieu environnant, voir figure IV.5.

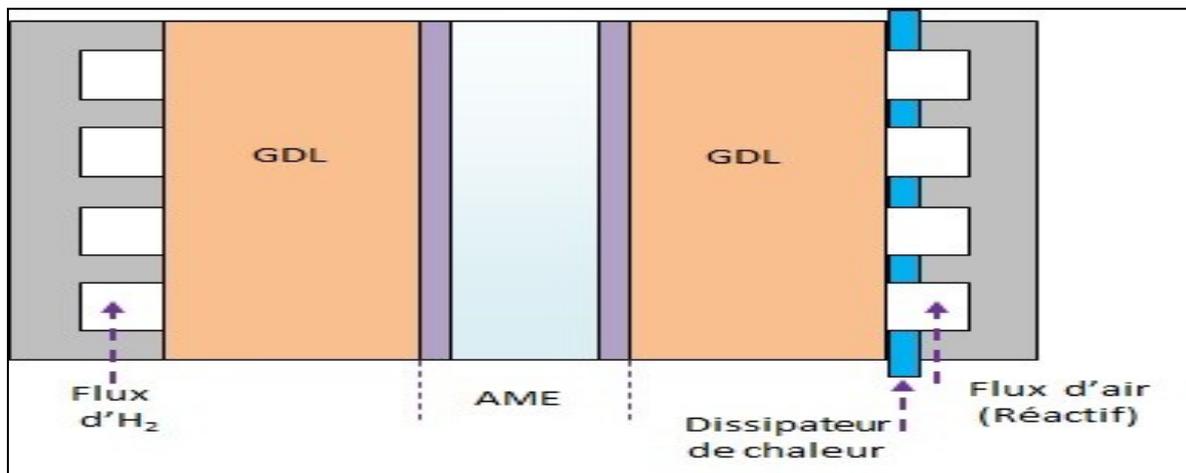


Figure IV.5 : Refroidissement par dissipateur thermique intégré

4.7. Le refroidissement par des plaques

C'est la solution que l'on trouve plus dans les stack des PEMFC, ces plaques sont préfabriquées et insérées dans la pile. Il existe même des plaques bipolaires perforées et conçues spécialement pour transporter le fluide de refroidissement (air, eau, ... etc.), en plus de l'hydrogène et de l'oxygène. Pour cette méthode, tout un système de contrôle devrait être envisagé, une régulation de la température serait indispensable pour éviter la déshydratation de la membrane ou son engorgement avec l'excès d'eau. La figure IV.6 présente un schéma type d'un système de refroidissement à plaques.

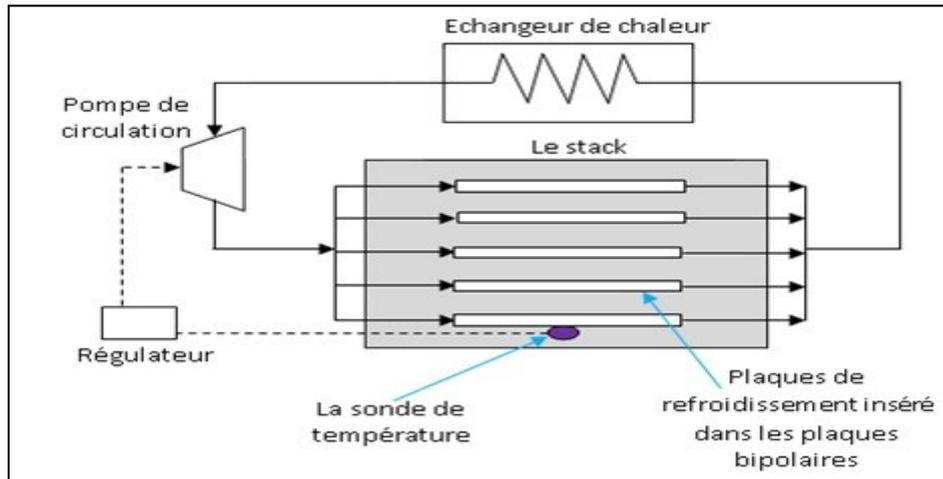


Figure IV.6 : Refroidissement par des plaques

5. L'effet de la température sur la performance de la pile PEM

Le paramètre « température » est d'une importance capitale influant directement ou indirectement sur les performances d'une pile PEM. En effet, la variation de la température affecte les phénomènes reliés à la cinétique de la réaction, le transport de l'eau, le taux d'humidité, la conductivité de la membrane, la tolérance du catalyseur et la dissipation de chaleur. Une bonne revue concernant le rôle de la température dans les piles à combustible PEM a été présentée par Zhang et al. [161] visant aussi le développement des PEMFC à haute température. Song et al. [162] ont étudié expérimentalement les performances de la membrane Nafion® 112 qui constitue une pile à combustible PEM. Les auteurs ont conclu que les performances de la pile accroissent avec l'augmentation de la température allant de celle ambiante à celle égale à 80°C. Ils ont aussi constaté qu'à faible densité de courant ($< 0,4 \text{ A/cm}^2$), l'augmentation de la température diminue les performances de la pile ; pour des densités de courant élevées ($> 0,4 \text{ A/cm}^2$), l'augmentation de la température implique une augmentation des performances. Dans leurs expériences, ils ont trouvé que la meilleure performance de la pile a été observée aux environs de 80°C, avec une pression absolue de 3 bars et une humidité relative de 100%.

6. Les sources de chaleur dans une pile à combustible PEM

Wang [163] a mentionné, dans sa revue concernant la modélisation des piles à combustible PEM, que dans la plupart des travaux de modélisation, le dégagement de chaleur lié au changement d'entropie a été toujours négligé. Il existe un bon nombre de travaux de modélisation des piles à combustible allant des modèles simples empiriques aux modèles CFD complexes. L'existence des revues dans la littérature telles que [164-166] indiquent clairement l'ampleur des recherches en cours partout dans le monde sur la thématique des piles à combustible PEM. Dans le travail de Hashmi [167], il est bien expliqué que dans la littérature il n'y a pas de consensus sur l'ampleur et la localisation de la production de chaleur réversible à chaque électrode. Plusieurs études de modélisation (non-isotherme) des piles à combustible [168] [169][170], se sont appuyées sur les résultats de Lampinen [171] pour le changement d'entropie qui prévoit que toute la chaleur réversible est produite à la cathode.

Wöhr et al. [149] ont utilisés des valeurs différentes pour le changement d'entropie à l'anode et à la cathode, sauf que le changement d'entropie total (pour l'ensemble de la réaction) ne correspondait pas avec le changement d'entropie des deux demi-réactions.

Par conséquent, les résultats montrent une asymétrie dans la génération de chaleur dans les électrodes. Ramousse et al. [172], ont suggérés que la réaction d'oxydation d'hydrogène est très exothermique tandis que la réaction de réduction d'oxygène est endothermique.

6.1. Les canaux de refroidissement

Peu de revues existent dans la littérature traitant la thématique des canaux de refroidissement dans les piles à combustible PEM. En revanche, pas mal d'études ont été entamées sur le transport de la chaleur et de l'eau dans ce même type de pile à combustible et pour ses différentes couches.

Chen et al. [173] ont étudié numériquement différents types de méthodes de refroidissement (canaux parallèles et en serpent). Ils ont utilisé un critère pour l'uniformité de la température appelée IUT (Index of Uniform Temperature). Dans leurs simulations, ils ont utilisés le flux de chaleur uniforme généré par la pile.

A l'entrée du canal, ils ont spécifié la valeur du débit massique et la vitesse d'écoulement. Tandis qu'ils n'ont rien mentionné pour la sortie du canal.

Ils ont supposé que la surface environnante aux plaques de refroidissement est adiabatique, et que la surface entourant le long du bord de la plaque plate est petite.

Pour le transfert de chaleur de la structure solide au fluide, le coefficient de transfert de chaleur par convection est estimé à partir d'une corrélation prenant en compte les transferts de chaleur conjugués.

En conclusion de leurs travaux, ils ont bien constaté que le refroidissement avec des canaux en serpent est mieux que le type parallèle au détriment de la perte de charge.

Choi et al. [174] ont analysé numériquement les performances du système de refroidissement à plaques dans la Pile à combustible PEM. Ces travaux sont similaires à ceux de Chen et al. [173]. Ils ont étudié les deux types de configuration des panneaux (parallèles et en serpent), en utilisant la température maximale de la surface comme critère d'optimisation. Ils ont aussi utilisé un flux de chaleur uniforme pour la génération de la chaleur et ont analysé pour trois valeurs différentes du flux de chaleur, le cas où il y a une, trois et enfin cinq unités de cellules dans un stack. A partir de leurs résultats, ils ont conclu que la température maximale de surface croît linéairement, le flux de chaleur accroît de sa part pour leurs deux conceptions particulières à deux nombres de Reynolds différents.

Yu et al. [175] ont examiné la conception de quatre MPSFF (Multi-Pass Serpentine Flow-Field) avec deux configurations ; en serpent ou en spirale classique pour les plaques de refroidissement des piles à combustible PEM. Ils ont utilisé le critère (IUT) pour comparer les configurations comme précédemment définis par Chen et al. [173]. Ils ont comparé les configurations avec la température maximale de surface et avec la différence de température de surface (maximale et minimale).

Pour la géométrie, ils ont préféré la symétrie pour réduire le nombre de nœuds dans leurs simulations et donc cela va limiter l'utilisation de mêmes valeurs de flux de chaleur des deux côtés de la plaque de refroidissement.

Trois différentes valeurs de flux de chaleur uniforme sont utilisées dans la simulation pour couvrir la plage de fonctionnement normal de la pile à combustible PEM. La vitesse est introduite comme une condition à la limite à l'entrée du canal. Leurs résultats suggèrent que le (IUT) décroît et la perte de pression accroît autant que le nombre de Reynolds accroît dans les six configurations.

La conception dite de MPSFF est motivée par l'étude de Xu et al. [176] pour les structures de champ d'écoulement des réactifs pour pile à combustible PEM, qui est basée sur la reformation d'un champ d'écoulement en un seul serpentin de telle sorte que la différence de pression entre les canaux d'écoulement adjacents améliore l'écoulement forcé dans le plan à travers l'électrode poreuse, comme un champ d'écoulement interdigité.

6.2. Localisation et quantification des sources de chaleur

Il est tout d'abord nécessaire de connaître la répartition spatiale et l'intensité des sources de chaleur. Les quantités de chaleur produites dans une pile PEM en fonctionnement sont de trois types : la chaleur due à la réaction électrochimique, la chaleur due au passage du courant (effet Joule) et la chaleur due aux changements de phase de l'eau [19].

6.2.1. Dans la membrane polymère

Au niveau de la membrane, l'effet Joule est provoqué par la résistance au transfert protonique. Il est à noter que la résistance calculée est celle de la membrane dans sa globalité. Les variations de conductivité dans l'épaisseur de la membrane sont négligées, et la source de chaleur associée à l'effet Joule est uniformément répartie dans son épaisseur. Cette densité volumique de flux de chaleur (\dot{q}_J), exprimée en $[W.m^{-3}]$ [172], s'écrit :

$$\dot{q}_J = \frac{R_m \cdot j^2}{e_m} \quad (IV-26)$$

Où :

R_m = Résistance électrique de la membrane, en $[\Omega.cm^2]$

e_m = Epaisseur de la membrane, [cm]

6.2.2. Dans les électrodes

Les réactions d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène à la cathode sont exothermiques et la production de chaleur y est supposée homogène. L'eau est produite au niveau des agglomérats réactionnels et elle est supposée y apparaître sous forme liquide. Cependant, trois sources de chaleur sont observées au niveau des électrodes :

- Flux de chaleur (réversible) dégagée par la réaction électrochimique (variation des entropies de chaque demi-réaction),
- Flux de chaleur (irréversible) d'activation électrochimique des réactions,
- Flux de chaleur de changement de phase (de sorption).

Pour l'anode on écrit :

$$\dot{Q}_a = \dot{Q}_a^{reac} + \dot{Q}_a^{act} + \dot{Q}_a^{sorp} \quad (IV-27)$$

Et pour la cathode

$$\dot{Q}_c = \dot{Q}_c^{reac} + \dot{Q}_c^{act} + \dot{Q}_c^{sorp} \quad (IV-28)$$

6.2.3. Flux de chaleur de la réaction

La chaleur totale dégagée par la réaction dans les deux électrodes Q^{reac} en $[\text{J.mol}^{-1}]$, s'exprime en fonction de la variation d'entropie ΔS^{rev} [19], telle que :

$$Q^{\text{reac}} = -T \cdot \Delta S^{\text{rev}} \quad (\text{IV-29})$$

Sørensen et Kjelstrup [177] indiquent que $\Delta S^{\text{rev}} = 163,12 [\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}]$, pour $T = 353 \text{ K}$. La densité de flux de chaleur \dot{Q}^{reac} exprimé en $[\text{kW.m}^{-2}]$ correspondant est écrite pour une densité de courant donnée (i), et pour de l'eau sous forme liquide :

Pour le flux de chaleur à l'anode on écrit :

$$\dot{Q}_a^{\text{reac}} = \frac{j}{2F} \cdot Q_a^{\text{reac}} \quad (\text{IV-30})$$

Et pour la cathode :

$$\dot{Q}_c^{\text{reac}} = \frac{j}{2F} \cdot Q_c^{\text{reac}} \quad (\text{IV-31})$$

Les deux électrodes sont donc des sources de chaleur. Cependant, peu de valeurs pertinentes existent au sujet de la demi-réaction se produisant à l'anode, les auteurs de [178] et [179] estiment que la réaction est alors athermique. L'intégralité de la chaleur est alors considérée produite dans l'électrode cathode, d'après leurs résultats on aura seulement à considérer le flux de chaleur pour la cathode :

$$\dot{Q}_c^{\text{reac}} = -48,7 \cdot \frac{j}{2F} \quad (\text{IV-32})$$

6.2.4. Flux de chaleur d'activation électrochimique des réactions

L'irréversibilité des réactions électrochimiques se traduit par des surtensions aux électrodes [180]. D'après la théorie du complexe activé ces réactions électrochimiques sont responsables de la dégradation d'une partie de l'énergie créée par la réaction [172]. L'écriture de la loi de Butler-Volmer modélisant les phénomènes d'activation de réactions ou la modélisation des transferts couplés de masse et de charge au niveau de l'électrode permettent d'estimer les sources de chaleur correspondantes. Ces quantités de chaleur s'écrivent en fonction de la variation d'entropie telles que :

$$Q_a^{\text{act}} = -T \cdot \Delta S_a^{\text{irr}} \quad (\text{IV-33})$$

Et

$$Q_c^{\text{act}} = -T \cdot \Delta S_c^{\text{irr}} \quad (\text{IV-34})$$

Rappelons que ces irréversibilités sont responsables des surtensions anodiques (η_a), et cathodiques (η_c), elles sont donc estimées à partir du modèle de transport. Le flux de chaleur dégagé par ces surtensions est calculé comme suit [172] :

$$\dot{Q}_a^{\text{act}} = |\eta_A| \cdot j \quad (\text{IV-35})$$

Et

$$\dot{Q}_c^{\text{act}} = |\eta_C| \cdot j \quad (\text{IV-36})$$

La surtension à l'anode est supposée négligeable par rapport à celle à la cathode, on a $\dot{Q}_a^{\text{act}} = 0$. Quant à la surtension cathodique, elle dépend de la quantité d'eau dans les électrodes [19].

6.2.5. Dans les GDL

Pour la chaleur de changement de phase, l'eau se trouve à la fois sous forme vapeur (dans les GDL) et sous forme liquide dans la membrane, elle peut changer d'état dans l'épaisseur de la pile. Deux mécanismes de changement de phase sont à considérer : le changement de phase dans une GDL et le changement de phase aux interfaces avec la membrane polymère.

En effet, l'eau dans la membrane et l'eau produite sont sous forme liquide, l'eau pénétrant dans la membrane se condense, provoquant ainsi un dégagement de chaleur ; à sa sortie elle doit se vaporiser, (Si dans les pores des électrodes la pression de vapeur est inférieure à la pression de vapeur saturante, l'eau produite ou celle qui sort de la membrane se vaporise), créant alors un puits de chaleur. La connaissance du flux d'eau traversant la membrane et de l'enthalpie de sorption de l'eau dans la membrane, respectivement $N_{\text{H}_2\text{O}}^m$ et $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sorp}}$, suffit pour déterminer l'intensité des sources ou puits de chaleur correspondants. Il convient donc de prendre en compte la quantité de chaleur produite ou consommée lors de la sorption (adsorption ou désorption) de l'eau à la surface de la membrane et de la désorption de l'eau produite dans l'électrode.

Les phénomènes de sorption traduisent donc l'équilibre entre une phase liquide (adsorbée) et une phase gazeuse (désorbée) au niveau d'une interface. Les transferts sont donc soumis à un changement de phase à cette interface.

Plusieurs auteurs se sont attachés à mesurer l'enthalpie de sorption de l'eau dans une membrane polymère de type Nafion®. Watari et al. [181] présentent une revue des valeurs utilisées dans la littérature et relèvent des valeurs variant entre 42 et 52 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ selon la teneur en eau de la membrane ou de son prétraitement. Cependant, aucune corrélation claire entre les valeurs mesurées et les conditions expérimentales n'a été relevée. Plus récemment, Burnett et al. [182] ont effectué des mesures sur du Nafion®112 et ont obtenu des valeurs comprises entre 43 et 60 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Il n'est actuellement pas possible de connaître précisément l'enthalpie de sorption en fonction des conditions opératoires. On peut remarquer que les valeurs mesurées sont proches de la chaleur latente de vaporisation de l'eau L_{vap} (Atkins et De Paula [183] donnent $L_{\text{vap}} = 41,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 353 K). Dans la suite, l'enthalpie de sorption de l'eau dans la membrane sera considérée égale à la chaleur latente de vaporisation de l'eau L_{vap} [19].

D'après Ramousse et al. [172], le caractère algébrique des flux d'eau calculés permet de traiter de la même façon la sorption et la désorption. Les densités de flux de chaleur sont exprimés en $[\text{W}\cdot\text{m}^{-2}]$:

$$\dot{Q}_a^{\text{sofp}} = \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sofp}} \cdot N_{\text{H}_2\text{O}}^a \quad (\text{IV-37})$$

Et

$$\dot{Q}_c^{\text{sofp}} = -\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sofp}} \cdot N_{\text{H}_2\text{O}}^c \quad (\text{IV-38})$$

Afin que la production d'eau sous forme de liquide à la cathode soit engendrée on écrit :

$$N_{\text{H}_2\text{O}}^c = N_{\text{H}_2\text{O}}^a + \frac{j}{2F} \quad (\text{IV-39})$$

6.2.6. Evaporation et condensation de l'eau

Lorsque l'eau est sous forme liquide dans une partie de la GDL et sous forme vapeur dans l'autre. A l'interface entre ces deux zones, l'eau change donc d'état et il y aura production (ou absorption) de la chaleur [19]. La quantité de chaleur nécessaire à la vaporisation ou celle dégagée par la condensation d'un flux d'eau est estimée à partir de la chaleur latente de vaporisation telle que :

$$\dot{Q}^{\text{cond}} = L_{\text{vap}} \cdot N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap} \rightarrow \text{liq}} \quad (\text{IV-40})$$

Et pour la vaporisation

$$\dot{Q}^{\text{vapo}} = -L_{\text{vap}} \cdot N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq} \rightarrow \text{vap}} \quad (\text{IV-41})$$

Avec :

$N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap} \rightarrow \text{liq}}$ = Densité de flux molaire d'eau vapeur se condensant, en $[\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$.

$N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq} \rightarrow \text{vap}}$ = Densité de flux molaire d'eau liquide se vaporisant, en $[\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$.

Ces densités de flux d'eau sont estimées à partir du modèle hydrique qu'on trouve dans la littérature. En outre, le passage de particules chargées dans un milieu entraîne, comme déjà cité, un dégagement de chaleur par effet Joule. Les GDL et électrodes sont constituées de matériaux carbonés bons conducteurs électroniques, leurs résistances électrique est faible et on néglige la production de chaleur par effet Joule due au passage des électrons dans les électrodes, les GDL, mais également dans les plaques bipolaires.

Le contact électrique des différentes couches est supposé parfait. En résumé, 3 sources (ou puits) de chaleur coexistent dans l'épaisseur de la pile. La première catégorie est localisée au niveau des électrodes et correspond aux chaleurs de réaction, de surtensions et d'adsorption/désorption. La seconde consiste en des sources de chaleur ponctuelles dans les GDL lorsqu'il y a un changement de phase de l'eau. Et enfin la troisième est une source de chaleur "volumique" est située dans la membrane.

La figure IV. 7 permet d'illustrer la localisation des sources de chaleur dans l'épaisseur d'une cellule de la pile PEM. Dans les GDL, les flux d'eau sont supposés orientés de l'électrode vers les GDL.

Afin de tout illustré dans cette figure, l'eau changeant d'état dans l'épaisseur de la GDL, la chaleur nécessaire à la vaporisation du flux d'eau liquide sont prise en compte.

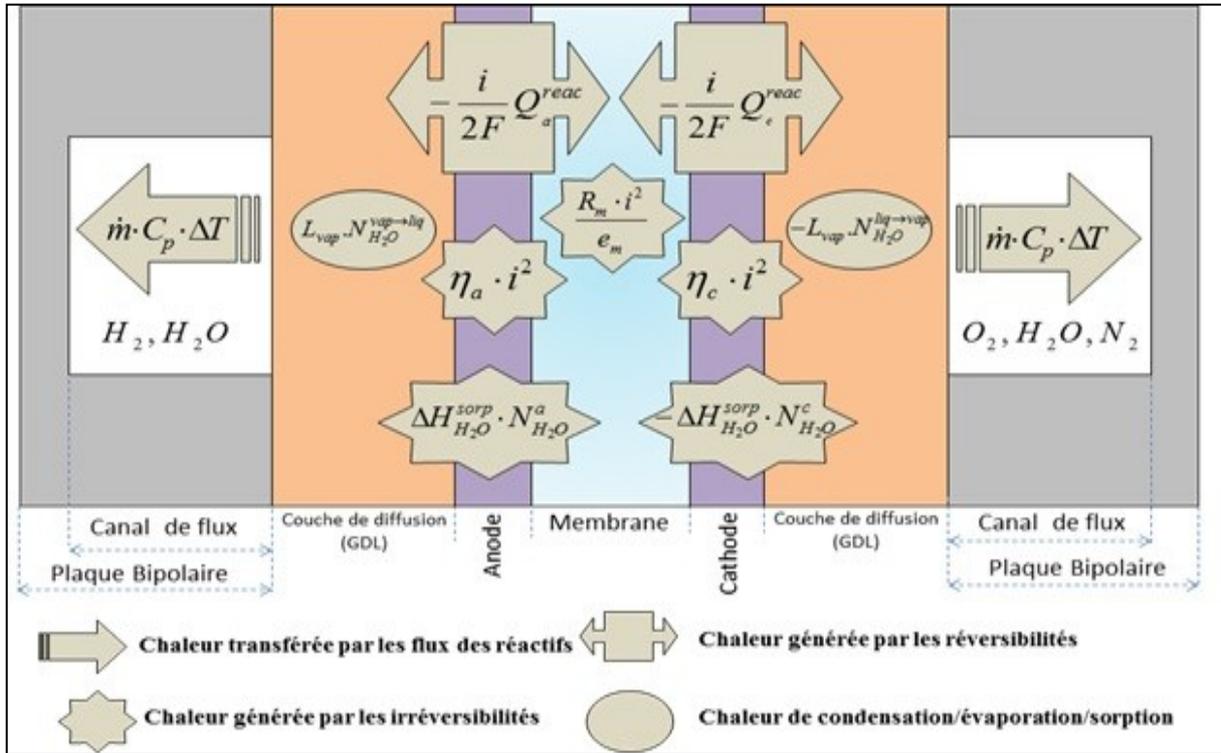


Figure IV.7 : Les expressions des sources de chaleur dans une pile PEM

D'une manière différente, pour connaître l'énergie thermique produite il convient d'enlever l'énergie électrique de l'énergie chimique totale disponible pour la réaction. De plus, l'eau présente dans la pile peut se trouver sous forme liquide ou sous forme vapeur. Il est alors nécessaire de prendre en compte la chaleur de changement de phase, dégagée ou absorbée dans le cœur de la pile à combustible. La chaleur totale produite par la pile dépend du point de fonctionnement. Elle est donnée par :

$$Q_{\text{total}} = \left(\frac{\Delta H(T, P)}{2F} - E(T, P) \right) \cdot J + Q_{H_2O} \quad (\text{IV-42})$$

Avec :

$\Delta H(T, P)$ = Enthalpie de la réaction quand l'eau est produite sous forme liquide,

$E(T, P)$ = Tension aux bornes de la pile (fonction de J),

Q_{H_2O} = Quantité de chaleur résultant des changements de phase de l'eau,

J = Courant électrique délivré, en [A].

7. Distribution de la température entre deux cathodes : Etude de cas

Dans cette partie, nous proposons d'étudier la distribution de la température aux interfaces des composants d'une cellule élémentaire de la PEMFC présentée dans la figure IV. 8 :

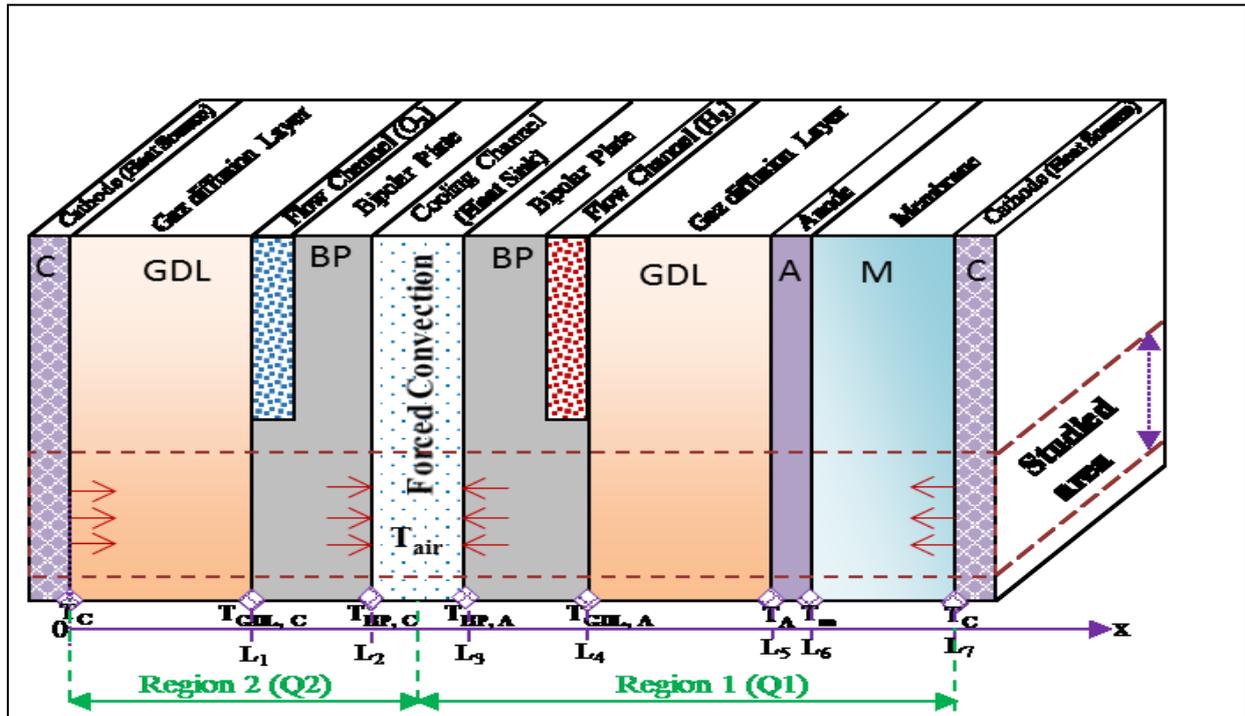


Figure IV.8 : La cellule élémentaire à étudier

Le domaine à étudier est constitué de plusieurs interfaces partagées en deux régions séparées par un canal de refroidissement. La chaleur mise en valeur dans ce modèle est celle dégagée par la réaction électrochimique irréversible et la chaleur entropique (~90% de la chaleur totale dégagée par une cellule), la chaleur dégagée par effet joule du fait de la résistance ohmique de la membrane (~10%) ne sera pas considérée dans cette étude de cas. Cette chaleur est localisée dans la cathode de chaque région « Heat Source », elle sera ainsi transférée par conduction thermique à travers les différentes couches de la cellule jusqu'au puits de chaleur (canal de refroidissement) désigné « Heat Sink ». La densité de flux de chaleur à extraire par le canal de refroidissement est la somme des deux densités de flux de chaleur en provenance des deux régions considérées, elle peut être exprimée comme suit :

$$\dot{Q}_{\text{ext}} = \dot{Q}_1 + \dot{Q}_2 \quad (\text{IV-43})$$

Avec (\dot{Q}) , la quantité de chaleur extraite par le canal de refroidissement ou dégagée par les deux régions, elle est exprimée en $[\text{W} \cdot \text{m}^{-2}]$. En supposant que la température de la cathode est uniforme et constante (condition de Dirichlet), le bilan thermique de la région (1) s'écrit :

$$\dot{Q}_1 = \frac{T_C - T_{\text{BP},A}}{\frac{e_m}{\lambda_m} + \frac{e_A}{\lambda_A} + \frac{e_{\text{GDL}}}{\lambda_{\text{GDL}}} + \frac{e_{\text{BP}}}{\lambda_{\text{BP}}}} = h_{\text{air}} \cdot (T_{\text{BP},A} - T_{\text{air}}) \quad (\text{IV-44})$$

Avec :

T_i : Température de l'interface (i), en [K]

e_i : Epaisseur de l'interface (i), en [m]

h : Coefficient de convection thermique, en [$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$]

λ : Conductivité thermique, en [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]

De même pour la région (2) :

$$\dot{Q}_2 = \frac{T_C - T_{BP,C}}{\frac{e_{GDL}}{\lambda_{GDL}} + \frac{e_{BP}}{\lambda_{BP}}} = h_{\text{air}} \cdot (T_{BP,C} - T_{\text{air}}) \quad (\text{IV-45})$$

Le coefficient de convection thermique (h) est déterminé en fonction de la géométrie du canal de refroidissement et du type d'écoulement. Le tableau IV.1 résume les valeurs numériques utilisées pour cette simulation.

Tableau IV. 7 : Valeurs numériques de la simulation

Paramètres	Valeurs numériques
e_m/λ_m	183 μm / 0,36
e_A/λ_A	20 μm / 0,8
e_{GDL}/λ_{GDL}	250 μm / 1,25
e_{BP}/λ_{BP}	6 mm / 15
T_{air}	30 °C
T_c	80 °C
$T_{\text{moy}} = T_{BP} + T_{\text{air}} / 2$	54 °C
a/b (canal de refroidissement)	6/2
Nombre de Reynolds Re (à $3\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	494
Nombre de Prandtl Pr	0.7
Nombre de Nusselt Nu (écoulement laminaire interne)	3.96
h_{air}	35

La distribution de la température est obtenue à partir de la loi de Fourier :

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + S \quad (\text{IV-46})$$

Pour un transfert de chaleur monodimensionnel en régime permanent et sans terme source, on peut écrire :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0 \quad (\text{IV-47})$$

La solution de cette équation est sous la forme :

$$T(x) = c_1 \cdot x + c_2 \quad (\text{IV-48})$$

Les constantes C_1 et C_2 sont déterminées à partir des conditions aux limites présentées dans le tableau IV.2. Les résistances thermiques sont regroupées dans le tableau IV.3 :

Tableau IV. 8 : Les conditions aux limites du modèle

Interfaces	Conditions aux limites
$x = 0$	$T(0) = T_C$
$x = L_1$	$T(L_1) = T_{GDL,C}$
$x = L_2$	$T(L_2) = T_{BP,C}$
$x = L_3$	$T(L_3) = T_{BP,A}$
$x = L_4$	$T(L_4) = T_{GDL,A}$
$x = L_5$	$T(L_5) = T_A$
$x = L_6$	$T(L_6) = T_m$
$x = L_7$	$T(L_7) = T_C$

Tableau IV. 9 : Les résistances thermiques de différents éléments du modèle

Éléments	Expressions
Membrane (m)	$R_m = e_m / \lambda_m$
Anode	$R_A = e_A / \lambda_A$
Couche de diffusion GDL	$R_{GDL} = e_{GDL} / \lambda_{GDL}$
Plaque bipolaire BP	$R_{BP} = e_{BP} / \lambda_{BP}$
Région (1)	$R_1 = R_m + R_A + R_{GDL} + R_{BP}$
Région (2)	$R_2 = R_{GDL} + R_{BP}$

Les équations donnant les températures interfaciales sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau IV. 10 : Récapitulatif des températures interfaciales

Interfaces	Température
$x = 0$	T_C
$x = L_1$	$T_{GDL,C} = (T_C + ((R_{GDL}/R_{BP}) \cdot T_{BP,C})) / ((R_{GDL}/R_{BP}) + 1)$
$x = L_2$	$T_{BP,C} = (T_C + (h_{air} \cdot R_2 \cdot T_{air})) / ((h_{air} \cdot R_2) + 1)$
$x = L_3$	$T_{BP,A} = (T_C + (h_{air} \cdot R_1 \cdot T_{air})) / ((h_{air} \cdot R_1) + 1)$
$x = L_4$	$T_{GDL,A} = (h_{air} \cdot R_{BP} \cdot (T_{BP,A} - T_{air})) + T_{BP,A}$
$x = L_5$	$T_A = ((R_{GDL}/R_{BP}) \cdot (T_{GDL,A} - T_{BP,A})) + T_{GDL,A}$
$x = L_6$	$T_m = (T_C + ((R_m/R_A) \cdot T_A)) / ((R_m/R_A) + 1)$
$x = L_7$	T_C

Les équations permettant de voir le profil des températures pour chaque élément de la cellule sont présentées dans le tableau IV.5 :

Tableau IV. 11 : Récapitulatif des équations donnant les profils des températures

Distances	Distribution de la température
$0 \rightarrow L_1$	$T(x) = \left[\left(\frac{T_{GDL,C} - T_c}{e_{GDL}} \right) \cdot x \right] + T_c$
$L_1 \rightarrow L_2$	$T(x) = \left[\left(\frac{T_{BP,C} - T_{GDL,C}}{e_{BP}} \right) \cdot x \right] + T_{GDL,C}$
$L_7 \rightarrow L_6$	$T(x) = \left[\left(\frac{T_m - T_c}{e_m} \right) \cdot x \right] + T_c$
$L_6 \rightarrow L_5$	$T(x) = \left[\left(\frac{T_A - T_M}{e_A} \right) \cdot x \right] + T_m$
$L_5 \rightarrow L_4$	$T(x) = \left[\left(\frac{T_{GDL,A} - T_A}{e_{GDL}} \right) \cdot x \right] + T_A$
$L_4 \rightarrow L_3$	$T(x) = \left[\left(\frac{T_{BP,A} - T_{GDL,A}}{e_{BP}} \right) \cdot x \right] + T_{GDL,A}$

La distribution de la température dans la cellule est présentée dans la figure IV.9 :

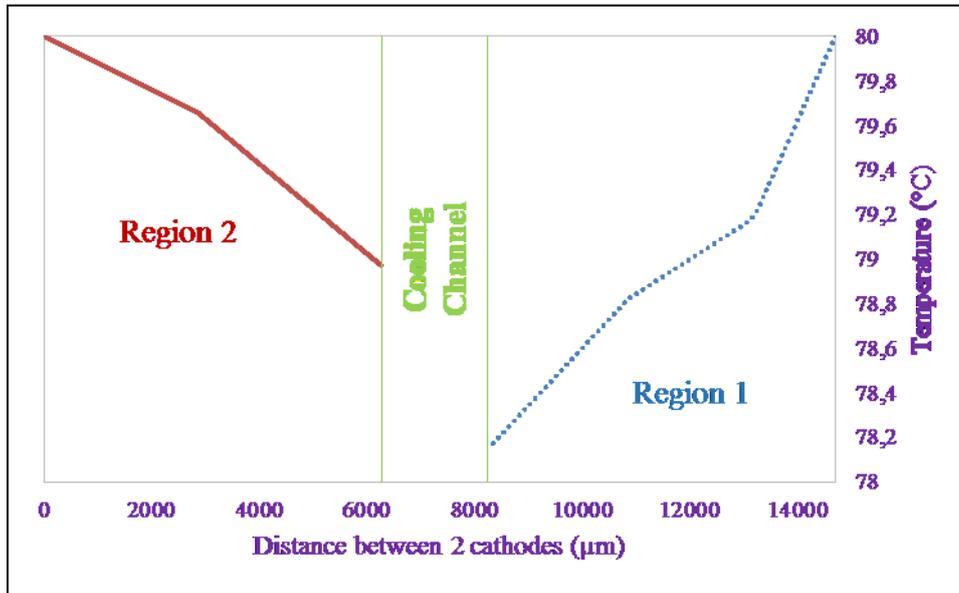


Figure IV.9 : Distribution de la température dans la cellule

On peut constater que la différence de température entre la source de chaleur (la cathode) et le puits de chaleur (le canal de refroidissement), ne peut excéder 1,5 °C pour les deux régions, ce qui nous incite à considérer la cellule comme isotherme.

Conclusion

La modélisation des transferts thermiques dans le cœur de pile est primordiale pour une analyse fine des performances d'une pile à combustible. La dépendance des phénomènes de transports de masse et de charge vis à vis de la température montre bien l'importance d'une évaluation du champ de température dans le cœur de pile.

Le modèle thermique élaboré dans ce chapitre nous a permis d'évaluer une différence de température (d'environ 1,5 °C) dans une zone située entre deux cathodes. Ce résultat fait l'objet d'une recommandation dans le travail de Chupin [19]. Ce gradient ne devrait pas augmenter faute de quoi l'assèchement (voir même la détérioration) de la membrane pourra engendrer un arrêt dans le fonctionnement de la pile. Il est donc à prévoir une bonne gestion thermique de la pile.

De manière générale l'évacuation de la chaleur se traduit par un échauffement des gaz et de l'eau de refroidissement dans la plaque bipolaire. Ainsi, cette modélisation globale constitue la base à coupler avec une modélisation du transfert de masse et de charge le long des canaux d'alimentation. Cette modélisation nous a aussi fourni des éléments sur le risque de saturation dans les diffuseurs. Un risque de condensation de l'eau dans les diffuseurs pourra alors s'ajouter, il pourra réduire l'accès des gaz aux électrodes, entraînant par conséquent une chute brutale des performances de la pile.

La consommation des réactifs et l'évacuation de la chaleur et de l'eau dans les canaux de flux sont responsables d'une forte hétérogénéité dans la distribution des densités de courant dans la cellule.

Dans notre cas, la chaleur produite est évacuée par la circulation de l'air entre les plaques bipolaires, elle peut, par une technique différente, être évacuée par le biais du flux des gaz d'alimentation et de l'eau de refroidissement dans la plaque bipolaire. Il serait alors intéressant de pouvoir évaluer l'échauffement des gaz et de l'eau de refroidissement entre l'entrée et la sortie de la plaque bipolaire, afin de pouvoir décrire les variations de température dans le plan de la cellule.

Chapitre V

Le couplage des phénomènes de transfert

Chapitre V

Le couplage des phénomènes de transfert

Introduction

1- Influence des conditions opératoires

Mise en œuvre du modèle mathématique

Conditions mises en jeu

Effet du changement de la Température de la pile

Effet du changement de pression

Effet du changement de l'humidité relative de l'air

2- Visualisation numérique des transferts couplés

Visualisation du transfert de masse dans les GDE

La mise en œuvre du modèle choisi

Maillage et conditions aux limites

Résultats obtenus

Influence de la vitesse d'écoulement d'air : Etude d'optimisation

Résultats et discussion

Validation des résultats

Conclusion

Introduction

L'étude du couplage des phénomènes de transfert contribue à la compréhension du mode de fonctionnement réel de la pile PEM, et éventuellement à faire son diagnostic. Dans ce chapitre, nous allons étudier l'influence des conditions opératoires sur les performances électriques. Par la suite, nous proposons une simulation d'une cellule de PEMFC selon 3 dimensions avec un outil de calcul CFD.

1. Influence des conditions opératoires

Nous étudions dans cette section l'influence de certaines conditions de fonctionnement en régime statique sur les performances électriques de la pile à combustible : la température de pile, la pression et l'hygrométrie de l'air entrant à la cathode.

1.1. Mise en œuvre du modèle mathématique

Nous avons pu réunir dans notre modèle mathématique plusieurs paramètres pouvant se réunir dans l'équation de la tension de la (pression, température, humidité relative, stœchiométrie, densité de courant d'échange et densité de courant) :

$$V(p, T, HR, \zeta, j_0, j) = E_{\text{théo}} - \eta_{\text{act}} - \eta_{\text{ohm}} - \eta_{\text{conc}} \quad (\text{V-1})$$

La tension théorique, ou tension de Nernst, peut s'exprimer par différentes manières en fonction du potentiel dans les conditions standards, des pressions partielles et de la température de fonctionnement. Dans notre étude, on s'intéresse à une pile basse température (l'eau obtenue est sous forme liquide) ce qui se traduit par une activité qui est égale à 1, on écrit alors :

$$E_{\text{Nernst}} = E_T^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln(p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}) \quad (\text{V-2})$$

Les pressions partielles de l'oxygène et de l'hydrogène sont exprimées en fonction de la fraction molaire et de la pression du système :

$$\begin{cases} p_{\text{H}_2} = x_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{syst}} \\ p_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{syst}} \\ p_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{syst}} \end{cases} \quad (\text{V-3})$$

L'équation (V-2) en fonction des fractions molaires s'écrit :

$$E_{\text{Nernst}} = E_T^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln(x_{\text{H}_2} \cdot x_{\text{O}_2}^{1/2}) + 3 \frac{RT}{4F} \cdot \ln(p_{\text{syst}}) \quad (\text{V-4})$$

Le débit des gaz réactifs en [L.min⁻¹] s'exprime en fonction des fractions molaires des gaz, des humidités relatives et des facteurs de stœchiométrie comme suit :

Pour l'hydrogène à l'anode :

$$D_{H_2} = \frac{1}{x_{H_2}} \cdot \frac{J_{ref}}{2F} \cdot \frac{R \cdot T_{H_2}}{p_a} \cdot \zeta_a \cdot 1000 \cdot 60 \quad (V-5)$$

Et pour l'air à la cathode :

$$D_{air} = \frac{1}{x_{O_2}} \cdot \frac{I_{ref}}{4F} \cdot \frac{R \cdot T_{air}}{p_c} \cdot \zeta_c \cdot 1000 \cdot 60 \quad (V-6)$$

L'équation de Nernst devient :

$$E_{Nernst} = E_T^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln\left(1 - HR_a \cdot \frac{P_{sat}(T)}{p_a}\right) + \frac{RT}{4F} \cdot \ln\left[0,21 \cdot \left(1 - HR_c \cdot \frac{P_{sat}(T)}{p_c}\right)\right] + 3 \frac{RT}{4F} \cdot \ln(p_{syst}) \quad (V-7)$$

L'expression de la force électromotrice (potentiel électrique), dans les conditions standard de pression et de température, est déjà décrite par la relation (III - 47) du chapitre III, elle pourra cependant se réécrire comme suit [14] :

$$E_T^0 = 1,229 - 0,85 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298,15) \quad (V-8)$$

L'expression de la pression de saturation dépendant uniquement de la température, équation trouvée dans [15] permet son calcul pour une plage de température entre 0°C et 100°C.

$$P_{sat}(T) = e^{aT^{-1} + b + cT + dT^2 + eT^3 + f \cdot \ln(T)} \quad (V-9)$$

Avec :

$$a = -5800,2206 ; b = 1,3914993 ; c = -0,048640239 ; d = 0,41764768 \cdot 10^{-4} ; \\ e = -0,14452093 \cdot 10^{-7} ; f = 6,5459673.$$

L'équation de la tension de la cellule de la pile abrite aussi les termes des pertes par polarisation, faute de quoi choisir les expressions les plus simples mais aussi les plus riches en paramètres afin d'enrichir cette étude de sensibilité. Dans notre modèle nous avons proposé d'utiliser des expressions semi empiriques pouvant donner des résultats très proches aux valeurs réelles.

Les pertes par activation seront exprimées par l'équation empirique de Tafel identifiée, pour une pile PEMFC de type Ballard Mark V trouvés dans le travail de Laurencelle et al [37], et qui réunit la densité de courant et le coefficient empirique « b », (équation (II.70) du chapitre II) :

$$\eta_{act} = A_{ac} \ln\left(\frac{j}{b}\right) \quad (V-10)$$

Dans l'équation suivante qui décrit les pertes ohmiques, nous avons remplacé le terme de la conductivité protonique par la formule trouvée dans le travail de Neubrand et al [131], et qui est en fonction de la température et de la teneur en eau :

$$\eta_{ohm} = \frac{e_m \cdot j}{(0,0014\lambda^3 + 0,0298\lambda^2 + 0,2658\lambda) \exp \left[(2640 \cdot \exp(-0,6\lambda) + 1183) \cdot \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right]} \quad (V-11)$$

Pour les pertes par concentration, on se contente de rappeler l'équation empirique (II-78) du Chapitre II :

$$\eta_{conc} = 1,4 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(8 \cdot 10^{-3} \cdot j) \quad (V-12)$$

1.2. Conditions mises en jeu

- La cellule fonctionne avec l'hydrogène à l'anode et l'air à la cathode ;
- Pressions partielles de l'hydrogène et de l'oxygène à l'entrée de la cellule sont respectivement égales à 1 atm et 2 atm ;
- L'humidité relative initiale de l'air entrant dans la cellule est de 79%, l'hydrogène entrant à l'anode étant sec ;
- La Membrane est supposée maintenue parfaitement hydratée et la valeur de la teneur en eau imposé numériquement est égale ($\lambda=14$).

1.3. Effet du changement de la Température de la pile

Les figures V.1 et V.2 présentent l'évolution de la tension et de la densité de puissance d'une cellule de pile PEM en fonction de la densité de courant (respectivement appelée courbe de polarisation et courbe de puissance) ; plusieurs valeurs de la température de fonctionnement ont été (théoriquement) proposées pour étudier son influence sur les performances d'une cellule de cette pile. La figure V.3 donne une représentation surfacique de la courbe de polarisation.

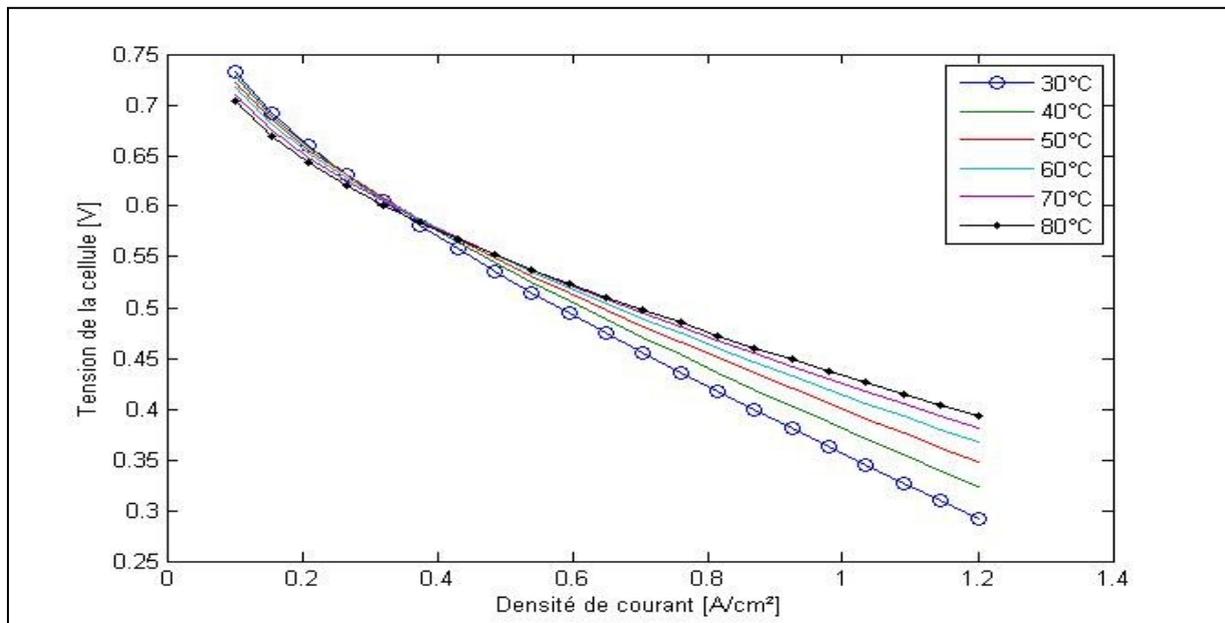


Figure V.1 : Influence de la température sur la courbe de polarisation

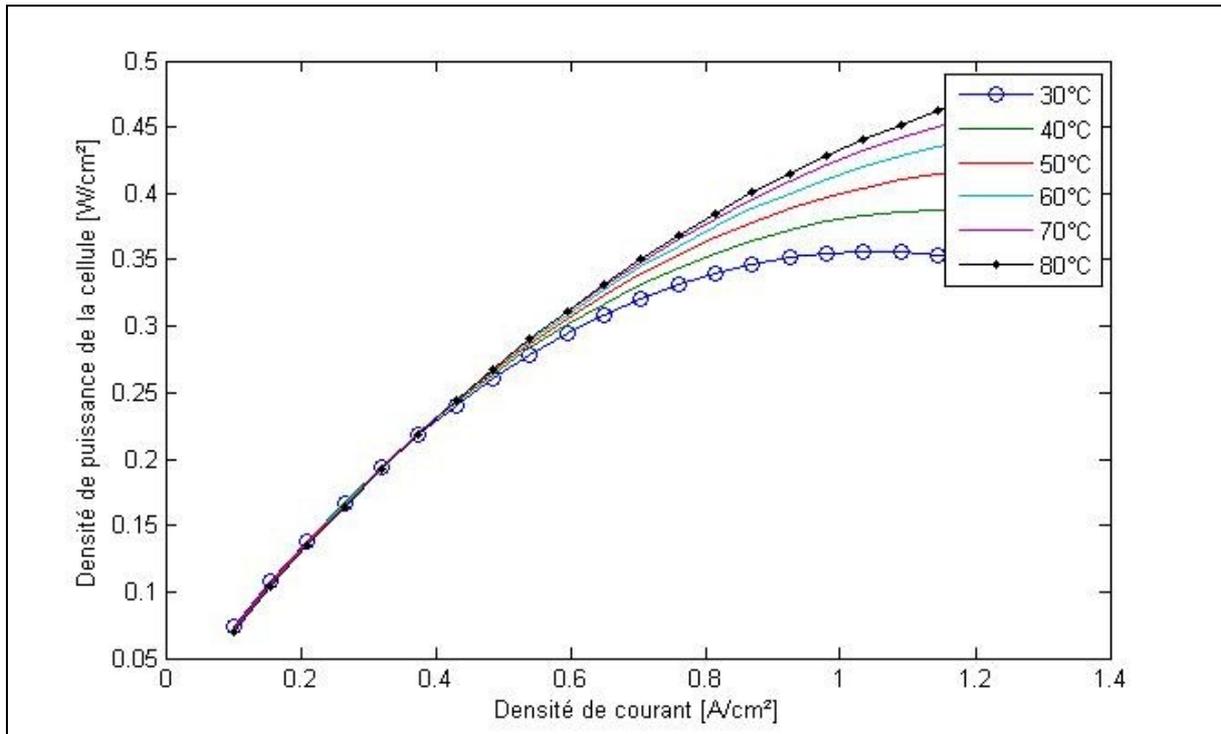


Figure V.2 : Influence de la température sur la courbe de puissance

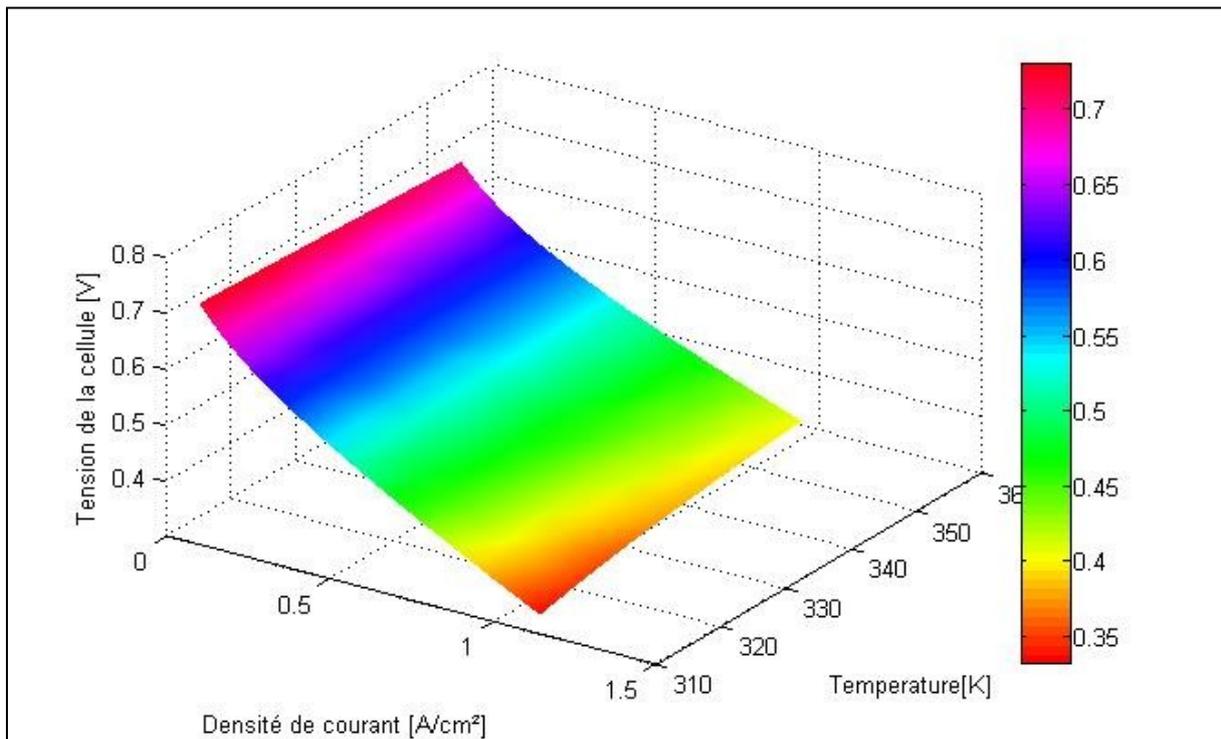


Figure V.3 : Représentation surfacique de la courbe de polarisation (T)

Sur les figures précédentes V.1, V.2 et V.3 on remarque que les performances de cette cellule augmentent avec l'augmentation de la température. Les figures V.4 et V.5 donnent l'évolution des valeurs numériques de la tension et de la densité de puissance en fonction du changement de température.

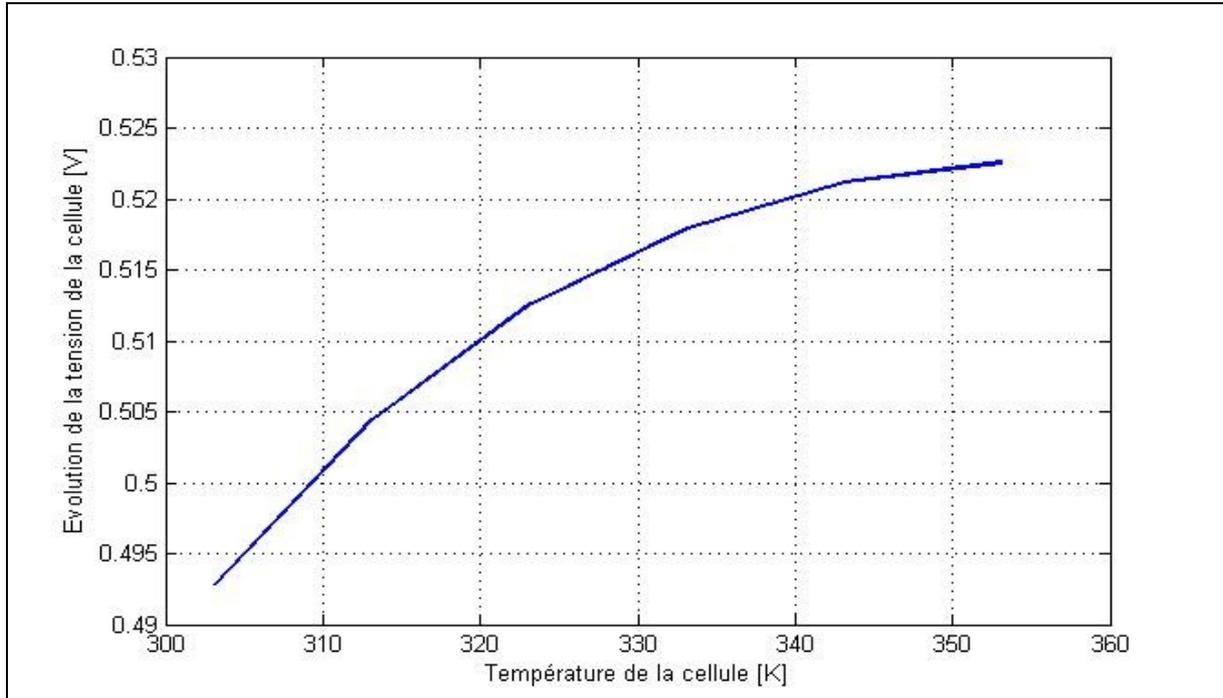


Figure V.4 : Evolution de la tension de la cellule en fonction de la température

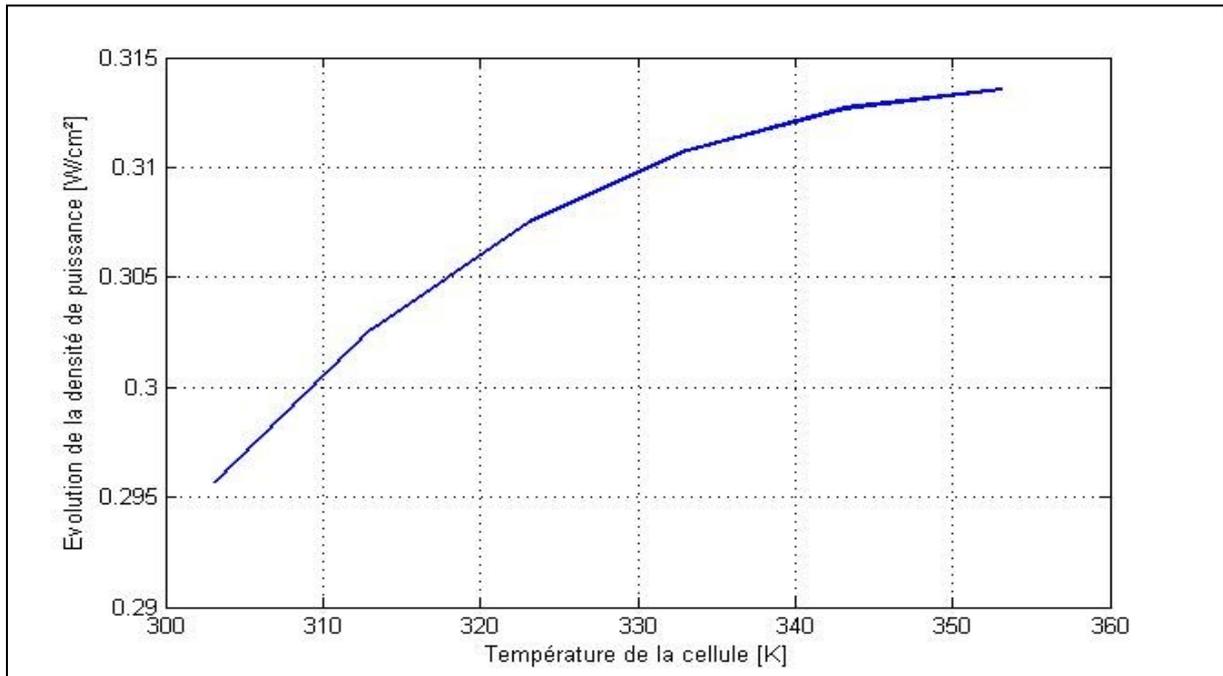


Figure V.5 : Evolution de la densité de puissance en fonction de la température

On observe sur la courbe de la figure V. 4 que l'évolution de la tension est croissante (de $V = 0,492 \text{ V}$ à $T = 303 \text{ K}$ à $V = 0,523 \text{ V}$ à $T = 353 \text{ K}$), soit une augmentation de 5% par rapport à la tension délivrée par la cellule ($\sim 0,7 \text{ V}$).

Sur la figure V. 5, on remarque que la densité de puissance évolue de ($P = 0,296 \text{ W.cm}^{-2}$ à $T = 303 \text{ K}$ à $P = 0,31 \text{ W.cm}^{-2}$ à $T = 353 \text{ K}$), soit une augmentation de 3,3% par rapport à la densité de puissance délivrée par la cellule ($\sim 0,42 \text{ W.cm}^{-2}$).

En effet, une température élevée joue un rôle positif dans l'amélioration des cinétiques électrochimiques (vitesses) des réactions au niveau des électrodes (selon la loi d'Arrhenius, équation (II-63) du Chapitre II) et donc de diminuer les pertes d'activation. Le courant limite pourra aussi être influencé positivement par l'augmentation de la température. La conductivité protonique de la membrane a tendance à croître en fonction de l'augmentation de la température du fait que la membrane est maintenue à une teneur en eau constante et assurant sa bonne hydratation. La figure V.6 présente l'évolution de la conductivité protonique en fonction de la température.

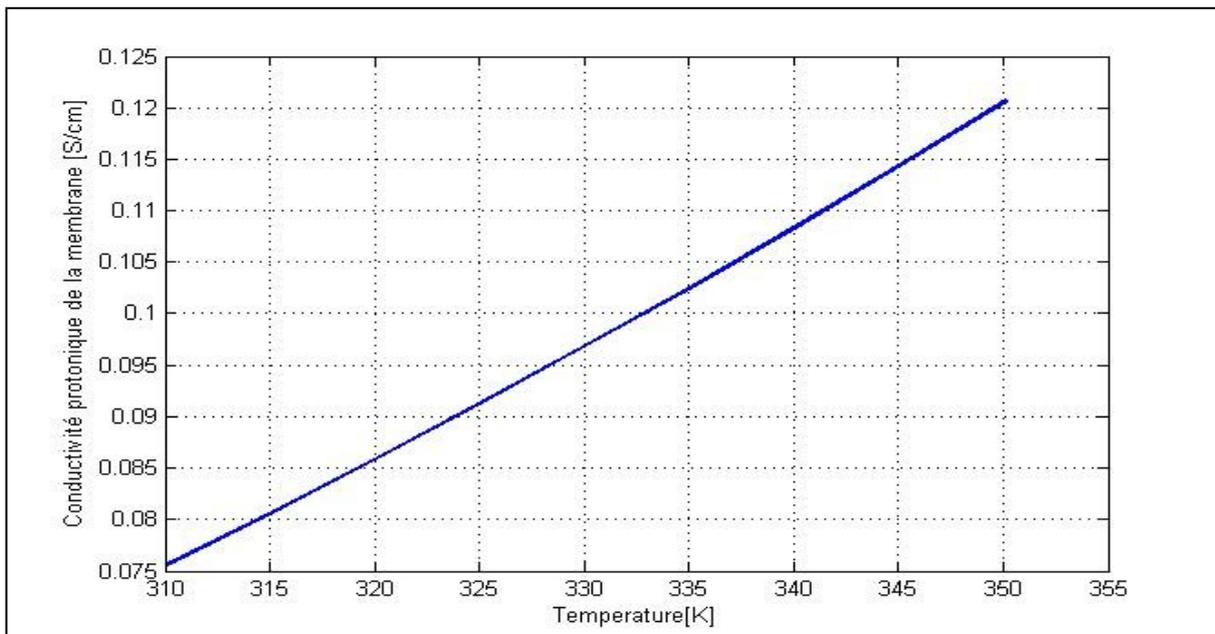


Figure V.6 : Influence de la conductivité protonique en fonction de la température

On observe sur la figure V.6 que l'évolution de la conductivité protonique est linéairement proportionnelle à l'augmentation de la température. Ceci est valable pour une membrane bien hydratée, (la teneur en eau dans la membrane est maintenue si l'humidité relative des gaz en entrée est maintenue constante). Techniquement, une pile PEM doit toujours être équipée d'un système d'humidification des gaz entrants, et de gestion d'eau dans les parties (GDL+ électrodes) afin d'éviter son engorgement qui va freiner l'arrivée des gaz aux électrodes.

On pourra ainsi assurer une dépendance positive des performances d'une cellule par le fait que l'augmentation de la température va améliorer la vitesse de la réaction d'activation, le courant limite et la conductivité ionique. Plusieurs résultats expérimentaux recueillis dans [15] ont bien confirmé que lorsqu'on maintient la membrane bien hydratée, la performance devient positive avec l'augmentation de sa température de fonctionnement.

1.4. Effet du changement de pression

L'influence du changement de pression, à l'entrée de la cathode, est vérifiée dans cette partie en gardant les mêmes conditions d'humidité relative misent en jeu dans la partie précédente. Pour une température de fonctionnement de 80°C, on a pu avoir les résultats montrés dans les figures V.7 et V.8.

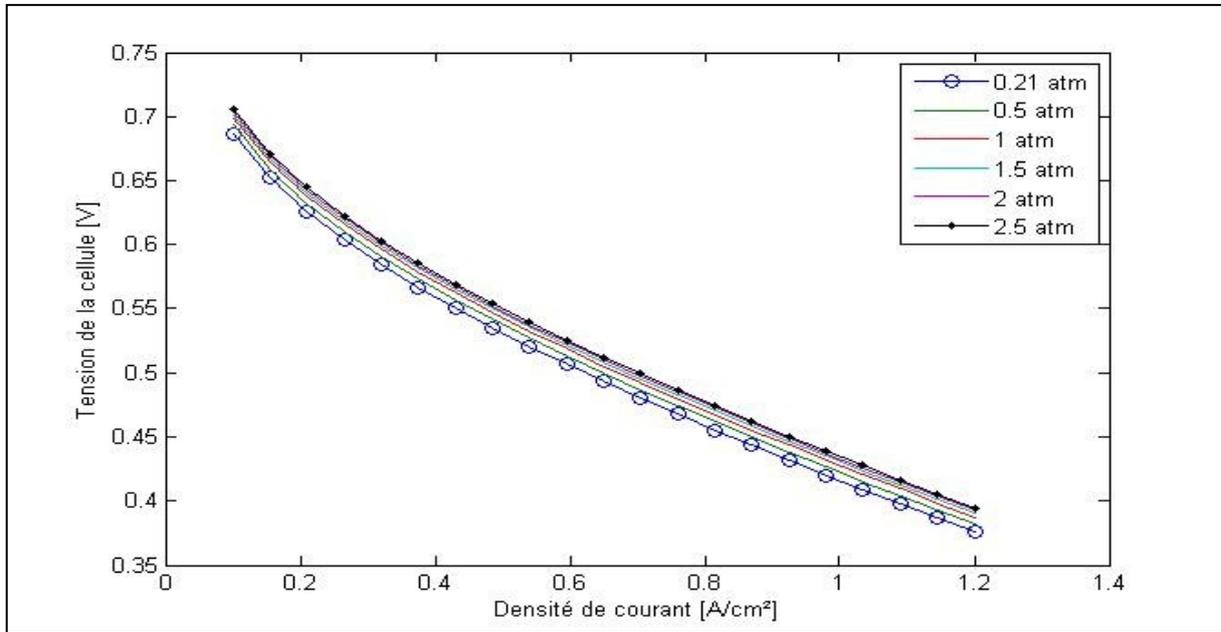


Figure V.7 : Influence de la pression sur la courbe de polarisation

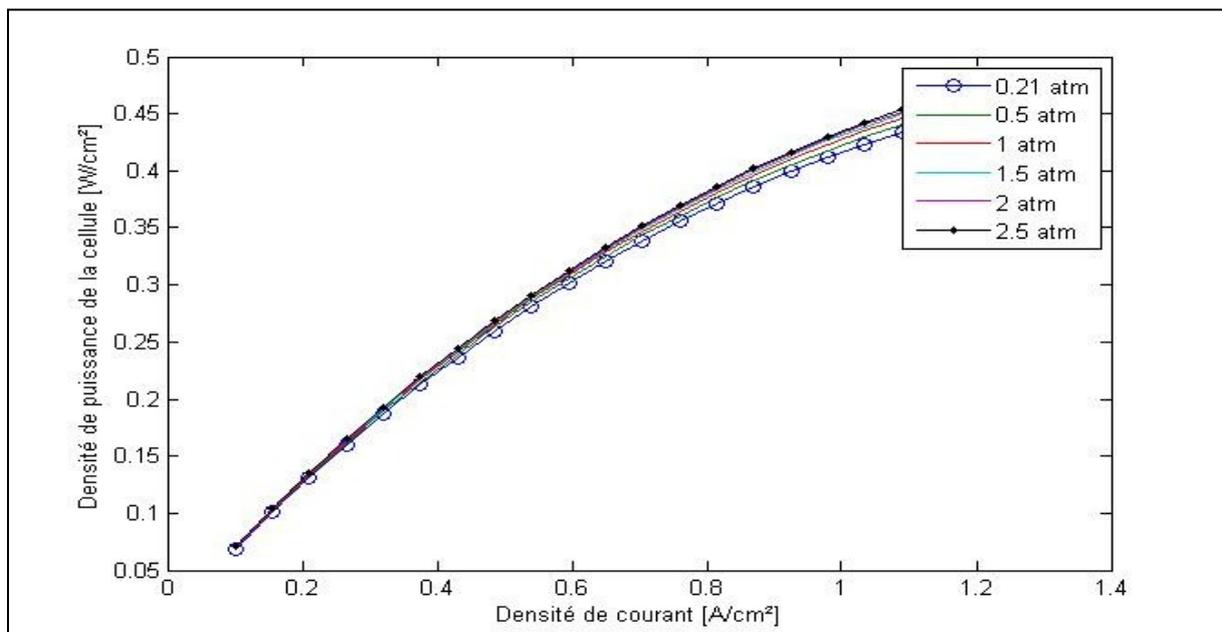


Figure V.8 : Influence de la pression sur la courbe de puissance

La figure V.9 est une représentation surfacique de la courbe de polarisation en fonction de la température.

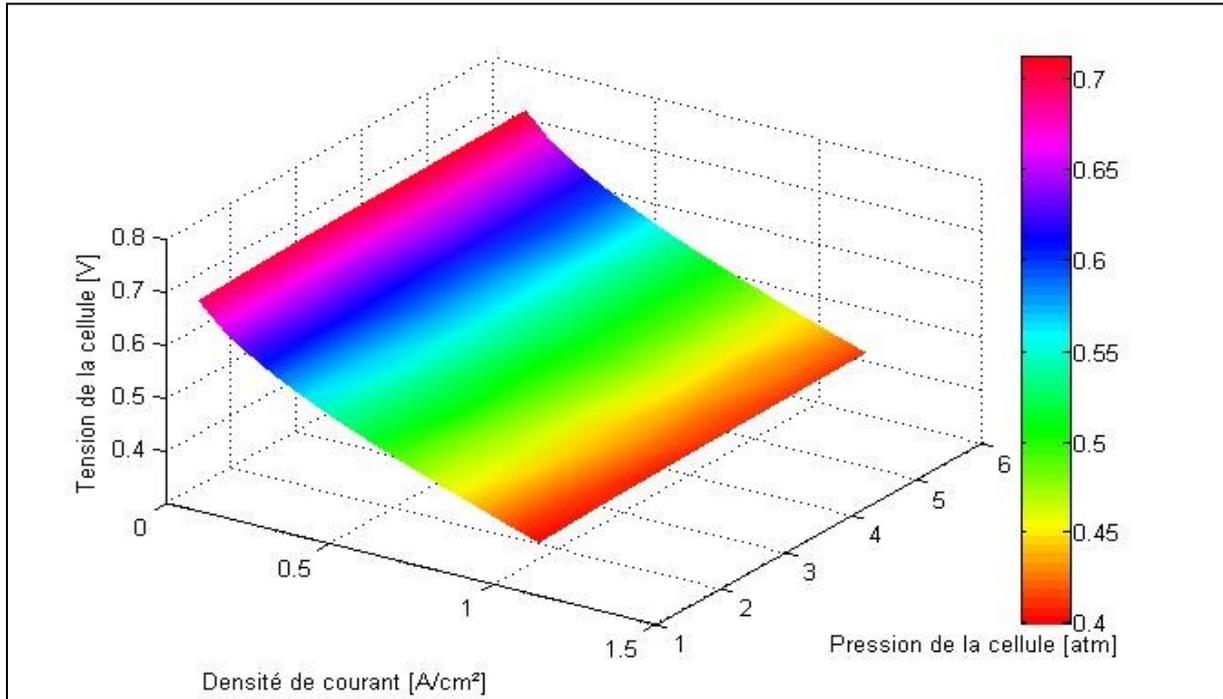


Figure V.9 : Représentation surfacique de la courbe de polarisation (P)

On peut constater que la tension de la pile augmente légèrement lorsque la pression à la cathode augmente. Les figures V.10 et V.11 donnent l'évolution des valeurs numériques de la tension et de la densité de puissance en fonction du changement de pression.

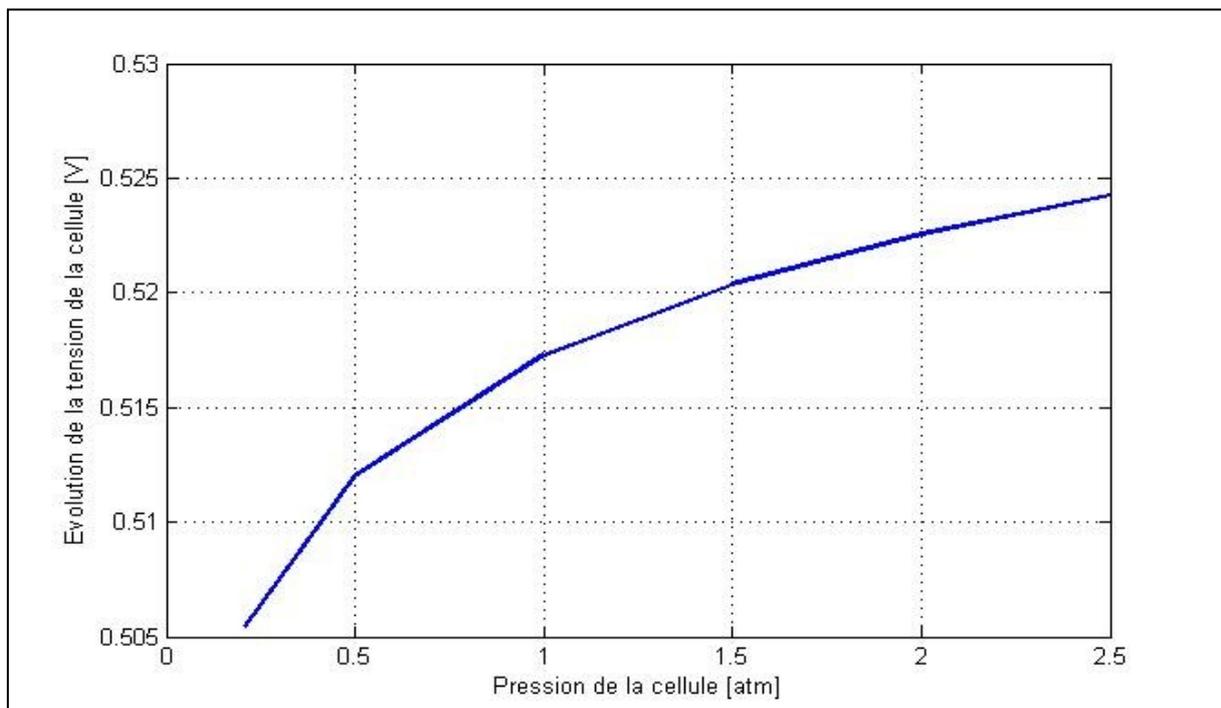


Figure V.10 : Evolution de la tension de la cellule en fonction de la pression

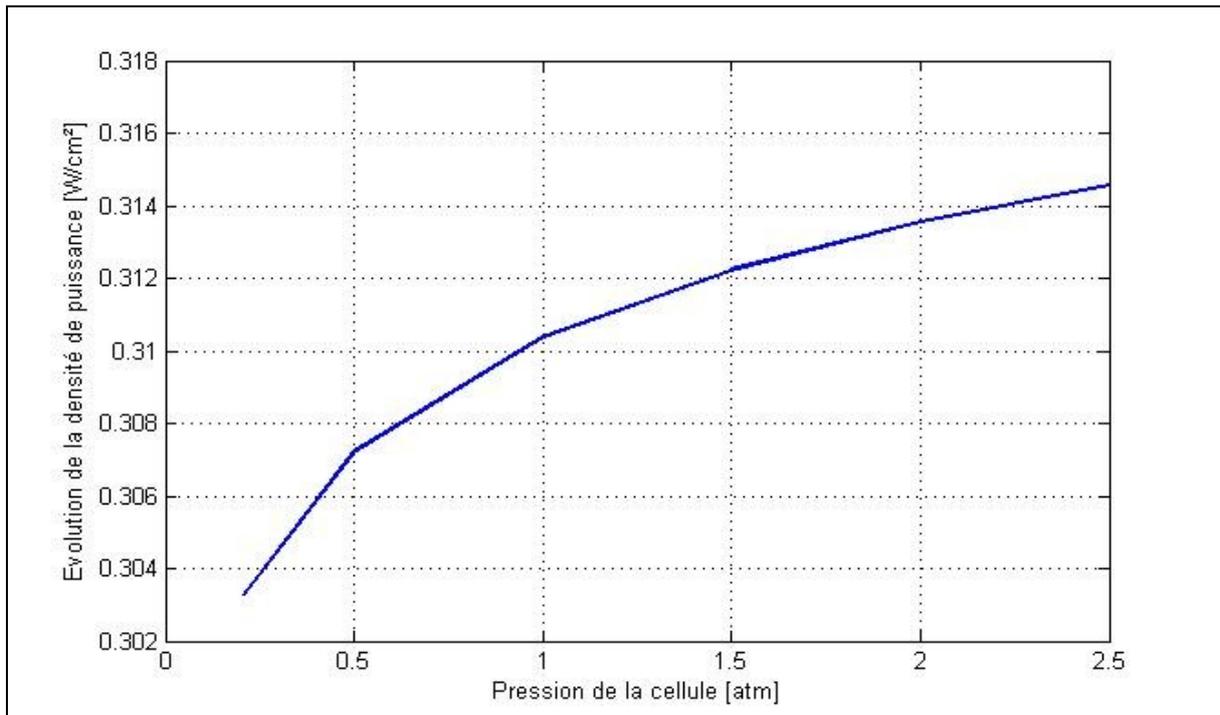


Figure V.11 : Evolution de la densité de puissance en fonction de la température

On observe sur la courbe de la Figure (V.10) que l'évolution de la tension est légèrement croissante (de $V = 0,506$ V à $T = 303$ K à $V = 0,526$ V à $T = 353$ K), soit une augmentation de 2,8% par rapport à la tension délivrée par la cellule ($\sim 0,7$ V).

Sur la Figure et (V.11), on remarque que la densité de puissance évolue de ($P = 0,303$ W.cm⁻² à $T = 303$ K à $P = 0,315$ W.cm⁻² à $T = 353$ K), soit encore une augmentation de 2,8 % par rapport à la densité de puissance délivrée par la cellule ($\sim 0,42$ W.cm⁻²).

En effet, l'augmentation de la pression se traduit par une concentration en oxygène plus importante aux interfaces des électrodes (couches catalytiques), il est donc préférable de fonctionner à pression élevée.

Mais, cette constatation devrait être prise avec beaucoup de précautions. En effet, pour élever la pression d'un gaz, il est nécessaire d'utiliser un compresseur qui consomme de l'énergie électrique produite par la pile. Il n'est donc pas certain que le gain en tension reste positif.

1.5. Effet du changement de l'humidité relative de l'air

Les figures (V.12) et (V.13) présentent l'évolution de la tension et de la densité de puissance d'une cellule de pile PEM en fonction de l'humidité relative de l'air à l'entrée de la cathode ; plusieurs valeurs ont été proposées pour étudier son influence sur les performances d'une cellule de cette pile. La figure (V.14) donne une représentation surfacique de la courbe de polarisation.

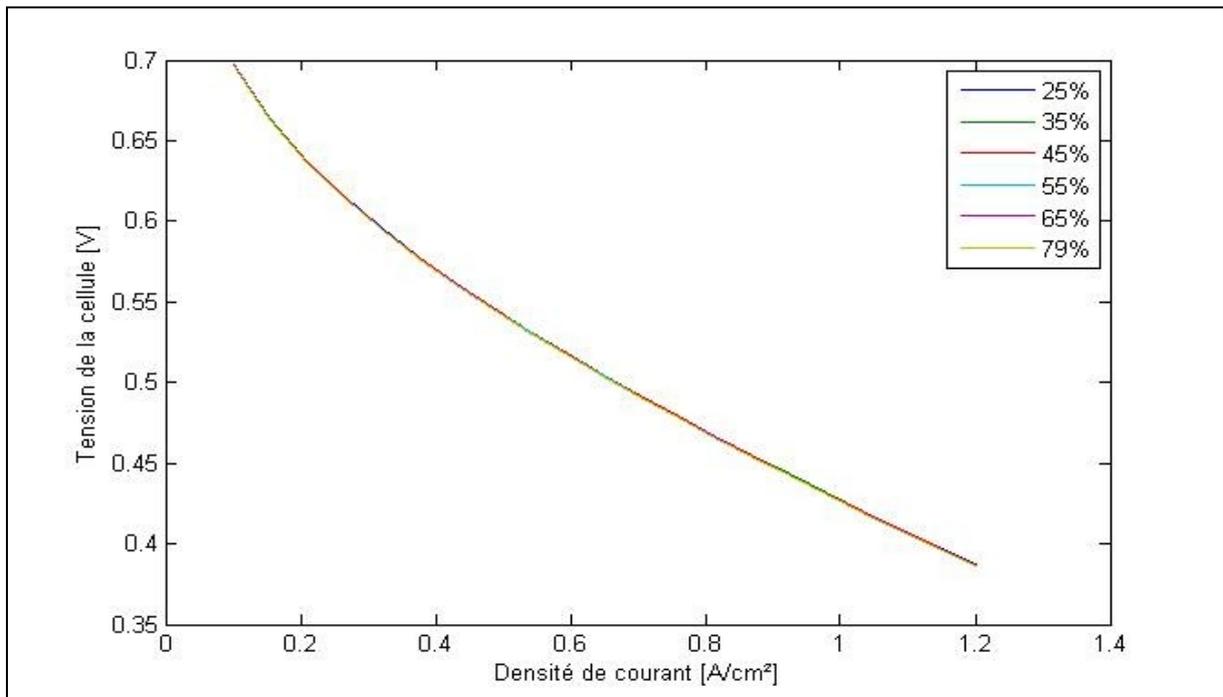


Figure V.12 : Influence de l'humidité relative de l'air sur la courbe de polarisation

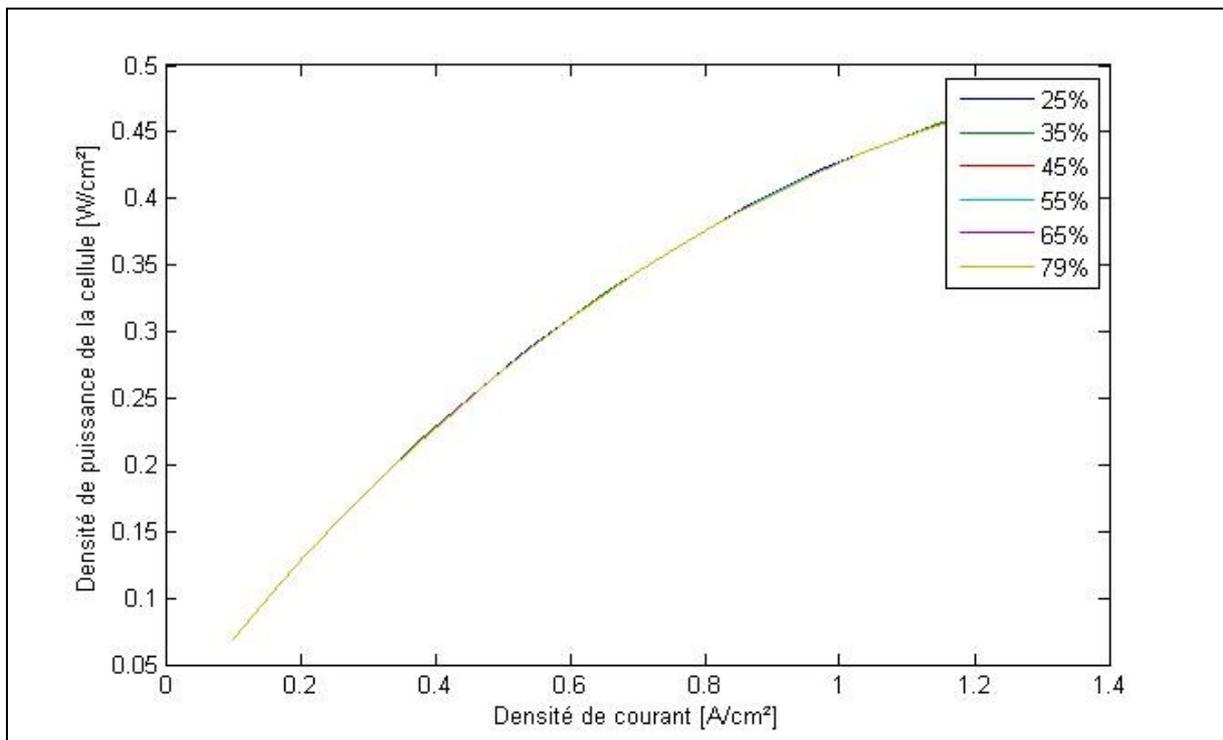


Figure V.13 : Influence de l'humidité relative de l'air sur la courbe puissance

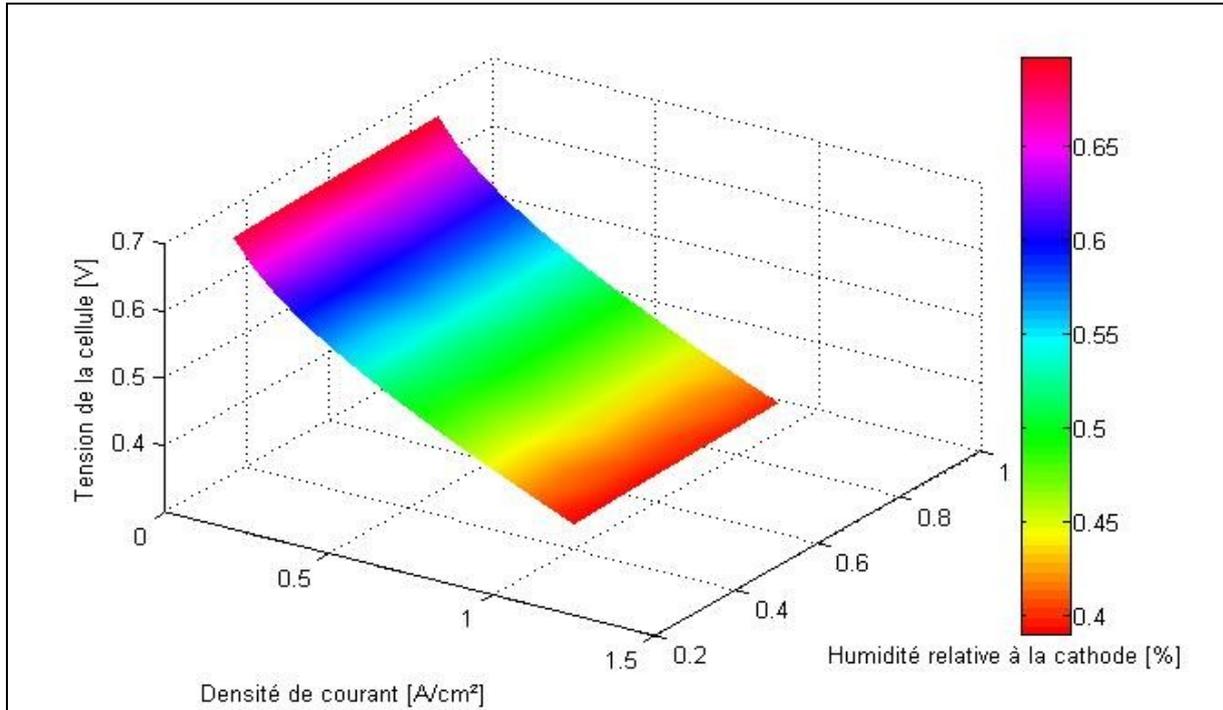


Figure V.14 : Représentation surfacique de la courbe de polarisation (HR)

La quasi-superposition des différentes courbes des figures V.12 et V.13 et la stratification des couleurs dans la figure V.14 montre une influence négligeable du changement de l'humidité relative de l'air à l'entrée de la cathode sur les performances de la cellule de la pile PEM.

Les figures V.15 et V.16 présentent la très faible évolution des valeurs numériques de la tension et de la densité de puissance en fonction du changement de l'humidité relative de l'air.

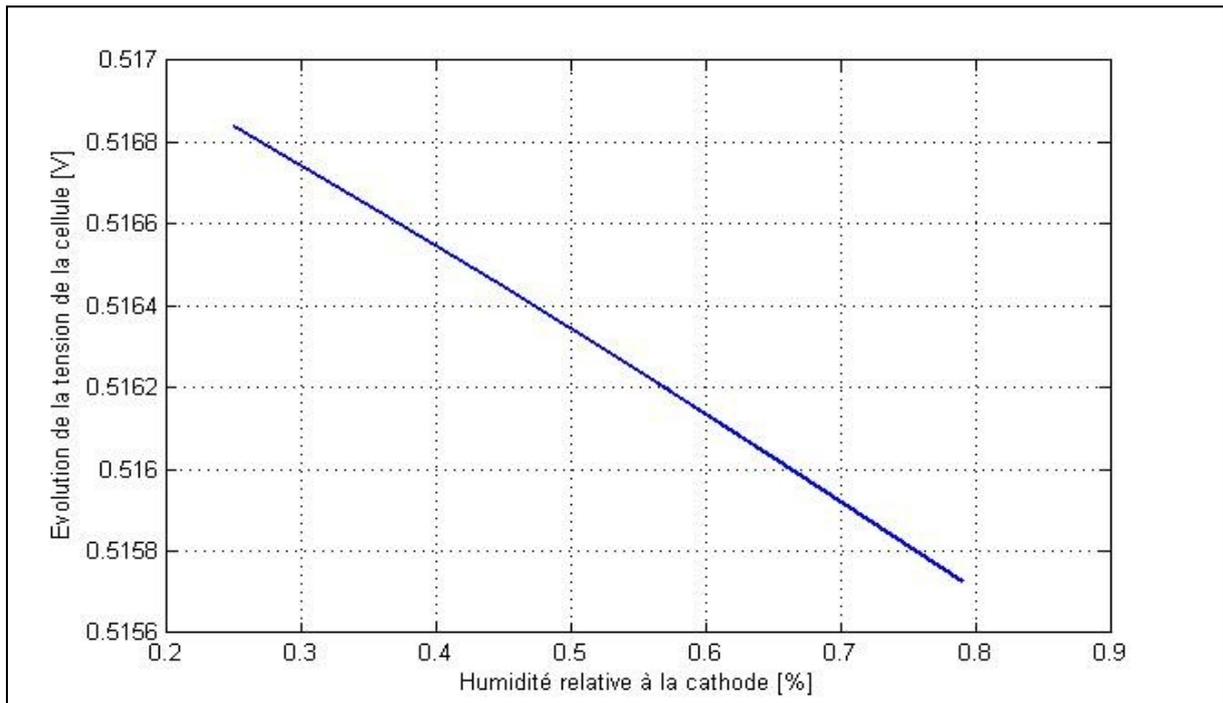


Figure V.15 : Evolution de la tension de la cellule en fonction de l'humidité d'air

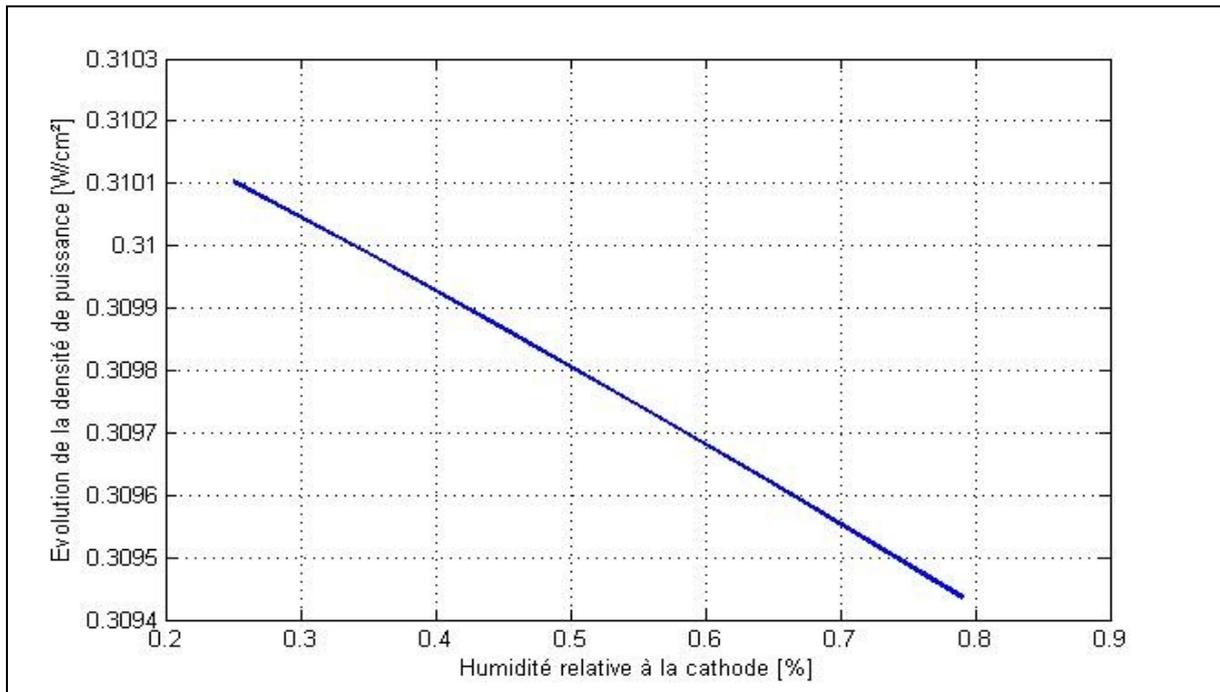


Figure V.16 : Evolution de la densité de puissance en fonction de l'humidité d'air

Le fonctionnement d'une pile PEM à des températures élevées peut garantir des performances élevées. En effet, plus la température est élevée, plus les débits d'humidification des gaz sont importants : il devient essentiel de pouvoir encore les contrôler avec précision.

En résumé, la conductivité ionique de la membrane est une fonction croissante de la température à teneur en eau constante, et une fonction croissante de la teneur en eau à température constante.

La pression a un effet positif (décrit par l'équation de Nernst) et un effet négatif (consommation du compresseur) sur la tension de fonctionnement. Il faudra encore tenir compte que l'élévation de la pression pourra engendrer la détérioration de la membrane.

L'injection de la vapeur d'eau dans l'air à l'entrée de la cathode peut augmenter légèrement la tension de la pile. Mais, un taux élevé de l'humidité relative de l'air pourra enrichir la membrane en eau et provoquer un éventuel engorgement de la pile. En effet, les pores de la GDL seront bloqués et par conséquent l'évacuation de l'eau produite à la cathode sera stoppée par le flux d'air saturé en vapeur d'eau.

2. Visualisation numérique des transferts couplés

Nous allons procéder dans cette partie à la visualisation et à l'analyse des phénomènes de transfert dans une section d'une cellule de la pile PEM, le modèle mathématique décrit ci-après a été mis en œuvre au moyen du logiciel commercial « COMSOL Multiphysics » version 3.4.

Il s'agit d'un outil de résolution d'équations aux dérivées partielles (EDP) utilisant la méthode des éléments finis. Une grande partie des phénomènes physiques tels que la

mécanique des fluides, le transfert thermique, l'électrostatique et même la déformation des matériaux peuvent être modélisés tous dans un même problème grâce au couplage des EDP.

Il est aussi possible d'introduire manuellement les EDP spécifiques qui ne sont pas disponible dans la bibliothèque des phénomènes du logiciel. Son environnement graphique permet à la fois de créer et de modifier la géométrie et le maillage de l'élément à étudier.

2.1. Visualisation du transfert de masse dans les GDE

Un modèle 3D est utilisé pour visualiser les phénomènes physiques (transport de masse et de charge) dans la zone des couches de diffusions et des électrodes (Gas Diffusion Electrodes GDE). Pour ce fait, nous allons faire appel à la loi de Stefan-Maxwell pour visualiser la diffusion des mélanges gazeux dans les couches de diffusion. Le mouvement convectif des mélanges gazeux dans les canaux de flux et les couches de diffusion est décrit par la loi de Darcy (gradient de pression). Les réactions électrochimiques qui ont lieu dans les couches de réaction et qui sont considérés comme des conditions de passage aux interfaces membranes/électrodes, sont électriquement représentées par des lois de cinétique électrochimique (loi de Butler – Volmer).

Le transport des électrons dans les électrodes, et des ions dans la membrane est décrit par la loi d'Ohm traduisant un type de transport par conduction. Le transport de l'eau dans la membrane considère deux phénomènes ; la diffusion due au gradient de la concentration d'eau liquide, et l'électro-osmose due au courant des protons H^+ produits dans la couche de réaction à l'anode. Nous allons ainsi associer à ces trois lois phénoménologiques les équations de conservation de masse, de quantité de mouvement et des charges électriques.

2.2. La mise en œuvre du modèle choisi

Tout d'abord, les hypothèses simplificatrices pour cette simulation sont les suivantes :

- Les gaz réactifs sont (H_2 /Air),
- La température est supposée invariante dans toute la cellule,
- Les réactifs sont sous forme gazeuse dans les couches de diffusion (pas d'eau liquide),
- Les domaines (couches de diffusion et membrane) sont considérés isotropes et homogènes,
- La membrane est supposée isolante et imperméable aux gaz,
- Toutes les résistances électriques de contact sont négligées.

On notera par la suite le domaine considéré dans la simulation par (Ω) et la frontière entre deux domaines par ($\partial\Omega$). Les inconnues de ce problème sont comme suit :

Dans la couche de diffusion anodique (Ω_{GDL}^a) :

- La fraction massique des gaz (w_{H_2}) et ($w_{H_2O,a}$),

- La pression du mélange gazeux P_a ,
- Le potentiel électrique de l'électrode (φ_a),
- La vitesse du mélange gazeux (\vec{u}_a).

Dans la membrane polymère (Ω_m) :

- Le potentiel électrique de l'électrolyte (φ_m),
- La concentration en eau liquide (c_{H_2O}).

Dans la couche de diffusion cathodique (Ω_{GDL}^c) :

- La fraction massique des gaz (w_{O_2}), ($w_{H_2O,c}$) et (w_{N_2}),
- La pression du mélange gazeux P_c ,
- Le potentiel électrique de l'électrode (φ_c),
- La vitesse du mélange gazeux (\vec{u}_c).

Un récapitulatif des équations utilisées dans le modèle 3D sont présentées dans le tableau V.1 :

Tableau V.12 : Récapitulatif des équations du modèle utilisé

Domaine	Phénomène associé	Equations
Ω_{GDL}^a	Continuité pour chaque gaz	$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \cdot \varepsilon \cdot w_i) + \vec{\nabla} \cdot \left(-\rho \cdot w_i \cdot \sum_{j=1, j \neq i}^N D_{ij} \left[\vec{\nabla} x_j + (x_j - w_j) \cdot \frac{\vec{\nabla} p}{p} \right] + \rho \cdot w_i \cdot \vec{u} \right) = 0$
Ω_{GDL}^c	Continuité pour le mélange	$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \cdot \varepsilon) + \vec{\nabla} \cdot (\rho \cdot \vec{u}) = 0 \text{ avec } \vec{u} = -\frac{k_p}{\mu} \vec{\nabla} p$
Ω_m	Transport d'eau liquide	$\vec{N}_{H_2O}^m = \xi \cdot \frac{-\sigma_{H^+} \cdot \vec{\nabla} \varphi_m}{F} - D_{H_2O}^m \cdot \vec{\nabla} c_{H_2O}$
	Continuité de la quantité d'eau	$\frac{\partial c_{H_2O}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{N}_{H_2O}^m = 0$
Ω_{GDL}^a	Transport de charge	$\vec{j} = -\sigma \cdot \vec{\nabla} \varphi$
Ω_{GDL}^c Ω_m	Continuité de la charge	$\vec{\nabla} \cdot (-\sigma \cdot \vec{\nabla} \varphi) = 0$

Le schéma de la figure V.17 présente l'élément tridimensionnelle à étudier.

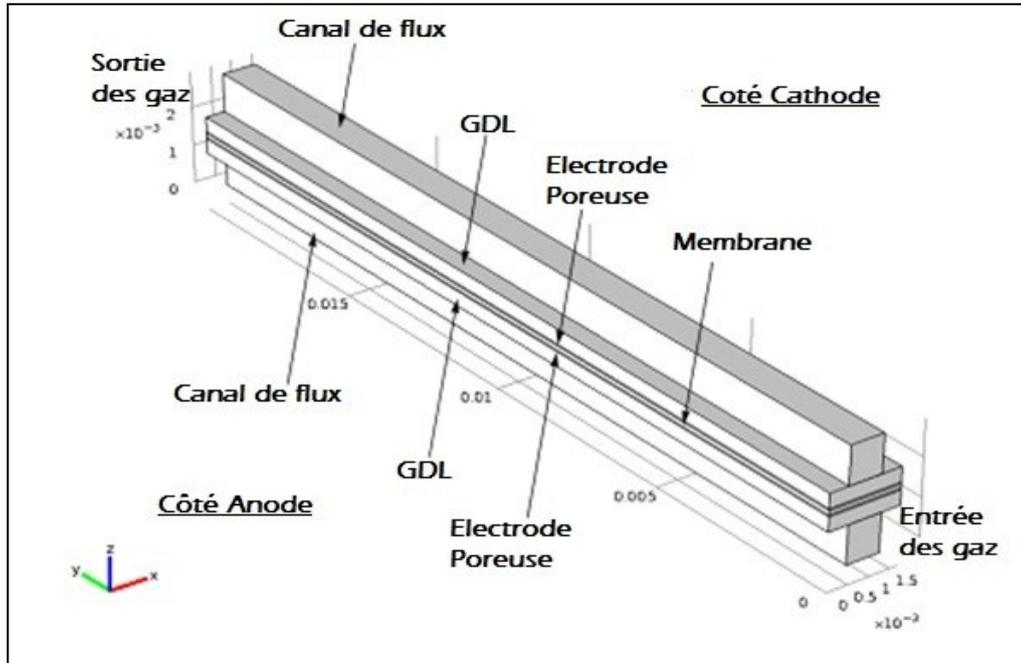


Figure V.17 : Schéma descriptif de l'élément de la cellule à étudier

La simulation est en régime stationnaire avec un écoulement des gaz en co-courant, les paramètres clés utilisés sont présentés dans le tableau V.2 :

Tableau V.13 : Données numériques de la simulation

Paramètres	Valeurs numériques
Hauteur de l'élément à étudier	2 cm
Epaisseur de la membrane	183 μm
Epaisseur des électrodes	20 μm
Epaisseur des GDL	250 μm
Hauteur x largeur du canal de flux	1 x 0,7 mm
Conductivité de la membrane	$\sim 10 \text{ S/m}$
Conductivité de la GDL	222 S/m
Porosité de la GDL	0,4
Perméabilité de la GDL	$1,18 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$
Température de fonctionnement	80 °C
Pression de référence	$101 \cdot 10^3 \text{ Pa}$
Tension de la cellule	0,9 V
Vitesses aux entrées (anode / cathode)	(0,2/0,5) m/s
Fraction massique initiale d'H ₂	0,743
Fraction massique initiale d'O ₂	0,228
Fraction massique initiale d'H ₂ O (cathode)	0,023

2.3. Maillage et conditions aux limites

Un maillage quadrangulaire de type « Normal » est généré automatiquement par l'outil de simulation comme le montre la figure V.18.

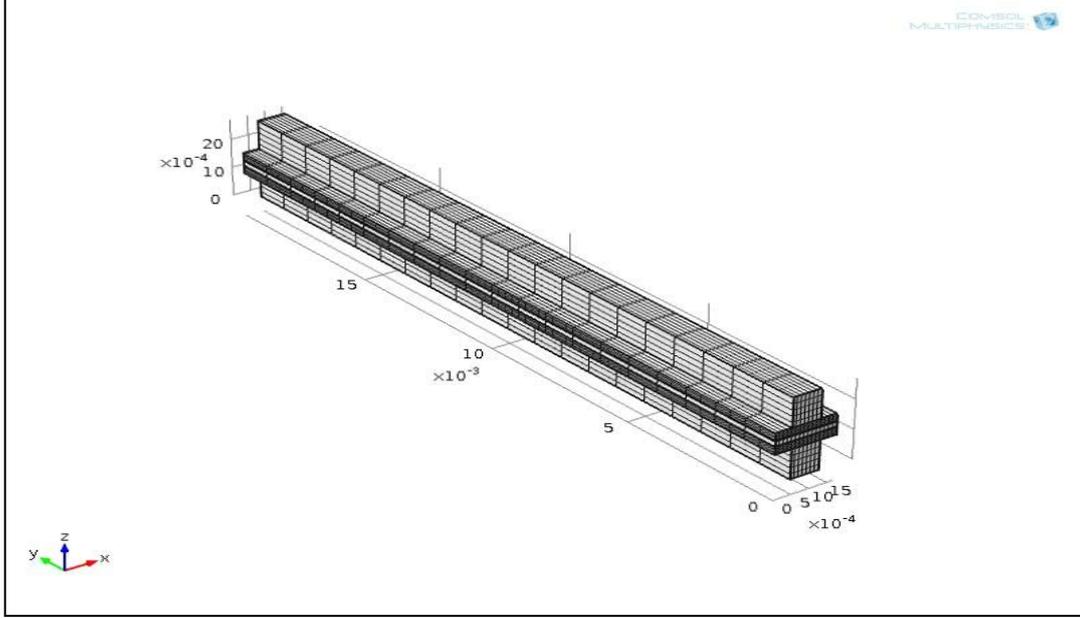


Figure V.18 : Maillage de l'élément à étudier

Pour le transport des gaz à l'anode on écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial t} (\rho_a \cdot \varepsilon \cdot w_{H_2}) + \vec{\nabla} \cdot \left(-\rho_a \cdot w_{H_2} \cdot D_{H_2-H_2O} \left[\vec{\nabla} x_{H_2O} + (x_{H_2O} - w_{H_2O}) \cdot \left(\frac{\vec{\nabla} p_a}{p_a} \right) \right] + \rho_a \cdot w_{H_2} \cdot \vec{u}_a \right) = 0 \\ w_{H_2} + w_{H_2O} = I \end{array} \right. \quad (V.13)$$

Avec les conditions aux limites suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \partial \Omega_{GDL}^{a,in} : \\ x_{H_2} = x_{H_2O}^{in} \\ \partial \Omega_{collecteur}^a : \\ \vec{n}_a \cdot \left(-\rho_a \cdot w_{H_2} \cdot D_{H_2-H_2O} \left[\vec{\nabla} x_{H_2O} + (x_{H_2O} - w_{H_2O}) \cdot \left(\frac{\vec{\nabla} p_a}{p_a} \right) \right] + \rho_a \cdot w_i \cdot \vec{u}_a \right) = 0 \\ \partial \Omega_{GDL}^{a,out} : \\ -\vec{n}_a \cdot \left(-\rho_a \cdot w_{H_2} \cdot D_{H_2-H_2O} \left[\vec{\nabla} x_{H_2O} + (x_{H_2O} - w_{H_2O}) \cdot \left(\frac{\vec{\nabla} p_a}{p_a} \right) \right] \right) = 0 \\ \partial \Omega_{GDL-mem}^a : \\ -\vec{n}_a \cdot \left(-\rho_a \cdot w_{H_2} \cdot D_{H_2-H_2O} \left[\vec{\nabla} x_{H_2O} + (x_{H_2O} - w_{H_2O}) \cdot \left(\frac{\vec{\nabla} p_a}{p_a} \right) \right] + \rho_a \cdot w_i \cdot \vec{u}_a \right) = -\frac{j_a}{2F} M_{H_2} \end{array} \right. \quad (V.14)$$

Les conditions aux limites appliquées à l'expression de la conservation de quantité de mouvement (loi de Darcy).

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} (\rho_a \cdot \varepsilon) + \vec{\nabla} \cdot (\rho_a \cdot \vec{u}_a) = 0 \\ \vec{u} = -\frac{k_p}{\mu} \vec{\nabla} p_a \end{cases} \quad (V.15)$$

Les conditions aux limites sont présentées comme suit :

$$\begin{cases} \partial\Omega_{GDL}^{a,in} : \\ -\vec{n}_a \cdot \vec{u}_a = u_a^{in} \\ \partial\Omega_{collecteur}^a : \\ \vec{n}_a \cdot \vec{u}_a = 0 \\ \partial\Omega_{GDL}^{a,out} : \\ p = p_a^{out} \\ \partial\Omega_{GDL-mem}^a : \\ -\vec{n}_a \cdot \vec{u}_a = -\left(\frac{j_a}{2F} M_{H_2} - \vec{n}_a \cdot \vec{N}_{H_2O}^{m-a} \cdot M_{H_2O} \right) / \rho_a \end{cases} \quad (V.16)$$

La conservation du courant à l'anode doit aussi être vérifiée :

$$\vec{\nabla} \cdot (-\sigma_s \cdot \vec{\nabla} \varphi_a) = 0 \quad (V.17)$$

Les conditions aux limites sont :

$$\begin{cases} \partial\Omega_{GDL}^{a,in}, \partial\Omega_{GDL}^{a,out} : \\ \vec{n}_a \cdot \vec{\nabla} \varphi_a = 0 \\ \partial\Omega_{collecteur}^a : \\ -\vec{n}_a \cdot (-\sigma_s \cdot \vec{\nabla} \varphi_a) = J_{pile} \\ \partial\Omega_{GDL-mem}^a : \\ -\vec{n}_a \cdot (-\sigma_s \cdot \vec{\nabla} \varphi_a) = -J_a \end{cases} \quad (V.18)$$

Pour la membrane, les conditions aux limites s'ajouteront aussi aux équations de conservation de la quantité d'eau et de la charge.

$$\begin{cases} \frac{\partial c_{H_2O}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{N}_{H_2O}^m = 0 \\ \vec{\nabla} \cdot (-\sigma \cdot \vec{\nabla} \varphi) = 0 \end{cases} \quad (V.19)$$

Pour le transport de l'eau :

$$\begin{cases} \partial\Omega_{GDL-mem}^a : \\ -\vec{n}_m \cdot \vec{N}_{H_2O}^m = \frac{\rho_m}{EW} \cdot \gamma \cdot (\lambda_a - \lambda_{x=L_d}) \\ \partial\Omega_{GDL-mem}^c : \\ -\vec{n}_m \cdot \vec{N}_{H_2O}^m = -\left(\frac{\rho_m}{EW} \cdot \gamma \cdot (\lambda_{x=L_d+L_m} - \lambda_c) - \frac{j_c}{2F} \right) \end{cases} \quad (V.20)$$

Avec (γ) le coefficient de transfert de masse exprimé en $[\text{m}\cdot\text{s}^{-1}]$, pour le transport d'ions :

$$\begin{cases} \partial\Omega_{GDL-mem}^a : \\ -\bar{\mathbf{n}}_m \cdot (-\sigma_m \cdot \bar{\nabla}\varphi_m) = \mathbf{j}_a \\ \partial\Omega_{GDL-mem}^c : \\ -\bar{\mathbf{n}}_m \cdot (-\sigma_m \cdot \bar{\nabla}\varphi_m) = \mathbf{j}_c \end{cases} \quad (\text{V.21})$$

Le terme (σ_m) , exprimant la conductivité ionique (principalement des protons H^+), peut simplement être remplacé par (σ_{H^+}) . Pour la cathode, le mélange gazeux se compose d' O_2 , N_2 et H_2O , la diffusion et la convection de ces gaz sont décrites dans les équations suivantes :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t}(\rho_c \cdot \varepsilon \cdot w_{\text{O}_2}) + \bar{\nabla} \cdot \left(-\rho_c \cdot w_{\text{O}_2} \cdot \sum_{j=1}^2 D_{\text{O}_2-j} \cdot \left[\bar{\nabla}x_j + (x_j - w_j) \cdot \left(\frac{\bar{\nabla}p_c}{p_c} \right) \right] + \rho_c \cdot w_{\text{O}_2} \cdot \bar{\mathbf{u}}_c \right) = 0 \\ \frac{\partial}{\partial t}(\rho_c \cdot \varepsilon \cdot w_{\text{H}_2\text{O}}) + \bar{\nabla} \cdot \left(-\rho_c \cdot w_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \sum_{j=1}^2 D_{\text{H}_2\text{O}-j} \cdot \left[\bar{\nabla}x_j + (x_j - w_j) \cdot \left(\frac{\bar{\nabla}p_c}{p_c} \right) \right] + \rho_c \cdot w_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \bar{\mathbf{u}}_c \right) = 0 \\ w_{\text{O}_2} + w_{\text{H}_2\text{O}} + w_{\text{N}_2} = 1 \end{cases} \quad (\text{V.22})$$

Les conditions aux limites pour le transport d'oxygène sont :

$$\begin{cases} \partial\Omega_{GDL}^{c,in} : \\ x_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2}^{in} \\ \partial\Omega_{collecteur}^c : \\ \bar{\mathbf{n}}_c \cdot \left(-\rho_c \cdot w_{\text{O}_2} \cdot \sum_{i=1}^2 D_{\text{O}_2-j} \cdot \left[\bar{\nabla}x_j + (x_j - w_j) \cdot \left(\frac{\bar{\nabla}p_c}{p_c} \right) \right] + \rho_c \cdot w_{\text{O}_2} \cdot \bar{\mathbf{u}}_c \right) = 0 \\ \partial\Omega_{GDL}^{c,out} : \\ -\bar{\mathbf{n}}_c \cdot \left(-\rho_c \cdot w_{\text{O}_2} \cdot \sum_{i=1}^2 D_{\text{O}_2-j} \cdot \left[\bar{\nabla}x_j + (x_j - w_j) \cdot \left(\frac{\bar{\nabla}p_c}{p_c} \right) \right] \right) = 0 \\ \partial\Omega_{GDL-mem}^c : \\ -\bar{\mathbf{n}}_c \cdot \left(-\rho_c \cdot w_{\text{O}_2} \cdot \sum_{i=1}^2 D_{\text{O}_2-j} \cdot \left[\bar{\nabla}x_j + (x_j - w_j) \cdot \left(\frac{\bar{\nabla}p_a}{p_a} \right) \right] + \rho_c \cdot w_{\text{O}_2} \cdot \bar{\mathbf{u}}_c \right) = -\frac{\mathbf{j}_c}{2F} M_{\text{O}_2} \end{cases} \quad (\text{V.23})$$

Pour le champ de vitesse du mélange gazeux, sous l'influence du gradient de pression totale est régie par les relations suivantes :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t}(\rho_c \cdot \varepsilon) + \bar{\nabla} \cdot (\rho_c \cdot \bar{\mathbf{u}}_c) = 0 \\ \bar{\mathbf{u}} = -\frac{\mathbf{k}_P}{\mu} \bar{\nabla}p_c \end{cases} \quad (\text{V.24})$$

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \partial\Omega_{GDL}^{c,in} : \\
 -\vec{n}_c \cdot \vec{u}_c = u_c^{in} \\
 \partial\Omega_{collecteur}^c : \\
 \vec{n}_c \cdot \vec{u}_c = 0 \\
 \partial\Omega_{GDL}^{c,out} : \\
 p = p_c^{out} \\
 \partial\Omega_{GDL-mem}^c : \\
 -\vec{n}_c \cdot \vec{u}_c = \left(\frac{j_c}{4F} M_{O_2} + \left(\frac{\rho_m}{EW} \cdot \gamma \cdot (\lambda_{z=L_d+L_m} - \lambda_m) - \frac{j_c}{2F} \right) \cdot M_{H_2O} \right) / \rho_c
 \end{array} \right. \quad (V.25)$$

Pour le transport de charge à la cathode :

$$\vec{\nabla} \cdot (-\sigma_s \cdot \vec{\nabla} \varphi_c) = 0 \quad (V.26)$$

Les conditions aux limites sont :

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \partial\Omega_{GDL}^{c,in}, \partial\Omega_{GDL}^{c,out} : \\
 \vec{n}_c \cdot \vec{\nabla} \varphi_c = 0 \\
 \partial\Omega_{collecteur}^c : \\
 -\vec{n}_c \cdot (-\sigma_s \cdot \vec{\nabla} \varphi_c) = -j_{pile} \\
 \partial\Omega_{GDL-mem}^c : \\
 -\vec{n}_c \cdot (-\sigma_s \cdot \vec{\nabla} \varphi_c) = -j_c
 \end{array} \right. \quad (V.27)$$

(σ_s) étant la conductivité du solide (de la GDL), en [$S \cdot cm^{-1}$]

2.4. Résultats obtenus

La concentration molaire de chaque espèce dans les différentes couches de la cellule (à $V_{cell} = 0,4$ V), est présentée dans les figures V.19 –a) et -b) et V.20 –a) et -b).

La représentation de la concentration molaire de l'hydrogène à l'anode et de l'oxygène à la cathode pour une valeur $V_{cell} = 0,4$ V est présentée dans la figure suivante :

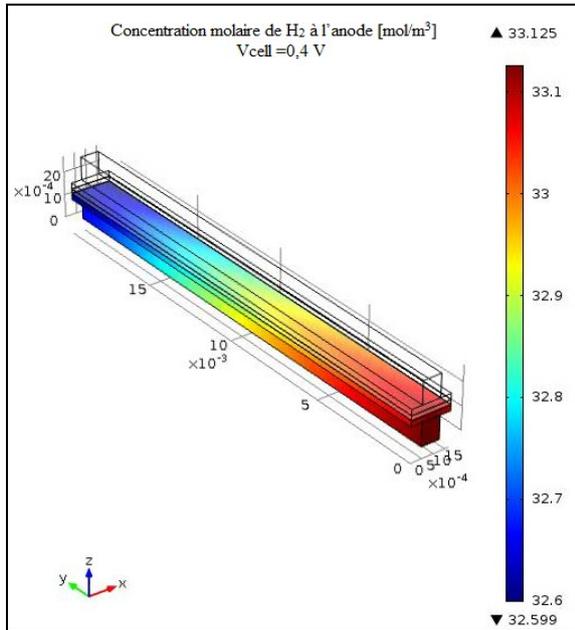


Figure V.19 : a)-Concentration molaire de l'hydrogène à l'anode à $V_{cell} = 0,4 \text{ V}$

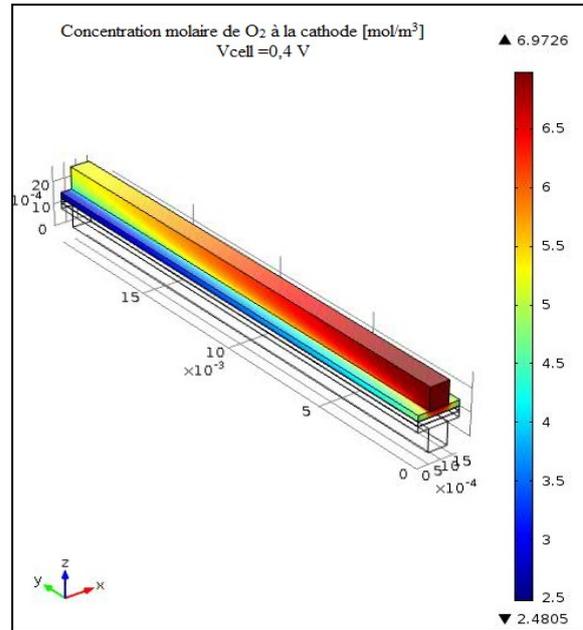


Figure V.19 : b)-Concentration molaire de l'oxygène à la cathode à $V_{cell} = 0,4 \text{ V}$

On remarque sur la figure V.19 –a) et -b) que pour une tension $V_{cell} = 0,4 \text{ V}$ la consommation d'hydrogène (différence entre la concentration à l'entrée et à la sortie) est d'environ $0,554 \text{ mol} / \text{m}^3$ contre une consommation d'oxygène d'environ $4,6336 \text{ mol} / \text{m}^3$ le long du canal (2 cm). La figure V.20 –a) et -b) illustre la présence d'eau dans les GDE (Gas Diffusion Electrode) et dans les canaux de flux.

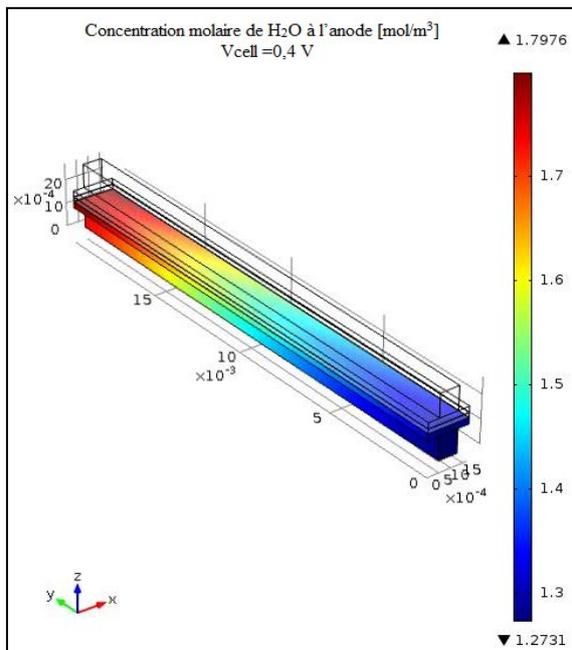


Figure V.20 : a)-Concentration molaire de l'eau à l'anode à $V_{cell} = 0,4 \text{ V}$

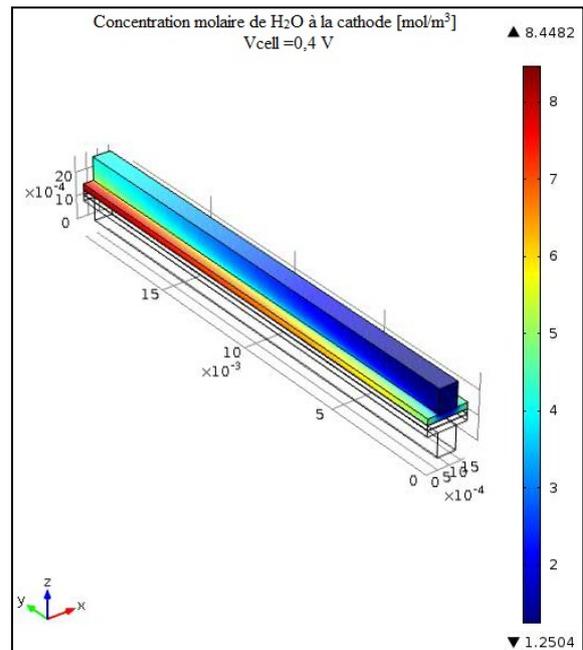


Figure V.20 :b)-Concentration molaire de l'eau à la cathode à $V_{cell} = 0,4 \text{ V}$

La figure V.20 qui donne la concentration molaire de l'eau, montre la présence de l'eau dans les deux parties de la cellule étudiée. A l'anode, la concentration molaire de l'eau à atteint une valeur de $1,8264 \text{ mol / m}^3$ soit un gain de $0,5533 \text{ mol / m}^3$ par rapport à sa valeur d'entrée. Cette présence d'eau à la sortie de l'anode est due au fait de la migration des molécules d'eau vers la partie relativement froide par rapport à la cathode. En revanche, une présence importante d'eau est à la sortie de la cathode, ceci s'explique par deux phénomènes conjugués : il s'agit de la migration d'eau par électro – osmose de l'anode vers la cathode et de la production locale d'eau à la cathode La concentration molaire est plus importante dans cette région, un gain de $7,425 \text{ mol / m}^3$ est observé. De plus, on remarque la présence d'eau à la sortie du canal de flux cathodique. En effet, le flux convectif de l'air (voir de l'oxygène) dans les canaux de flux est considéré comme un moyen de gestion d'eau pour éviter le blocage du passage des molécules d'oxygène dans les pores de la GDL et donc elles ne peuvent pas atteindre la couche de réaction (cathode).

3. Influence de la vitesse d'écoulement d'air : Etude d'optimisation

La visualisation du phénomène de transfert de masse dans les GDE, par simulation numérique, sous différentes contraintes techniques et conditions opératoires, permet de voir l'influence de certains éléments sur la performance de la pile PEM avant même de passer à l'expérience, et par la suite, de déterminer les conditions optimales de fonctionnement de la pile. Dans ce qui suit, nous proposons d'étudier l'influence de la vitesse d'écoulement d'air à la cathode sur la performance de la pile. L'influence de la variation de la vitesse d'écoulement de l'air entrant à la cathode est un paramètre clé pour la fiabilité du transfert de masse dans la pile car elle peut résumer plusieurs autres paramètres (Débit, pression, concentration ...etc.).

L'évolution de la concentration molaire de l'oxygène à la cathode est discutée dans cette partie en fonction du changement de la vitesse d'écoulement de l'air, les résultats obtenus sont présentés dans les figures de V.21 à V.24.

3.1. Résultats et discussions

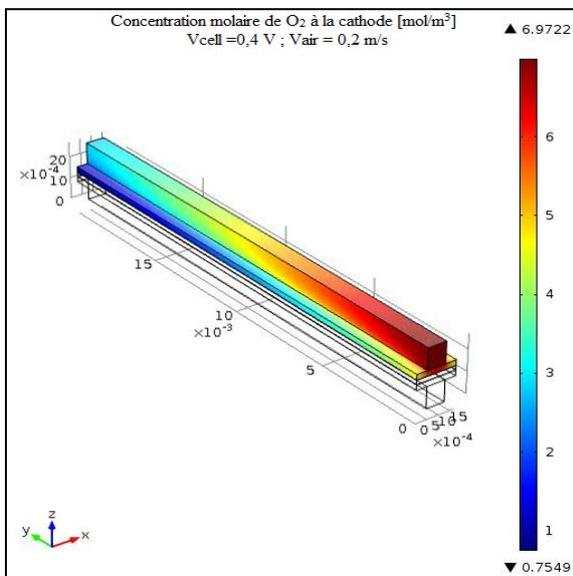


Figure V.21 : Concentration molaire de l'oxygène à la cathode à V_{air} = 0,2 m/s

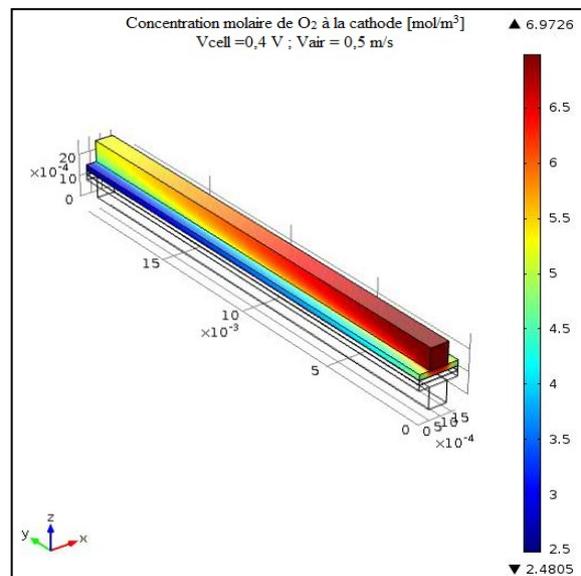


Figure V.22 : Concentration molaire de l'oxygène à la cathode à V_{air} = 0,5 m/s

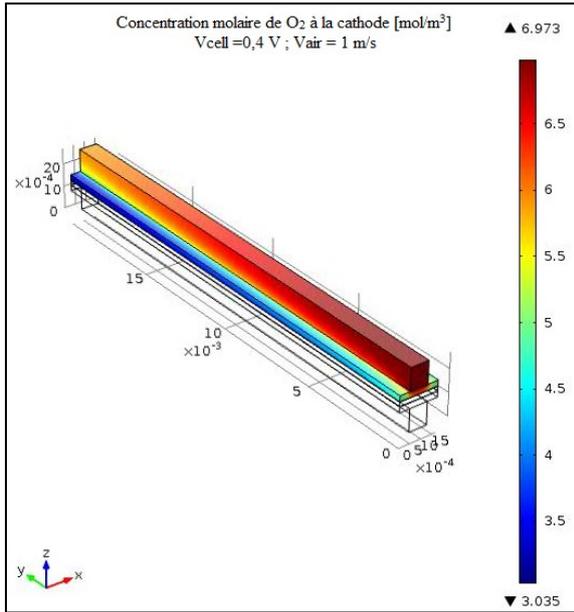


Figure V.23 : Concentration molaire de l'oxygène à la cathode à $V_{air} = 1$ m/s

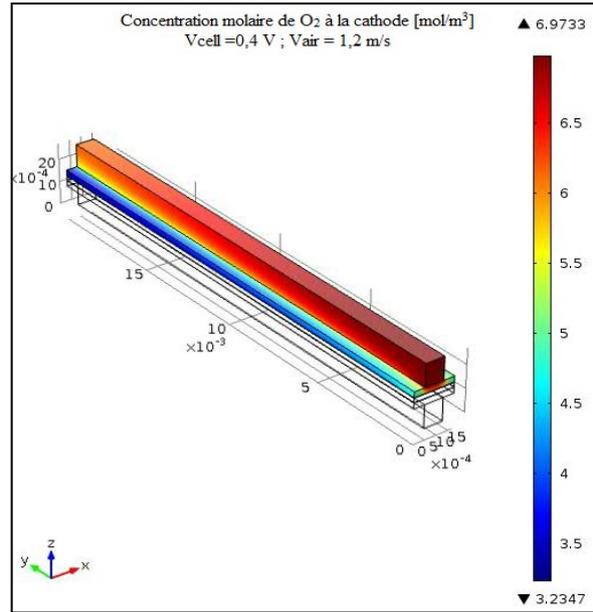


Figure V.24 : Concentration molaire de l'oxygène à la cathode à $V_{air} = 1,2$ m/s

On observe à partir des Figures V.21, V.22, V.23 et V.24 que la concentration molaire de l'oxygène à l'interface de la cathode devient plus riche avec une vitesse plus élevée.

En outre, l'évolution de la concentration molaire de l'eau à la cathode, associée à la concentration molaire à l'interface GDL/ canal de flux, est présentée dans les figures V.25 –a) et -b), V.26 –a) et -b), V.27 –a) et -b) et V.28 –a) et -b) :

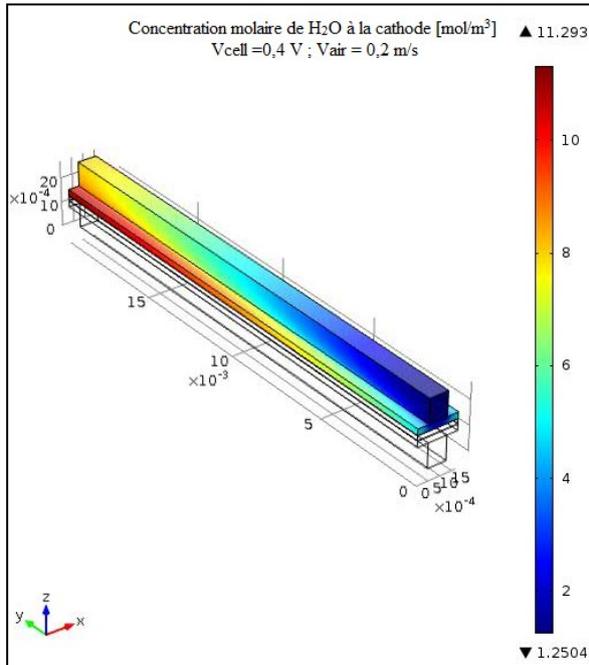


Figure V.25 –a) : Concentration molaire de l'eau à la cathode à $V_{air} = 0,2$ m/s

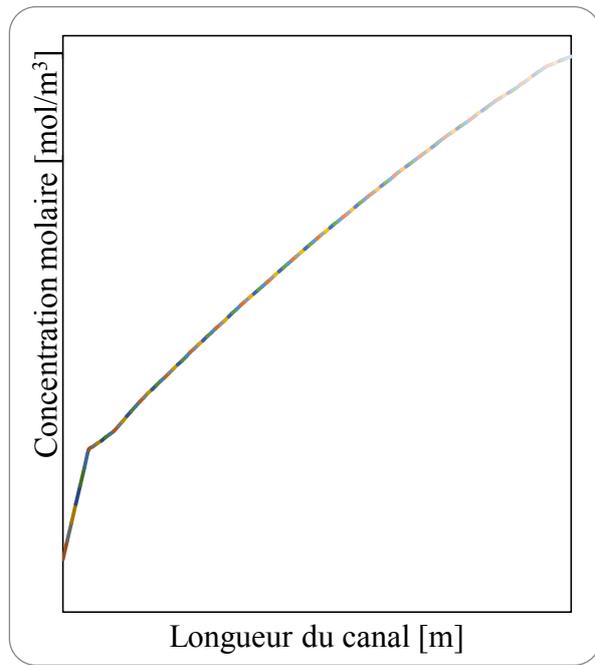


Figure V.25 –b) : Concentration molaire de l'eau à l'interface GDL/Canal de flux à $V_{air} = 0,2$ m/s

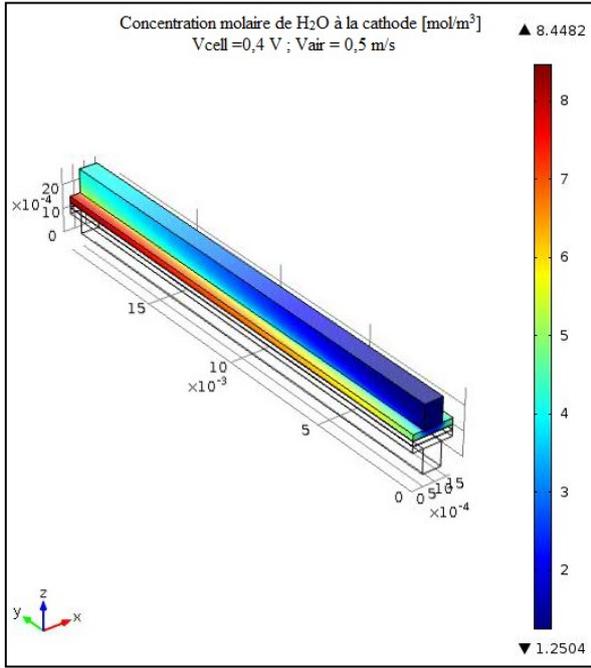


Figure V.26 –a) : Concentration molaire de l'eau à la cathode à Vair = 0,5 m/s

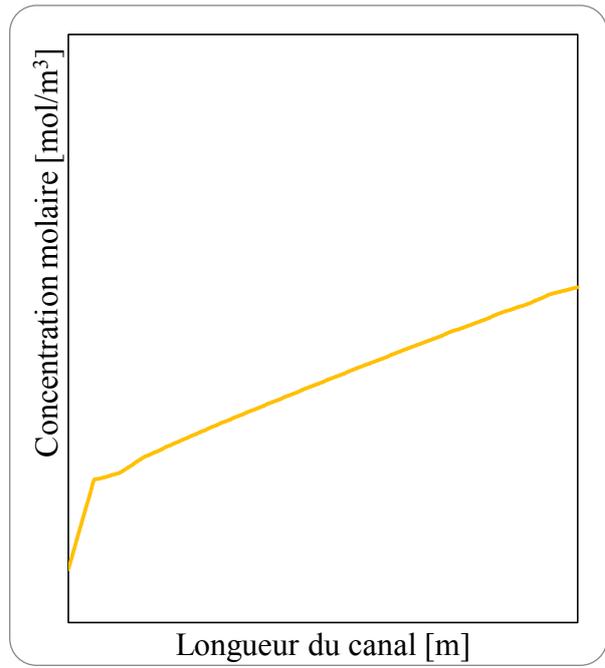


Figure V.26 –b) : Concentration molaire de l'eau à l'interface GDL/Canal de flux à la cathode à Vair = 0,5 m/s

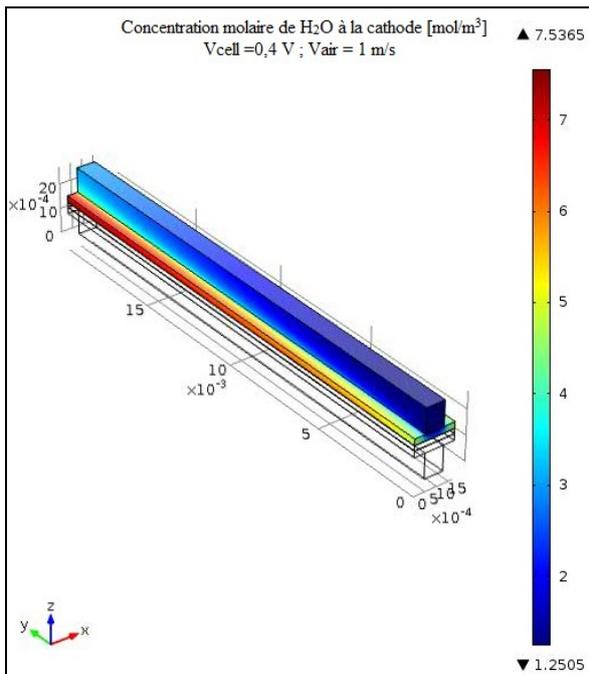


Figure V.27 –a) : Concentration molaire de l'eau à la cathode à Vair = 1 m/s

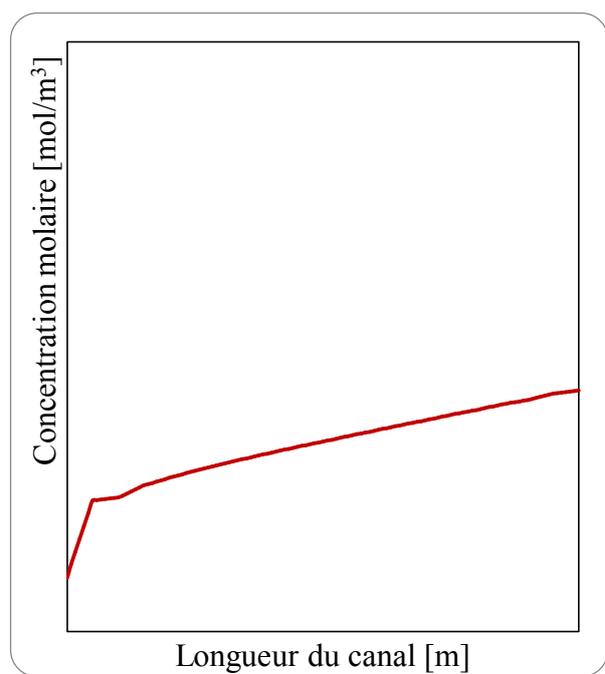


Figure V.27 –b) : Concentration molaire de l'eau à l'interface GDL/Canal de flux à la cathode à Vair = 1 m/s

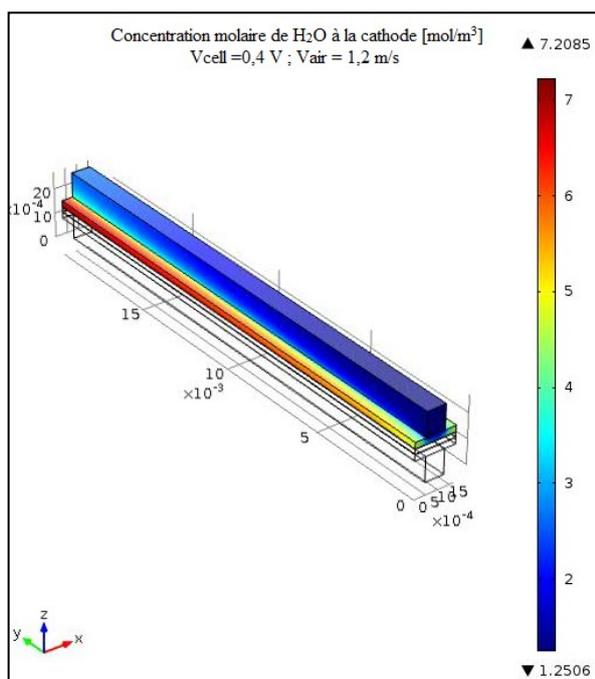


Figure V.28 –a) : Concentration molaire de l'eau à la cathode à $V_{air} = 1,2$ m/s

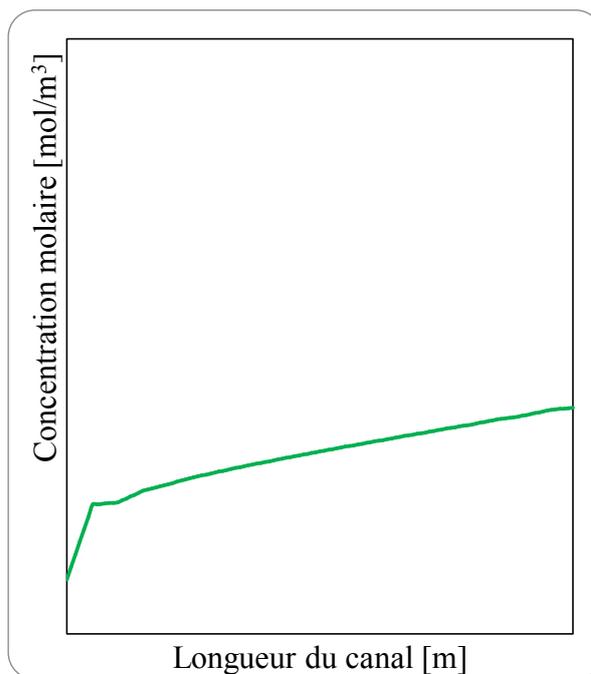


Figure V.28 –b) : Concentration molaire de l'eau à l'interface GDL/Canal de flux à la cathode à $V_{air} = 1,2$ m/s

A l'interface de la couche de réaction (électrode) / GDL :

On remarque sur les figures ci-dessus en 3D, et dont la nomenclature commence par « a », que la présence de l'eau dans cette zone devient plus intense (couleur rouge située dans la GDL) lorsqu'on augmente la vitesse d'écoulement de l'air à la cathode.

A l'interface GDL/Canal de flux :

On remarque sur les figures ci-dessus, et dont les graphiques de la nomenclature commence par « b », que la concentration molaire de l'eau diminue le long du canal en fonction de l'augmentation de la vitesse d'écoulement d'air à la cathode.

En effet, la vitesse d'écoulement du débit d'air relativement élevée par rapport à la vitesse de sortie de l'eau produite à la cathode (au moins trois fois plus que la vitesse d'une gouttelette et qui est d'environ 190 mm.s^{-1} , [184]), pourra engendrer la condamnation des molécules de cette eau produite dans les GDL (phénomène d'engorgement), et pourra causer par conséquent un arrêt dans le fonctionnement de la pile.

Une première comparaison visuelle, des résultats présentés dans les figures de V.25 – a) à V.28 –a), montre une valeur optimale au voisinage de $0,5 \text{ m.s}^{-1}$ (500 mm.s^{-1}). Ceci correspond à la figure V.26 - a). Cette vitesse d'écoulement d'air contribue à éviter l'engorgement et à faciliter le drainage de la pile. Les valeurs du débit d'air dans le canal de flux et de la section de ce canal sont respectivement ($1,26 \text{ l.h}^{-1}$ et $0,70 \text{ mm}^2$).

3.2. Validation des résultats

Dans le travail expérimental mené par Jérôme Dillet au Laboratoire LEMTA de Nancy en France [184], il a pu trouver qu'une valeur de (550 mm.s^{-1}) pour la vitesse de l'air avec un débit imposé de ($1,5 \text{ l.h}^{-1}$) pour une section de (0.75 mm^2) pourra assurer un bon drainage des gouttelettes d'eau produites. Il a utilisé dans son prototype de pile transparente et segmenté, utilisée pour visualiser simultanément l'engorgement et le drainage de gouttes d'eau coté cathode par le biais d'une caméra rapide et en mesurer les effets sur la densité de courant locale.

L'auteur a trouvé qu'à faible débit d'air, un bouchon se forme dans un intervalle de temps allant de (1 à 5 minutes) puis est évacué par le jet d'air en un temps égal à (1,5 s) , et à un débit plus élevé, l'évacuation de l'eau se fait sous forme de gouttelettes inhomogènes.

En comparant nos résultats théoriques basés sur la visualisation du phénomène de transfert de masse dans les GDE (à l'aide de l'outil Comsol), avec les expériences menées par Dillet [184], on constate qu'il n'y a pas une grande différence et que les ordres de grandeurs sont respectés pour le débit et la vitesse de l'air dans les canaux de flux pour garantir un bon drainage de la pile.

Conclusion

Le drainage d'une pile à combustible consiste à extraire l'eau produite à la cathode par le biais du flux d'air introduit initialement pour alimenter la pile en oxygène. Le taux d'humidité et la vitesse d'écoulement de l'air jouent un rôle important pour un bon drainage.

Les résultats théoriques réalisés par simulation numérique sous Comsol ont permis de visualiser le phénomène d'engorgement (observé sous forme de concentration en eau) dans une section de la pile PEM grâce à une variation dans la valeur de la vitesse d'écoulement de l'air dans le canal de flux. Un écoulement d'air à vitesse élevée pourra bloquer les gouttelettes d'eau situées dans les GDL du côté de la cathode.

Une valeur optimale de l'ordre de 500 mm.s^{-1} pour la vitesse d'écoulement d'air, validé par les résultats d'une autre étude expérimentale, semble tout à fait satisfaisante pour un bon drainage de la pile étudiée dans notre cas.

En plus, les résultats de la visualisation 3D du phénomène de transfert de masse a montré que les performances électriques de la cellule évoluent alors avec la distance parcourue par les gaz dans les canaux d'alimentation.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les Piles à membrane échangeuse de proton PEMFC ou pile PEM font actuellement l'objet de nombreuses études de R&D pour des applications énergétiques variées (transports, cogénération, portables). Une part importante de ces études est consacrée à la modélisation des phénomènes de transferts physico-chimiques intervenant dans les cœurs des piles PEM afin d'améliorer la conception et les performances électriques de ces dernières.

Les courbes de polarisation simulées avec une variation des conditions opératoires présentent la forte influence de la température et de la pression sur les performances de la pile.

Le fonctionnement d'une pile PEM à des températures et des pressions élevées peut garantir des performances plus intéressantes. En effet, plus la température est élevée, plus les débits d'humidification des gaz sont importants : il devient essentiel de pouvoir encore les contrôler avec précision. La pression a un effet positif et un effet négatif (consommation du compresseur) sur la tension de fonctionnement. Il faudra encore tenir compte que l'élévation de la pression pourra engendrer la détérioration de la membrane.

L'étude des transferts thermiques dans la zone choisie a permis de mettre en évidence un échauffement du cœur de la pile (à la cathode). Une différence de température (d'environ 1,5 °C) dans une zone située entre deux cathodes a été évaluée.

Un lien entre les performances électriques de la cellule et l'intensité des sources de chaleur dans le cœur de la pile a été constaté. Les échanges thermiques sont favorisés au niveau de la plaque bipolaire se traduisant par la création du point froid du système. Cette description a permis d'explorer les éventuels risques de saturation dans les diffuseurs.

La chaleur produite est évacuée par la circulation de l'air entre les plaques bipolaires, elle peut, par une technique différentes, être évacuée par le biais du flux des gaz d'alimentation et de l'eau de refroidissement dans la plaque bipolaire. Il serait alors intéressant de pouvoir évaluer l'échauffement des gaz et de l'eau de refroidissement entre l'entrée et la sortie de la plaque bipolaire, afin de pouvoir décrire les variations de température dans le plan de la cellule. La connaissance de la distribution du champ de température dans l'ensemble de la cellule est ainsi primordiale pour déterminer les conditions de saturation. La consommation des réactifs et l'évacuation de l'eau produite sont à l'origine de surtensions de concentrations qui peuvent devenir importantes.

Dans ce travail de thèse, une simulation des phénomènes de transferts couplés dans le cœur des piles de type PEM (Proton Exchange Membrane) a été développée à partir notamment des équations de Stefan-Maxwell, de Butler-Volmer et de la diffusion de l'eau. Elle prend en compte le transport de matière dans l'ensemble de la cellule, le transfert de charges au niveau des électrodes et les variations de concentration en gaz réactifs dans les canaux d'alimentation.

Les résultats théoriques de simulation de ce type de pile ont été confrontés aux résultats expérimentaux trouvés dans la littérature. Cette comparaison semble très satisfaisante du point de vue ordre de grandeurs des résultats. Ceci a été fait dans l'intérêt d'orienter les recherches vers l'optimisation des performances électriques des piles PEM.

Une telle simulation facilite aussi la compréhension fine des phénomènes de transferts, la recherche des paramètres de sensibilité prépondérants, la prévision et l'amélioration des performances électriques.

Par une analyse pertinente, l'influence de la vitesse d'écoulement de l'air dans les canaux de flux cathodique a été explorée. Grâce à cette étude d'optimisation nous avons pu montrer la forte influence du transport de l'eau dans les GDE sur les performances de la pile.

En plus, les résultats de la visualisation 3D du phénomène de transfert de masse ont montré que les performances électriques de la cellule évoluent avec la distance parcourue par les gaz dans les canaux d'alimentation. Le drainage d'une pile à combustible consiste à extraire l'eau produite à la cathode par le biais du flux d'air introduit initialement pour alimenter la pile en oxygène. Le taux d'humidité et la vitesse d'écoulement de l'air jouent un rôle important pour un bon drainage.

Les diverses constatations théoriques, que nous avons pu faire, permettent de proposer quelques recommandations techniques et technologiques pour l'optimisation énergétique du cœur d'une pile PEM.

Enfin, toujours dans le cadre de l'amélioration des performances des piles PEM, une future étape complémentaire à ce travail va être le contrôle et la gestion du système global.

Références

bibliographiques

Introduction générale

- [1] U.S. Energy Information Administration, How much energy is consumed in the world by each sector?
URL : <http://www.eia.gov/tools/faqs/faq.cfm?id=447&t=3>
- [2] Les émissions de gaz à effet de serre, Rapport EDF.
URL : <http://jeunes.edf.com/article/les-emissions-de-gaz-a-effet-de-serre-dans-le-monde.131>
- [3] OBSERV'ER, « 6e Bilan. Etat des Energies Renouvelables en Europe », Rapport technique, EurObserv'ER, 2006.
- [4] Séverine BOUSQUET, Etude d'un système autonome de production d'énergie couplant un champ photovoltaïque, un électrolyseur et une pile à combustible : Réalisation d'un Banc d'essai et modélisation. Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 15 décembre 2003.
URL : http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/50/00/25/PDF/these_SBusquet.pdf
- [5] CDER, Bulletin des énergies renouvelables, pp 22- 23, N°8, Décembre 2005.
URL : http://www.cder.dz/vlib/bulletin/pdf/bulletin_008_14.pdf
- [6] Rémi SAISSET, Contribution à l'étude systémique de dispositifs énergétiques à composants électrochimiques. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2 Avril 2004.

Chapitre I : L'hydrogène et les Piles à Combustibles

- [7] Reginald H.Garrett, Charles M. Grisham, B. Lubochinsky, Biochimie, De Boeck university, 2000, 1292 p. (ISBN2744500208)
- [8] Institut Français du Pétrole (IFP), L'hydrogène:vecteur énergétique du future?, 2004.
- [9] <http://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/hydrogene-energie>
- [10] http://www.cea.fr/jeunes/themes/les_nouvelles_energies/lhydrogene/distributionetstockagede_1_hydrogene.
- [11] <http://www.connaissancedesenergies.org/l-hydrogene-est-plus-dangereux-que-les-carburants-traditionnels>.
- [12] Fabien Auprêtre, l'hydrogène comme vecteur énergétique, Compagne Européenne des Technologies de l'Hydrogène.URL : <http://ipnweb.in2p3.fr/~ed421/ED421/hydrogene.pdf>
- [13] Dinh An NGUYEN, Modélisation dynamique du cœur de pile a combustible de type PEM, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 09 Juillet 2010.
URL : http://docnum.univ-lorraine.fr/public/INPL/2010_NGUYEN_D_A.pdf
- [14] Blunier B., Miraoui A., Piles à Combustible : Principes , modélisation, applications avec exercices et problèmes corrigés, 2007, ellipses editions Technosup GénieEnergétique, 1st ed., Paris.
- [15] Barbir F., PEM Fuel Cells: Theory and Practice, 2005, Elsevier Academic Press, 1st ed., Oxford, UK.
- [16] Spiegel C., Designing and building fuel cells, 2007, Mc Graw Hill, 1st ed., New York, USA.
- [17] Horizon Fuel Cell, Horizon Renewable Energy Science Education Manual V1, internal document.
- [18] Boudellal M., La pile à combustible : Structure. Fonctionnement. Application, 2007, Dunod, 1st ed., Paris, France.
- [19] Sylvain CHUPIN, Comportement Local et performances électriques d'une pile à combustible à membrane : vers un outil de diagnostic. Thèse de doctorat. Université du Québec à Trois – Rivières. 11 Décembre 2009.

- URL: http://docnum.univ-lorraine.fr/public/INPL/2009_CHUPIN_S.pdf
- [20] Thibaut COLINART, Gestion de l'eau et performances électriques d'une pile à combustible : des pores de la membrane à la cellule. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine. 29 Septembre 2008.
URL: http://docnum.univ-lorraine.fr/public/INPL/2008_COLINART_T.pdf
- [21] Doyle M, Rajendran G, Perfluorinated Membranes, in Vielstich W, Lamm A, Gastegier H A (editors), Handbook of Fuel Cells, Fundamentals, Technology and Application, Vol. 3 Fuel Cell technology and Application (John Wiley & Sons, New York, 2003) pp. 351 – 395.
- [22] J.A. Elliot, S. Hanna, A.M.S. Elliot, G.E. Cooley, The swelling behaviour of perfluorinated ionomer membranes in ethanol/water mixtures, *Polymer*, 42 (5), 2001, pp 2251-2253.
- [23] C. Valleres, D. Winkelmann, D. Roizard, E. Favre, P. Scharfer, M. Kind, On Schröder's Paradox, *Journal of Membrane Science*, 278 (1-2), 2006, pp 357-364
- [24] T.D. Gierke, G.E. Munn, F.C. Wilson, The morphology in Nafion perfluorinated membrane products, as determined by Wide- and Small-Angle X-ray studies, *Journal of Polymer Science*, 19 (11), 1981, pp 1687-1704
- [25] W.Y. Hsu, T.D. Gierke, Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes, *Journal of Membrane Science*, 13, 1983, pp 307-326.
- [26] Larminie JE., Dicks A., *Fuel Cell Systems Explained*, 2003, John Wiley & Sons, 2nd ed., Chichester, England.
- [27] Balkin A R, *Modeling a 500 W Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*, University of Technology, Sydney; 2002.
- [28] Mikkola M, *Studies on Limiting Factors of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Cathode Performance*, Helsinki University of Technology, Thèse de doctorat, 2007.
URL: <http://lib.tkk.fi/Diss/2007/isbn9789512285907/isbn9789512285907.pdf>
- [29] Mikkola M, *Experimental Studies on Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Stacks*, Helsinki University of Technology, Mémoire de Master, 2001.
URL: <http://www.hut.fi/Units/AES:Studies/dis/mikkola.pdf>
- [30] Appleby A., Foulkes F., "Fuel Cell Handbook", Van Nostrand Reinhold, New York, New York, USA (1989), 762 pages, ISBN 00-442-3126-6
- [31] Julien RAMOUSSE, Transferts couplés Masse – Charge – Chaleur dans une cellule de pile à combustible à membrane polymère. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine. 26 Novembre 2005.
URL: http://pegase.scd.inpl-nancy.fr/theses/2005_RAMOUSSE_J.pdf

Chapitre II : les phénomènes de transfert de charge

- [32] Hirschenhofer JH, Stauffer DB, Engleman RR. *Fuel Cells: A Handbook*, (Revision 3), (US Department of Energy, Morgantown Energy Technology Center, DOE/METC-94/1006, January 1994).
- [33] O'Hayre Ryan, Suk-Won Cha, Withney Colella, Fritz B Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*, 2nd ed. 2009. Wiley & Sons. New York. USA.
- [34] Peraza C, Diaz JG, Villanueva C. Modeling and Simulation of PEM Fuel Cell with Bond Graph and 20sim. *IEEE Xplore*; 2008. 978-1-4244-2079-7/08.
- [35] Rémi Saisset, Guillaume Fontes, Christophe Turpin, Stéphan Astier. Bond Graph model of a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*. Vol 156; 2006:100 – 107.

- [36] Gasteiger, H A, W Gu, R Makharia, M F Matthias, Catalyst Utilization and Mass Transfer Limitations in the Polymer Electrolyte Fuel Cells, Tutorial (Electrochemical Society Meeting, Orlando, FL, 2003).
- [37] Laurencelle F, Chahine R, Hamelin J et al. Characterization of a Ballard MK5-E proton exchange membrane fuel cell stack, Fuel Cells, n°1, P.66-71, 2001.
- [38] Kim J., Lee S, Srinivasan S. and Chamberlin C.E. 1995, 'Modelling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance with an Empirical Equation', Journal of the Electrochemical Society, Vol 142, pp.2670-2674.
- [39] Thirumalai D. and White R.E. 1997, 'Mathematical Modelling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stacks', Journal of the Electrochemical Society, Vol 144, pp.1717-1723.
- [40] T V Nguyen, R E White. A Water and Thermal Management Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. Journal of Electrochemical Society. Vol. 140 (8), 1993.
- [41] Berger C.1968, Handbook of Fuel Cell Technology, Prentice Hall, New York.
- [42] Amphlett J.C., Baumert R.M., Mann R.F., Peppley B.A. and Roberge P.R. 1995, 'Performance Modeling of the BallardMark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell I. Mechanistic Model Development', Journal of the Electrochemical Society, Vol 142, pp.1-8.
- [43] Amphlett J.C., Baumert R.M., Mann R.F., Peppley B.A. and Roberge P.R. 1995, 'Performance Modeling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell II. Empirical Model Development', Journal of the Electrochemical Society, Vol142, pp.9-15.
- [44] Mann R.F., Amphlett J.C., Hooper M.A.I, Heidi M.J., Peppley B.A. and Roberge P.R. 2000, 'Development and application of a generalised steady state electrochemical model for a PEM fuel cell' Journal of Power Sources 86 (2000) pp.173-180.
- [45] Murgia G., Pisani L. Valentini M.and D'Aguanno B.2002, 'Electrochemistry and Mass Transport in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells – I. Model', Journal of the Electrochemical Society, Vol149, pp.A31-A38.
- [46] D M Bernardi, M W Verbrugge, A mathematical model of the solid polymer electrolyte fuel cell, Journal of the Electrochemical Society, 139 (9), 1992, pp 2477-2491.
- [47] Eikerling M., KharkatsY.I., Kornyshev A.A. and Volkovich Y.M.1998, 'Phenomenological Theory of Electro-osmotic Effect and Water Management in Polymer Electrolyte Proton Conducting Membranes', Journal of the Electrochemical Society, Vol145, pp.2684-2699.
- [48] Eriksen J., Aaberg R.J., Ulleberg Ø and Ingebretsen F. 2001, 'System Analysis of a PEMFC Based Stand Alone Power System', 1st European PEFC Forum, Switzerland.
- [49] Pisani L., Murgia G., Valentini M.and D'Aguanno B.2002, 'A new semi-empirical approach to performance curves of polymer electrolyte fuel cells', Journal of Power Sources Vol108, pp.192-203.
- [50] Vandersteen, J.D.J., Kenney, B. Pharoah, J.G and Karan, K. « Mathematical Modelling of the Transport Phenomena and the Chemical/Electrochemical Reactions in Solid Oxide Fuel Cells: A review. », Canadian Hydrogen and Fuel Cells Conference, September 2004.

Chapitre III : les phénomènes de transfert de masse

- [51] Li, Xianguo. Principles of Fuel Cells.2006. New York: Taylor & Francis Group.
- [52] André Lallemand. Energétique, Phénomènes de Transfert, 2012.Ellipses, Technosup.
- [53] Galip H Guvelioglu, Harvey G Stenger, Computational Fluid Dynamics Modeling of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells.Journal of Power Sources 147 (2005) 95 – 106.

- [54] T E Springer, T A Zawodzinski, S Gottesfeld, Polymer electrolyte fuel cell model, *Journal of the Electrochemical Society*, 138 (8), 1991, pp 2334-2342.
- [55] D M Bernardi, M W Verbrugge, Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte, *AIChE Journal*, 37 (8), 1991, pp 1151-1163.
- [56] T F Fuller, J Newman, Water and thermal management in solid polymer electrolyte fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society*, 140 (5), 1993, pp 1218-1225.
- [57] V. Gurau, H Liu, S Kakaç, Two – Dimensional Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *AIChE Journal*, 44(11), 1998.
- [58] P Costamagna, Transport phenomena in polymeric membrane fuel cells, *Chemical Engineering Science*, 56 (2), 2001, pp 323-332.
- [59] N Djilali, D Lu. Influence of Heat Transfer on Gas and Water Transport in Fuel Cells. *International Journal of Thermal Sciences*. 41:29 – 40, 2002.
- [60] R B Bird, W E Stewart, E N Lightfoot. *Transport Phenomena*, 2nd ed, New York, John Wiley & Sons, 2002.
- [61] C F Curtis, R B Bird, Multicomponent diffusion, *industrial & Engineering Chemistry Research*, 38 (1999), pp 2515 – 2522.
- [62] R Neal Amundson, Tsorng-Whay pan, Vern I Paulsen, Diffusing with Stefan – Maxwell, *AIChE Journal*, April 2003, Vol. 49, No. 4, pp.813 – 830.
- [63] D M Bernardi, M W Verbrugge, A mathematical model of the solid polymer electrolyte fuel cell, *Journal of the Electrochemical Society*, 139 (9), 1992, pp 2477-2491.
- [64] H P Amaral Souto, Diffusion – Dispersion en milieu poreux : Etude Numérique de Tenseur de Dispersion pour Quelques Arrangements Périodiques Bidimensionnels Ordonnés et Désordonnés, Thèse de Doctorat, LEMTA – INPL, 2003.
- [65] S Mazumder, J V Cole, Rigorous 3-D Mathematical Modeling of PEM Fuel Cells, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol 150, No. 11, 2003, pp A1503 – A1509.
- [66] C W Monroe, J Newman, Onsager Reciprocal Relations for Maxwell – Stefan diffusion, *American Chemical Society*, Vol. 45 (2006) 5361 – 5367.
- [67] M. Wöhr, *Instationäres, thermodynamisches Verhalten der Polymermembrane-Brennstoffzelle*. Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, Nr. 630. VDI-verlag, Dusseldorf, 2000. ISBN: 3-18-363003-6.
- [68] Chun-Ying Hsu, Fang-Bor Weng, Ay Su, Chao-Yang Wang, Irfan Saif Hussaini, Teng-Lang Feng. Transient Phenomenon of step switching for current or voltage in PEMFC, *Renewable Energy* 34 (2009) 1979 – 1985.
- [69] M F Serican, S Yesilyurt. Transient Analysis of Proton Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFC) at Start-Up and Failure. *Fuel Cells* 07, 2007, No. 2, 118-127.
- [62] P. J. Reucroft, D. Rivin, and N. S. Schneider. Thermodynamics of nafion – vapor interactions. i. water vapor. *Polymer*, 43:5157 – 5161, 2002.4.
- [70] T A Zawodzinski, C Derouin, S Radzinski, R J Sherman, V T Smith, T E Springer, S Gottesfeld. Water uptake by and transport through Nafion 117 membranes, *Journal of Electrochemical Society*, 140 (1993):1041-1047.
- [71] S Gottesfeld, T A Zawodzinski. *Polymer Electrolyte Fuel Cells*. In: R Alkire, H Gerisher, D Kolb, C Tobias. (Eds.), *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Vol. 5. Wiley VCH, Weinheim, German.

- [72] J T Hinatsu, M Mizuhata and H Takenaka. Water Uptake of Perfluorosulfonic acid membranes from liquid water and water vapour. *Journal of the Electrochemical Society*. 141 (1994), pp. 1493 – 1498.
- [73] J A Bard, L R Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed, John Wiley & Sons, Inc, ISBN 0-471-04372-9.
- [74] T Berning, DM Lu, N Djilali, Three Dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, 106, 2002 :284-294.
- [75] Yun Wang, Chao-Yang Wang, Dynamics of polymer electrolyte fuel cells undergoing load changes, *Electrochimica Acta* 51, 2006, 3924-3933.
- [76] F Gloaguen, P Convert, S Gamburgzev, O A velev, S Srinivasan, An evaluation of the macro-homogenous and agglomerate model for oxygen reduction in PEMFCs, *Electrochimica*, Vol. 43(24), 1998 :3767-3772.
- [77] N P Siegel, M W Ellis, D J Nelson, M R von Spakovsky, Single domain PEMFC model based on agglomerate catalyst geometry, *Journal of Power Sources*, 115, 2003 :81-89.
- [78] Nader Mahinpey, Arulkumar Jagannathan, Raphael Idem, The effect of Mass transfer parameters on the modeling of PEM fuel cel, 1-4244-0218-2/06 © 2006 IEEE.
- [79] Zhongying Shi, Xia Wang, Zhuqian Zhang, Comparison of Two-Dimensional PEM Fuel Cell Modeling using COMSOL Multiphysics, *Proceeding of the COMSOL Users Conference 2006 Boston*.
- [80] Christoph Ziegler, Modeling and simulation of the dynamic behavior of portable proton exchange membrane fuel cells, *Thèse de Doctorat, Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme Freiburg im Breisgau*.
- [81] P. Choi and R. Datta. Sorption in proton-exchange membranes - an explanation of schroeder's paradox. *Journal of Electrochemical Society*, 150(12):E601- E607, 2003.
- [82] T E Springer, M S Wilson, and S Gottesfeld. Modeling and experimental diagnostics in polymer electrolyte fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*140 (12):3513-3526, 1993.
- [83] T V Nguyen, R E White. A Water and Thermal Management Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of Electrochemical Society*. Vol. 140 (8), 1993.
- [84] K D Kreuer, S J Paddison, E Spohr, M Schuster, Transport in proton conductors for Fuel cell Applications: Simulation, Elementary Reactions and Phenomenology, *Chemical Review*, 104 (10), 2004, pp 4637-4678.
- [85] R Paul, S J Paddison, The phenomena of dielectric saturation in the water domains of polymer electrolyte membranes, *Solid State Ionics*, 168 (3-4), 2004, pp 245–248.
- [86] X D Din, E E Michaelides, Transport processes of water and protons through micropores, *AIChE Journal*, 44 (1), 1998, pp 35-47.
- [87] S J Paddison, The modeling of molecular structure and ion transport in sulfonic acid based ionomer membranes, *Journal of New Material for Materials for Electrochemical Systems*, 4 (4), 2001, pp197-207.
- [88] M Eikerling, S J Paddison, T A Zawodzinski, Molecular Orbital Calculations of Proton Dissociation and Hydration of Various Acidic Moieties for Fuel Cell Polymers, *Journal of New Material for Materials for Electrochemical Systems*, 5 (), 2002, pp15-25.
- [89] S J Paddison, Proton conduction mechanisms at low degrees of hydration in sulfonic acid based polymer electrolyte membranes, *Annual Review of Materials Research*, 33, 2003, pp 289-319.
- [90] J A Elliott, S J Paddison, Modeling of morphology and proton transport in PFSA membranes, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9 (21), 2007, pp 2602-2618.

- [91] T Li, A Wlaschin, P B Balbuena, Theoretical studies of proton transfer in water and model polymer electrolyte systems, *Industrial Engineering Chemical Research*, 40 (22), 2001, pp 4789-4800.
- [92] J T Wescott, Y Qi, L Subramanian, T W Capehart, Mesoscale simulation of morphology in hydrated perfluorosulfonic acid membranes, *The Journal of Chemical Physics*, 124 (13), 2006, pp 1-14 (134702).
- [93] D Brandell, J Karo, A Liivat, J O Thomas, Molecular dynamics studies of the Nafion, Dow and Aciplex fuel cell polymer membrane systems, *Journal of Molecular Modeling*, 13 (10), 2007, pp 1039-1046.
- [94] S Cui, J Liu, M E Selvan, D J Keffer, B J Edwards, W V Steele, A Molecular Dynamics Study of a Nafion Polyelectrolyte Membrane and the Aqueous Phase Structure for Proton Transport, *Journal of Physical Chemistry B*, 111 (9), 2007, pp 2208-2218.
- [95] E Spohr, P Commer, A A Kornyshev, Enhancing proton mobility in polymer electrolyte membranes: lessons from molecular dynamics simulations, *Journal of Physical Chemistry B*, 106 (41), 2002, pp 10560-10569.
- [96] P Commer, A G Cherstvy, E Spohr, A A Kornyshev, The effect of water content on proton transport in polymer electrolyte membranes, *Fuel Cells*, 2 (3-4), 2002, pp 127-136.
- [97] D Seeliger, C Hartnig, E Spohr, Aqueous pore structure and proton dynamics in solvated Nafion membranes, *Electrochimica Acta*, 50 (21), 2005, pp 4234-4240.
- [98] S Dokmaïrijan, E Spohr, M D simulations of proton transport along a model Nafion surface decorated with sulfonate groups, *Journal of Molecular Liquids*, 129 (1-2), 2006, pp 92-100.
- [99] J Gross, J F Osterle, Membrane transport characteristics of ultrafine capillaries, *Journal of Chemical Physics*, 49 (1), 1968, pp 228-234.
- [100] S Koter, The equivalent pore radius of charged membranes from electroosmotic flow, *Journal of Membrane Science*, 166 (1), 2000, pp 127-135.
- [101] S Koter, Transport of simple electrolyte solutions through ion-exchange membranes the capillary model, *Journal of Membrane Science*, 206 (1-2), 2002, pp 201-215.
- [102] E H Cwirko, R G Carbonell, Ionic equilibria in ion-exchange membranes: a comparison of pore model predictions with experimental results, *Journal of Membrane Science*, 67 (2-3), 1992, pp 211-226.
- [103] E H Cwirko, R G Carbonell, Interpretation of transport coefficients in Nafion using a parallel pore model, *Journal of Membrane Science*, 67 (2-3), 1992, pp 227-247.
- [104] A G Guzmangarcia, P N Pintauro, M W Verbrugge, R F Hill, Development of a space charge transport model for ion-exchange membranes, *AIChE Journal*, 36 (7), 1990, pp 1061-1074.
- [105] J R Bontha, P N Pintauro, Water orientation and ion solvation effects during multicomponentsalt partitioning in a Nafion cation exchange membrane, *Chemical Engineering Science*, 49 (23), 1994, pp 3835-3851.
- [106] R Tandon, P N Pintauro, Divalent/monovalent cation uptake selectivity in a Nafion cation exchange membrane: Experimental and modeling studies, *Journal of Membrane Science*, 136 (1-2), 1997, pp 207-219.
- [107] Y Yang, P N Pintauro, Multicomponent space-charge transport model for ion-exchange membranes, *AIChE Journal*, 46 (6), 2000, pp 1177-1190.
- [108] Y Yang, P N Pintauro, Multicomponent space-charge transport model for ion-exchange membranes with variable pore properties, *Industrial Engineering Chemical Research*, 43 (12), 2004, pp 2957-2965.
- [109] Y Gur, I Ravina, A Babchin, on the electrical double layer theory. Part II. The Poisson-Boltzmann equation including hydration forces, *Journal of Colloid Interface Science*, 64, 1978, pp 333-341.

- [110] M W Verbrugge, R H Hill, Experimental and theoretical investigation of perfluorosulfonic acid membrane equilibrated with aqueous sulfuric acid solutions, *Journal of Physical Chemistry*, 92 (23), 1988, pp 6778-6783.
- [111] M Eikerling, A A Kornyshev, Proton transfer in a single pore of a polymer electrolyte membrane, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 502 (1-2), 2001, pp 1-14.
- [112] F J Booth, The dielectric constant of water and saturation effect, *Journal of Chemical Physics*, 19, 1951, pp 391-394.
- [113] P Choi, N H Jalani, R Datta, Thermodynamics and Proton Transport in Nafion II. Proton Diffusion Mechanisms and Conductivity, *Journal of the Electrochemical Society*, 152 (3), 2005, pp E123-E130.
- [114] P Choi, N H Jalani, T M Thampan, R Datta, Consideration of thermodynamic, transport, and mechanical properties in the design of polymer electrolyte membrane for higher temperature fuel cell operation, *Journal of Polymer Science – Part B: Polymer Physics*, 44 (16), 2006, pp 2183-2200.
- [115] A Narebska, S Koter, W Kujawski, Ions and water transport across charged nafion membranes. Irreversible thermodynamics approach, *Desalination*, 51 (1), 1984, pp 3-17.
- [116] T D Gierke, W Y Hsu. The cluster-network model of ion clustering in perfluorosulfonated membranes. *Am. Chem.*, page 283, 1982.
- [117] P N Pintauro, M W Verbrugge, The electric potential profile in ion-exchange membrane pores, *Journal of Membrane Science*, 44 (2-3), 1989, pp 197-212.
- [118] T Lemaire. Couplages électro-chimico-hydro-mécaniques dans les milieux argileux. PhD thesis, LEMTA - INPL, 2004.
- [119] D Singh, D M Lu, N Djilali. A two-dimensionnal analysis of mass transport in proton exchange membrane fuel cells. *Int. J. Eng. Sci.*, 37:431-452, 1999.
- [120] A Z Weber, J Newman, Modeling transport in polymer-electrolyte Fuel cells, *Chemical Review*, 104 (10), 2004, pp 4679-4726.
- [121] T Okada, G Xie, M Meeg, Simulation for water management in membranes for polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta*, 43 (14-15), 1998, pp 2141-2155.
- [122] P N Pintauro, D N Bennion, Mass transport of electrolytes in membranes. II: Determination of NaCl equilibrium and transport parameters for Nafion, *Industrial & engineering chemistry fundamentals*, 23 (2), 1984, pp 234-243.
- [123] J S Newman, *Electrochemical Systems*, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, 1991, ISBN 0-13-248922-8.
- [124] G J M Janssen, A Phenomenological Model of Water Transport in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell, *Journal of the Electrochemical Society*, 148 (12), 2001, pp A1313-A1323.
- [125] A Z Weber, J Newman, Transport in polymer electrolyte membranes – II. Mathematical model, *Journal of the Electrochemical Society*, 151 (2), 2004, pp A311-A325.
- [126] J P Meyers, *Simulation and Analysis of the Direct Methanol Fuel Cell*, Ph.D. Dissertation, University of California Berkeley, 1998.
- [127] A Kulikovskiy, Quasi-3D Modeling Of Water Transport in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of the Electrochemical Society*, 150 (11), 2003, pp A1432-A1439.
- [128] F Meier, G Eigenberger, Transport parameters for the modelling of water transport in ionomer membranes for pemfc fuel cells, *Electrochimica Acta*, 49 (11), 2004, pp 1731-1742.

- [129] S Dutta, S Shimpalee, J W Van Zee, Numerical prediction of mass exchange between cathode and anode channels in a PEM fuel cell, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 44 (11), 2001, pp 2029-2042.
- [130] S C Yeo, A Eisenberg, Physical properties and supermolecular structure of perfluorinated ion-containing (Nafion) polymers, *Journal of applied polymer science*, 21 (4), 1977, pp 875-898.
- [131] W Neubrand, *Modelbildung und Simulation von Elektromembranverfahren*, PhD thesis, Technische Universität Stuttgart, 1999.
- [132] T F Fuller, J Newman, Experimental determination of the transport number of water in Nafion 117 membrane, *Journal of the Electrochemical Society*, 139 (5), 1992, pp 1332-1336.
- [133] X Ren, W Henderson, S Gottesfeld, Electro-osmotic drag of water in ionmeric membranes, *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (9), 1997, pp L267-L270.
- [134] X Ren, S Gottesfeld, Electro-osmotic drag of water in poly (perfluorosulfonic acid) membranes, *Journal of the Electrochemical Society*, 148 (1), 2001, pp A87-A93.
- [135] M Ise, K D Kreuer, J Maier, Electroosmotic drag in polymer electrolyte membranes an electrophoretic NMR study, *Solid State Ionics*, 125 (1-4), 1999, pp 213-223.
- [136] S H Ge, B L Yi, A mathematical model for PEMFC in different flow modes, *Journal of Power Sources*, Vol. 124, 2003 :1-11.
- [137] A C West, T F Fuller, Influence of rib spacing in proton-exchange membrane electrodes assemblies, *Journal of applied Electrochemistry*, Vol.26 (6), 1996 : 557-565.
- [138] S Motupally, A J Becker, J W Weidner, Diffusion of water in Nafion 115 membranes, *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 147 (9), 2000 : 3171-3177.
- [139] Xinhuai Ye, Chao-Yang Wang, Measurement of water transport properties through membrane-electrode assemblies, *Journal of the Electrochemical Society*, 154 (7), 2007 : B676-B682.
- [140] T A Zawodzinski, J Davey, J Valerio, S Gottesfeld, The water dependence of electroosmotic drag in proton-conducting polymer electrolytes, *Electrochimica Acta*, 40 (3), 1995, pp 297-302.
- [141] T A Zawodzinski, T E Springer, F Uribe, S Gottesfeld, Characterization of Polymer Electrolytes for Fuel Cell Applications, *Solid state Ionics*, Vol. 60 (1-3), 1993 :199-211.
- [142] F Liu, G Lu, Chao-Yang Wang, Water transport coefficient distribution though the membrane in polymer electrolyte fuel cell, *Journal of Membrane Science* 287, 2007 :126-131.

Chapitre IV : les phénomènes de transfert de chaleur

- [143] Wagner HA, Space – shuttle fuel cell, dans “*Handbook of Fuel Cells, Fundamentals technology and application*, Vol 4, p. 1224 – 1229. Wiley, 2003.
- [144] Rossi C et al, A new generation of MEMS based Microthrusters for Microspacecraft Application. *Proc micro nanotechnology for space applications*. Vol 1. April 1999.
- [145] Hirschenhofer JH et al, *The Fuel Cell Handbook*, 4th ed, 1998. Reading, PA: Parsons Corporation.
- [146] R. Bradean, H. Haas, K. Eggen, C. Richards, T. Vrba, Stack models and designs for improving fuel cell startup from freezing temperatures, *ECS Transactions*, 3(1), p.1159-1168, 2006.
- [147] W.-M. Yan, F. Chen, H.-Y. Wu, C.-Y. Soong, and H.-S. Chu. Analysis of thermal and water management with temperature-dependent diffusion effects in membrane of proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources*, 129:127-137, 2004.
- [148] J S Yi, T V Nguyen, *J Electrochem Soc*. 146 (1999) 38 – 45.

- [149] M Wöhr, K Bolwin, Schnumberger, M Fisher, Neubrand, G Eigenberger, Dynamic Modeling and simulation of a polymer membrane fuel cell including mass transport limitation, *Int J Hydrogen Energy*, 23, 1998: 213 – 218.
- [150] A. Rowe, X. Li, J. Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cells. *Power Sources* 102 (2001) 82 – 96.
- [151] A.Z. Weber, J. Newman, Coupled Thermal and Water Management in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of the Electrochemical Society.*, 153(12), p.A2205-A2214, 2006.
- [152] Y. Wang, C.Y. Wang, A Nonisothermal, Two-Phase Model for Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of the Electrochemical Society.*, 153(6), p.A1193-A1200, 2006.
- [153] Felder, Richard M, Ronald W Rousseau. *Elementary Principles of Chemical processes*. 2nd edition. New York: John Wiley & Sons, 1986.
- [154] Srinivassan Supramaniam, *Fuel Cells from fundamentals to applications*, Springer 2006.
- [155] Chen R, T S Zhao. Mathematical Modeling of a passive feed DMFC with heat transfer effect. *Journal of power sources*. Vol 152, 2005, pp 122 – 130.
- [156] Incropera F, D de Witt D. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, 4th ed. New York: Wiley & Sons, 1996.
- [157] R K Shah. *Heat Exchangers for Fuel Cell Systems*. The 4th International conference on compact heat exchangers and enhancement technology for the process industries, Crete Island, Greece, 2003.
- [158] A Faghri, Z Guo, Challenges and Opportunities of thermal management issues related to fuel cell technology and modeling. *International Journal of heat and mass transfer*, vol 48, pp 3891 – 3920, 2005.
- [159] A Faghri, Z Guo, Integration of heat pipe into fuel cell technology, *heat transfer engineering*, vol 19, pp 232 – 238, 2008.
- [160] M Reicher, *Theoretische Untersuchungen zur kühlleistungssteigerung durch innovative kühlssysteme für brennstoffzellen Elektrofahrzeuge*, Dissertation/ PhD thesis, Universität Stuttgart, 2009.
- [161] J Zhang, Z Xie, J Zhang, Y Tang, C Song, T Navessin, Z Shi, D Song, H Wang, D P Wilkinson, Z S Liu, S Holdcroft, High temperature PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, vol. 160, pp. 872-891, 2006.
- [162] C Song, Y Tang, J L Zhang, J Zhang, H Wang, J Shen, S McDermid, J Li, P Kozak. PEM fuel cell reaction kinetics in the temperature range of 23 – 120°C, *Electrochimica Acta*, vol 52, pp.2552-2561, 2007.
- [163] C Y Wang, *Fundamentals Models for Fuel Cell Engineering*, *Chemical Reviews*, vol 104, pp 4727 – 4766, 2004.
- [164] A Z Weber, J Newman, *Modeling Transport in Polymer Electrolyte Fuel Cells*, *Chemical Reviews*, vol 104, pp 4679 – 4726, 2004.
- [165] A Blykoglou, Review of Proton exchange membrane fuel cell models, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol 30, pp. 1181-1212, 2005.
- [166] C Siegel, Review of computational heat and mass transfer modeling in polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells, *Energy*, vol 33, pp. 1331-1352, 2008.
- [167] Hashmi SMH. *Cooling Strategies for PEM FC Stacks*, PhD Thesis, Universität der Bundeswehr Hamburg, 2010.
- [168] P T Nguyen, T Berning, N Djilali, Computational model of a PEM fuel cell with serpentine gas flow channels, *Journal of Power Sources*, vol 130, pp. 149-157, 2004.

- [169] C M Baca, R Travis, M Bang, Three – dimensional single phase non isothermal CFD model of a PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, vol 178, pp. 269-281, 2008.
- [170] M A R Sadiq Al Baghdadi, A CFD study fo hygro thermal stresses distribution in PEM fuel cell during regular cell operation, *Renewable Energy*, vol 34, pp. 674-682, 2009.
- [171] M J Lampinen, M Fomino, Analysis of Free Energy and Entropy changes for half-cell reactions, *journal of the Electrochemical Society*, vol 140, pp 353-3546, 1993.
- [172] J Ramousse, O Lottin, S Didierjean, D Maillet, Heat sources in proton exchange membrane (PEM) fuel cells, *Journal of Power Sources*, vol 192, pp.435-441, 2009.
- [173] F C Chen, Z Gao, R O Loutfy, M Hecht, Analysis of optimal heat transfer in a PEM fuel cell cooling plate, *Fuel Cells*, vol 3, pp. 181-188, 2003.
- [174] J Choi, Y H Kim, Y Lee, K J Lee, Y Kim, Numerical Analysis on the performance of cooling plates in a PEFC, *Journal of Mechanical Science and Technology*, vol 22, pp. 1417-1425, 2008.
- [175] S H Yu, S Sohn, J H Nam, C J Kim, Numerical study to examine the performance of multi-pass serpentine flow fields for cooling plates in polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources* vol.194, pp 697-703.
- [176] C Xu, T S Zhao, A new flow field design for polymer electrolyte based fuel cells, *Electrochemistry communications*, vol. 9, pp.497-503, 2007.
- [177] T.S. Sorensena and S. Kjelstrup, A Simple Maxwell–Wagner–Butler–Volmer Approach to the Impedance of the Hydrogen Electrode in a Nafion Fuel Cell , *J. Colloid and Interface Science*, 248(2), p.355-375, 2002.
- [178] H. Wu, P. Berg, X. Li, Non-isothermal transient modeling of water transport in PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, 165, p.232-243, 2007.
- [179] S. Kjelstrup, A. Rosjorde, Local Entropy Production, Heat and Water Fluxes Out of a One dimensional Polymer Electrolyte Fuel Cel , , p., 2003.
- [180] S. Rosini. Capteur potentiométrique tout solide pour le dosage de l'hydrogène dans l'air. PhD thesis, LEPMI - INPG, 2003.
- [181] T. Watari, H. Wang, K. Kuwahara, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, Water vapor sorption and diffusion properties of sulfonated polyimide membranes, *Journal of Membrane Science*, 219, p.137-147, 2003.
- [182] D.J. Burnett, A.R. Garcia, F. Thielmann, Measuring moisture sorption and diffusion kinetics on proton exchange membranes using a gravimetric vapor sorption apparatus, *Journal of Power Sources*, 160, p.426-430, 2006.
- [183] P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, 2002.

Chapitre V : Le couplage des phénomènes de transfert

- [184] J. Dillet, O. Lottin, G. Maranzana, S. Didierjean, D. Conteau, C. Bonnet, “Direct observation of the two-phase flow in the air channel of a proton exchange membrane fuel cell and of the effects of a clogging/unclogging sequence on the current density distribution,” *Journal of power sources*, Vol. 195 (9), pp.2795-2799, May 2010.

Résumé

Bien que la pile à combustible PEMFC soit un convertisseur électrochimique fonctionnant selon le principe inverse de l'électrolyse de l'eau, elle est aussi considérée comme l'une des applications les plus courantes de l'hydrogène, l'étude et la compréhension des phénomènes physico – chimique au cœur d'une cellule de la pile est indispensable pour la prédiction de ses performances. Cette thèse fait l'objet d'une contribution à l'étude des différents phénomènes de transfert couplés au cœur d'une cellule d'une pile PEM, (transfert de charge, de masse et de chaleur). Une étude qui concerne l'influence des conditions opératoires, (température, pression et humidité de l'air à la cathode), sur les performances de la pile PEM est menée et les résultats sont présentés. Une visualisation du transfert de masse dans la zone Gas Diffusion Electrodes (GDE), est présentée à l'aide d'un code CFD. Dans le but d'étudier de près le phénomène d'engorgement de la pile et de lui assurer un bon drainage, cette visualisation a été complétée par une étude d'optimisation de la vitesse d'écoulement d'air dans le canal de flux cathodique, les résultats théoriques trouvés ont été comparés avec des résultats expérimentaux des autres travaux récents, et une bonne conformité a été constatée.

Mots clés : Hydrogène, PEMFC, transferts couplés, simulation numérique par CFD.

Abstract

Although the PEM fuel cell is an electrochemical converter operating on the opposite principle of electrolysis of water, it is also considered as one of the most common applications of hydrogen, the study and understanding of physico – chemical phenomenon in the heart of a single cell is essential for predicting performances. This thesis is a contribution to the study of various coupled transport phenomena in the heart of a PEMFC single cell (charge transfer, mass transfer and heat transfer). A study concerning the influence of the operating conditions (temperature, pressure and humidity of the air at the cathode), the performances of the PEM cell are conducted and the results are presented. A visualization of mass transfer in the Gas Diffusion Electrode area (GDE) is presented using a CFD code. In order to describe the phenomenon of clogging of the PEMFC and to ensure a good drainage, this visualization was completed by an optimization study of the airflow velocity in the cathodic flow channel, the theoretical results found were compared with experimental results of other recent studies, and good compliance was found.

Keywords : Hydrogen, PEMFC, coupled transfer, numerical simulation with CFD.

مُلخَص

بالإضافة إلى بساطة مبدأ عمل بطارية الوقود ذات الغشاء البوليميري المُبادل للبروتونات والذي يعتبر عكس مبدأ المحل الكهربائي، فإنها تُعتبر أيضاً من أهم تطبيقات الهيدروجين كوقود. دراسة وفهم الظواهر الفيزيائية والكيميائية التي تحدث في قلب خلية واحدة من هذه البطارية مهم وضروري للتنبؤ بأدائها العام وبمدّة حياتها. تقدّم أيضاً هذه الأطروحة دراسة بشأن تأثير ظروف التشغيل (درجة الحرارة والضغط والرطوبة من الهواء عند الكاثود)، على أداء الخلية ويتم عرض النتائج .

يتم أيضاً برمجة الإستظهار الرقمي ثلاثي الأبعاد لجزء من خلية قصد محاكاة ما يحدث في منطقة تدفق الغازات، وهذا باستخدام نظام المحاكاة. من أجل التحقيق عن قرب في ظاهرة انسداد البطارية وضمان جيد لصرف الماء المتكوّن، تم استكمال هذا الإستظهار الرقمي ثلاثي الأبعاد من خلال دراسة تحليلية أخرى لإيجاد السرعة الأمثل لتدفق الهواء في قناة تدفق الكاثود، وتمت مقارنة هذه النتائج النظرية مع النتائج التجريبية لدراسات أخرى حديثة، وقد سجّل تقارب كبير بين النتائج.

الكلمات المفتاحية: هيدروجين، بطارية الوقود ذات الغشاء البوليميري المُبادل للبروتونات، الانتقال المُركّب، المحاكاة.